



FERRAMENTAS DE MODELAGEM E SIMULAÇÃO PARA ESCALONAMENTOS DE PROCESSOS

Tahyná Barbalho Fontoura

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Orientadores: José Carlos Costa da Silva Pinto
Príamo Albuquerque Melo
Júnior

Rio de Janeiro
Novembro de 2023

FERRAMENTAS DE MODELAGEM E SIMULAÇÃO PARA
ESCALONAMENTOS DE PROCESSOS

Tahyná Barbalho Fontoura

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Orientadores: José Carlos Costa da Silva Pinto
Príamo Albuquerque Melo Júnior

Aprovada por: Prof. José Carlos Costa da Silva Pinto
Prof. Dr. Príamo Albuquerque Melo Júnior
Prof. Dr. Márcio Nele de Souza
Prof. Dr. Ricardo Antonio Francisco Machado
Prof. Dr. Galo Antonio Carrillo Le Roux
Dr. Márcio Henrique dos Santos Andrade

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL
NOVEMBRO DE 2023

Fontoura, Tahyná Barbalho

Ferramentas de modelagem e simulação para
escalonamentos de processos/Tahyná Barbalho Fontoura.

– Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2023.

XXI, 208 p.: il.; 29, 7cm.

Orientadores: José Carlos Costa da Silva Pinto

Príamo Albuquerque Melo Júnior

Tese (doutorado) – UFRJ/COPPE/Programa de
Engenharia Química, 2023.

Referências Bibliográficas: p. 175 – 195.

1. Scale-up. 2. Suspensão. 3. PMMA. 4.
Modelagem. 5. Oxidative coupling of methane. 6. Spiral
wound membranes. 7. Simulação. I. Pinto, José Carlos
Costa da Silva *et al.* II. Universidade Federal do Rio de
Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III.
Título.

*“Always stay true to yourself and
never let what somebody else
says distract you from your
goals.” Michelle Obama*

Agradecimentos

A Neto, meu marido e melhor amigo, agradeço por estar comigo todos os dias dessa batalha que é o doutorado. Agradeço também por todo carinho, atenção, paciência e amor que tenho recebido. E pelas explicações e consultorias dadas! Meus dias têm sido muito mais felizes, pois o tenho ao meu lado!

Gostaria de agradecer a meus pais, Kaku e Mainha, que sem dúvida são os principais responsáveis por todo meu crescimento. Agradeço por todo o amor, carinho, apoio, incentivo, educação e compreensão ao longo de toda a minha vida. Agradeço pelos pais incomparáveis que são e sempre serão!

A minhas irmãs, Tahyara e Maria, agradeço pelas companheiras que são. Por estarem sempre presentes em todas as horas em que precisei, seja brigando, apoiando, rindo ou chorando.

A Vovô, agradeço pelo apoio e incentivo que recebi durante toda minha vida. Agradeço pela "laminha" de todo mês!

A meus orientadores, os Professores Zé e Príamo, agradeço por todos os ensinamentos e atenção fundamentais à elaboração deste trabalho. Agradeço pela confiança que tiveram no meu trabalho, pela ajuda e pela motivação nos momentos de dúvidas.

As minhas grandes amigas Débora e Djola, agradeço enormemente por todo carinho, apoio e companheirismo que tenho recebido. Com certeza um dos melhores presentes que o Rio me proporcionou! Agradeço por ter esses exemplos de mulheres e pesquisadoras ao meu lado!

Agradeço também ao grupo do Engepol/I140/G130 que me ajudou na realização desse trabalho: Neto, Débora, Thamiris, Bonita, Tiago, Lucas, Reynaldo, Roymel, Nayher, Luciana, Marcel, Nayara, Roberto, Larissa e Jorge.

Ao Programa de Engenharia Química da COPPE, pela oportunidade de estudar em um dos melhores cursos de pós-graduação em engenharia química do país.

À CAPES e CNPq, pelo suporte financeiro durante o desenvolvimento deste trabalho.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

FERRAMENTAS DE MODELAGEM E SIMULAÇÃO PARA ESCALONAMENTOS DE PROCESSOS

Tahyná Barbalho Fontoura

Novembro/2023

Orientadores: José Carlos Costa da Silva Pinto
Príamo Albuquerque Melo Júnior

Programa: Engenharia Química

O escalonamento de processos é uma etapa crucial para garantir a capacidade de produção de uma planta industrial. Ele envolve levar um processo da escala laboratorial para a escala comercial, garantindo a qualidade do produto e economia do processo. No entanto, o escalonamento de processos pode ser um desafio, pois os processos em grandes escalas podem ter comportamentos imprevisíveis que não são evidentes em pequenas escalas. Sendo assim, este trabalho tem como objetivo discutir como ferramentas de modelagem e simulação podem ser úteis na etapa de escalonamento de um processo. Para isso, três estudos de caso que ilustram a problemática do escalonamento de processos são apresentados. O primeiro estudo de caso aborda a separação de gases por membranas em espiral, apresentando um modelo matemático bidimensional que pode ser usado para auxiliar no *design* e escalonamento das membranas. O segundo estudo de caso trata de um reator de mistura usado na polimerização em suspensão do metacrilato de metila (MMA), descrevendo as metodologias experimentais utilizadas nas reações em diferentes escalas operacionais. O terceiro estudo de caso apresenta o reator de acoplamento oxidativo de metano, destacando como as resistências a transferência de calor e massa afetam o processo e como isso impacta o escalonamento. Por fim, mostra-se, em diferentes problemas, como os procedimentos de escalonamento de processos podem ser diversos e dependentes de diferentes fatores e ferramentas.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

MODELING AND SIMULATION TOOLS FOR PROCESS SCALEING-UP

Tahyná Barbalho Fontoura

November/2023

Advisors: José Carlos Costa da Silva Pinto

Príamo Albuquerque Melo Júnior

Department: Chemical Engineering

Process scaling-up constitutes a crucial stage to ensure the production capacity of an industrial site. It involves taking a process from laboratory scale to commercial scale, while ensuring product quality and process efficiency. However, process scaling-up can be very challenging as large-scale processes may exhibit unpredictable behavior that is not evident at small scales. In this context, the present work aims to discuss and illustrate how modeling and simulation tools can be useful and diverse in the process scaling-up stage. Three case studies that illustrate the challenges of process scaling-up are presented. The first one focuses on spiral wound membranes for gas separation, presenting a two-dimensional mathematical model that can be used to aid in the design and scale-up of membranes units. The second case study addresses an agitated reactor for suspension polymerization of methyl metacrylate (MMA), describing the experimental methodologies used in the reactions at different scales. Finally, the third case study presents the oxidative coupling of methane reactor, highlighting how heat and mass transfer resistances affect the process and its scale-up stage. In conclusion, it is shown how scaling-up procedures can be diverse and dependent on different factors and tools.

Sumário

Agradecimentos	v
Lista de Figuras	xii
Lista de Tabelas	xx
1 Introdução	1
1.1 Estrutura da tese	7
2 O escalonamento por replicação: um sistema de separação por membranas.	9
2.1 Fundamentação teórica e revisão bibliográfica	9
2.1.1 Classificação das membranas	12
2.1.2 Módulos de membranas	13
2.1.2.1 Placa e estrutura	14
2.1.2.2 Fibra oca	14
2.1.2.3 Espiral	15
2.1.3 <i>Design</i> de processo e escalonamento	17
2.1.4 Modelagem das membranas em espiral	23
2.1.5 Considerações finais	25
2.2 Modelagem do processo de separação por membranas	26
2.2.1 Descrição do processo	26
2.2.2 Modelagem da folha	26
2.2.2.1 Balanços na corrente de retentado	28
2.2.2.2 Balanços na corrente de permeado	31
2.2.2.3 Condições de Contorno	33
2.2.2.4 Efeito Joule-Thomson	34
2.2.2.5 Adimensionamento do modelo	35
2.2.3 Método de resolução numérica	37
2.2.4 Programação orientada a objetos	39
2.3 Resultados e discussões	42
2.3.1 Convergência de malha	43

2.3.2	Estabilidade numérica	45
2.3.3	Validação do modelo	48
2.3.3.1	Folha de membrana	48
2.3.3.2	Módulo inteiro de membrana	50
2.3.4	Análise de sensibilidade	52
2.3.4.1	Temperatura de alimentação	52
2.3.4.2	Vazão de alimentação	53
2.3.4.3	Razão entre as pressões das correntes	54
2.3.4.4	Coeficiente de transferência de calor	55
2.3.4.5	Permeabilidade dos componentes principais	56
2.3.5	Influência da escala	62
2.3.5.1	Pré-membrana	62
2.3.5.2	Temperatura de orvalho	67
2.4	Conclusões	69
3	O reator de polimerização	70
3.1	Fundamentação teórica e revisão bibliográfica	70
3.1.1	Polímero	70
3.1.2	Processos de polimerização	72
3.1.2.1	Polimerização em massa	72
3.1.2.2	Polimerização em solução	73
3.1.2.3	Polimerização em emulsão	73
3.1.2.4	Polimerização em suspensão	74
3.1.3	Processos de Polimerização em suspensão	75
3.1.4	Formação das partículas na polimerização em suspensão	77
3.1.4.1	Variáveis que influenciam a formação das partículas	78
3.1.4.2	Agentes de suspensão	78
3.1.4.3	Velocidade de agitação	80
3.1.4.4	Fração da fase dispersa	80
3.1.5	Modelagem da Polimerização em suspensão	81
3.1.6	Escalonamento de processos de polimerização	84
3.1.7	Polimetilmetacrilato (PMMA)	86
3.2	Metodologia Experimental	89
3.2.1	Reagentes	89
3.2.2	Equipamentos e acessórios	90
3.2.2.1	Unidade em escala de bancada 1 - 100 mL	91
3.2.2.2	Unidade em escala de bancada 2 - 1 L	91
3.2.2.3	Unidade em escala piloto - 10 L	94
3.2.2.4	Geometria dos reatores	95

3.2.3	Planejamento experimental	96
3.2.4	Reações de Polimerização	99
3.2.5	Caracterização do produto final	99
3.2.5.1	Distribuição de Tamanhos de Partículas (DTP) . . .	99
3.2.5.2	Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)	99
3.2.6	Análise estatística dos dados experimentais	100
3.3	Resultados e discussões	101
3.3.1	Reações em escala de bancada 1	102
3.3.1.1	Distribuição de Tamanhos de Partículas (DTP) . . .	102
3.3.1.2	Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)	103
3.3.1.3	Modelagem empírica	105
3.3.2	Reações em escala de bancada 2	106
3.3.2.1	Distribuição de Tamanhos de Partículas (DTP) . . .	107
3.3.2.2	Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)	109
3.3.2.3	Modelagem empírica	110
3.3.3	Reações em escala piloto	111
3.3.3.1	Distribuição de Tamanhos de Partículas (DTP) . . .	111
3.3.3.2	Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)	113
3.3.3.3	Modelagem empírica	114
3.3.4	Influência da escala	116
3.3.4.1	Análise do nível de mistura	121
3.3.4.2	Escalonamento do reator <i>versus</i> regras de similaridade	122
3.4	Conclusões	124
4	O reator OCM	126
4.1	Fundamentação teórica e revisão bibliográfica	126
4.1.1	O acoplamento oxidativo do metano: Reações, mecanismos e cinéticas	126
4.1.1.1	Cinética na ausência de catalisadores	128
4.1.1.2	Cinética na presença de catalisadores	129
4.1.2	Modelagem matemática de reatores usados no OCM	132
4.1.2.1	Modelagem de reatores de leito fluidizado	133
4.1.2.2	Modelagem de reatores de membranas	135
4.1.2.3	Modelagem de reatores de leito fixo	137
4.1.2.4	Abordagem envolvendo fluidodinâmica computacional (CFD)	143
4.1.3	Design e escalonamento do reator OCM	145
4.1.4	Considerações finais	147

4.2	Modelagem matemática	149
4.2.1	Fluidodinâmica computacional	149
4.2.1.1	Equações governantes	149
4.2.1.2	Abordagem numérica	151
4.2.2	Modelagem fenomenológica do reator OCM	152
4.3	Resultados e discussões	155
4.3.1	Resultados da modelagem CFD do OCM	155
4.3.1.1	Convergência de malha	155
4.3.1.2	Validação numérica	155
4.3.1.3	Reações OCM	158
4.3.1.4	Efeito do arranjo de pellets	160
4.3.1.5	Efeito das condições de alimentação	161
4.3.2	Resultados da modelagem fenomenológica do reator OCM	163
4.3.2.1	Validação teórica	164
4.3.2.2	Atividade do Catalisador	164
4.3.2.3	Análise de sensibilidade	164
4.3.2.4	Análise de dinâmica	168
4.4	Conclusões	170
5	Conclusões	172
	Referências Bibliográficas	175
A	Modelagem cinética do polimerização em suspensão do MMA	196
A.1	Balanços de massa	198
A.1.1	Efeito gel e vítreo	201
B	Fundamentos de CFD	203
B.1	Equação de conservação da massa	204
B.2	Equação da conservação de quantidade de movimento	204
B.3	Equação da conservação da energia total	204
B.4	Turbulência	205
B.5	Método de discretização	206
B.6	Malha	207
B.7	Convergência	208

Lista de Figuras

2.1	Representação genérica de um processo de separação por membranas.	11
2.2	Características e mecanismos usuais nos processos de separação por membranas.	12
2.3	Estrutura do módulo de membrana de placa e estrutura. Figura adaptada de RACKLEY (2017)	14
2.4	Estrutura do módulo de membrana de fibra oca. Figura adaptada de RACKLEY (2017)	15
2.5	Estrutura do módulo de membrana em espiral. Figura adaptada de DE MENEZES <i>et al.</i> (2020).	16
2.6	Perfil de concentração do permeado para uma membrana de separação de nitrogênio de uma mistura com vapor de água e seletividade de 30, em função da razão de pressões (BAKER, 2004).	18
2.7	Efeito do <i>stage-cut</i> na separação de uma mistura gasosa de dois componentes, com alimentação equimolar, razão de pressões e seletividade iguais a 20 (BAKER, 2004).	19
2.8	Configurações de membranas com múltiplos estágios. (a) paralelo, (b) retentado em série, (c) paralelo e série, (d) permeado em série, (e) reciclo. Figura adaptada de WANKAT (2012)	21
2.9	Esquema representativo da organização dos módulos de membranas utilizados no processamento de gás natural. Figura adaptada de (DE MENEZES <i>et al.</i> , 2020).	27
2.10	Representação esquemática de um elemento de volume do módulo da membrana em espiral, contendo as secções de alimentação e permeação e a camada de membrana. Figura adaptada de (DIAS <i>et al.</i> , 2020).	28
2.11	Representação do comportamento do fluido ao passar por um estrangulamento (SMITH, 2005a).	34
2.12	Esquema representativo da discretização proposta. Figura adaptada de DIAS <i>et al.</i> (2020).	38

2.13	Diagrama representativo da programação orientada objeto utilizada para simular o módulo inteiro de membranas de separação de gases.	41
2.14	Perfis ao longo de um tubo para as variáveis analisadas no estudo de convergência de malha: temperatura na corrente de retentado (a) e na corrente de permeado (b); fração molar de CO_2 na corrente de retentado (c) e na corrente de permeado(d).	44
2.15	Perfis ao longo de um tubo para as variáveis do modelo obtidos com a formulação explícita: (a) vazão volumétrica das duas correntes e do permeado acumulado; (b) temperatura nas duas correntes; (c) fração molar dos componentes na corrente de retentado; (d) fração molar dos componentes na corrente de permeado.	45
2.16	Perfis ao longo de uma folha de membrana para as variáveis do modelo obtidos com a formulação explícita: fração molar de CO_2 nos eixos z_1 (a) e z_2 (b) ; temperatura nas duas correntes nos eixos z_1 (c) e z_2 (d).	46
2.17	Perfis ao longo de um tubo para as variáveis do modelo obtidos com a formulação semi-implícita: (a) vazão volumétrica das duas correntes e do permeado acumulado; (b) temperatura nas duas correntes; (c) fração molar dos componentes na corrente de retentado; (d) fração molar dos componentes na corrente de permeado.	47
2.18	Perfis ao longo de uma folha de membrana para as variáveis do modelo obtidos com a formulação semi-implícita: fração molar de CO_2 nos eixos z_1 (a) e z_2 (b) ; temperatura nas duas correntes nos eixos z_1 (c) e z_2 (d).	47
2.19	Perfis de frações molares ao longo de uma folha de membrana em ambas as correntes para o estudo de caso 1. Figuras (a) a (c) correspondem a corrente de retentado e Figuras (d) a (f) a corrente de permeado.	49
2.20	Perfis de frações molares ao longo de uma folha de membrana no retentado para o estudo de caso 2.	50
2.21	Perfis de frações molares ao longo de uma folha de membrana no permeado para o estudo de caso 2.	50
2.22	Predição do modelo versus dados reconciliados para as variáveis de saída.	51
2.23	Perfil ao longo de um tubo para as variáveis avaliadas em diferentes temperaturas de alimentação: temperaturas nas correntes de retentado (a) e de permeado(b); fração molar de CO_2 no retentado (c) e no permeado (d). Curva azul: $T_f = 37^\circ C$; curva laranja: $T_f = 47^\circ C$ e curva verde: $T_f = 57^\circ C$	53

2.24	Perfil ao longo de um tubo para as variáveis avaliadas em diferentes vazões de alimentação: temperaturas nas correntes de retentado (a) e de permeado(b); fração molar de CO_2 no retentado (c) e no permeado (d). Curva azul: $Q_f = 0.61$; curva laranja: $Q_f = 1.00$ e curva verde: $Q_f = 1.40$	54
2.25	Perfil ao longo de um tubo para as variáveis avaliadas em diferentes razões entre as pressões das correntes: temperaturas nas correntes de retentado (a) e de permeado(b); fração molar de CO_2 no retentado (c) e no permeado (d). Curva azul: $\gamma = 0.04$; curva laranja: $\gamma = 0.08$ e curva verde: $\gamma = 0.12$	55
2.26	Perfil ao longo de um tubo para as variáveis avaliadas com diferentes coeficientes de transferência de calor: temperaturas nas correntes de retentado (a) e de permeado(b); fração molar de CO_2 no retentado (c) e no permeado (d). Curva azul: $U = 2 W/(m^2 \cdot K)$; curva laranja: $U = 10 W/(m^2 \cdot K)$ e curva verde: $U = 50 W/(m^2 \cdot K)$	56
2.27	Matriz de correlação entre as permeâncias e as variáveis resposta. . .	57
2.28	Perfis ao longo de um tubo para vazões, temperaturas e composições em diferentes valores de permeância do CO_2 . (a) - (d) $S_i = 5,1453 \times 10^{-09}$; (e) - (h) $S_i = 1,0291 \times 10^{-08}$; (i) - (l) $S_i = 2,0581 \times 10^{-08}$. . .	59
2.29	Perfis ao longo de um tubo para vazões, temperaturas e composições em diferentes valores de permeância do CH_4 . (a) - (d) $S_i = 3,6194 \times 10^{-10}$; (e) - (h) $S_i = 7,2389 \times 10^{-10}$; (i) - (l) $S_i = 1,4477 \times 10^{-09}$. . .	60
2.30	Perfis ao longo de um tubo para vazões, temperaturas e composições em diferentes valores de permeância do C_2H_6 . (a) - (d) $S_i = 1,4392 \times 10^{-10}$; (e) - (h) $S_i = 2,8785 \times 10^{-10}$; (i) - (l) $S_i = 5,7571 \times 10^{-10}$. . .	61
2.31	Representação esquemática do projeto de pré-membrana para remoção de CO_2 do gás natural.	63
2.32	Perfis previstos ao longo de um tubo do Estágio-1 e do Estágio-2 para: vazões de retentado, permeado e permeado acumulado (a) e (b); temperaturas do retentado e do permeado (c) e (d); frações molares da corrente de retentado (e) e (f) e corrente de permeado (g) e (h). . .	66
2.33	Perfis de temperatura do retentado, permeado e ponto de orvalho do retentado, obtidos com o modelo: (a) ao longo de um tubo para as condições apresentadas na Tabela 2.2; (b) ao longo de um tubo para temperatura de alimentação de $30 \text{ }^\circ\text{C}$; (c) na folha de membrana para temperatura de alimentação de $30 \text{ }^\circ\text{C}$. As bolinhas vermelhas representam os pontos de discretização onde as gotas se formam. . . .	68

3.1	Produção anual de polímeros no mundo de 1950 a 2021 (STATISTA, 2023).	71
3.2	Esquema ilustrativo do efeito da película de filme na superfície da gota sob ação cisalhante na presença de PVA (WINSLOW e MATREYEK, 1951, adaptado).	79
3.3	Gráfico logarítmico do diâmetro das gotículas em função da velocidade de agitação. d_{max} : d controlado pela quebra; d_{min} : d controlado pela prevenção da coalescência (SHINNAR, 1961, adaptado).	82
3.4	Kit comercial de cimento ósseo	87
3.5	Unidade experimental em escala de bancada 1 (Reator 1).	92
3.6	Unidade experimental em escala de bancada 2 (Reator 2).	93
3.7	Unidade experimental em escala piloto (Reator 3).	94
3.8	Ilustração esquemática dos reatores utilizados.	95
3.9	Ilustração esquemática do planejamento experimental proposto em cada escala de reação.	98
3.10	DTPs das partículas poliméricas obtidas nas reações de polimerização em suspensão conduzidas no reator 1. (a) DTP de todas as reações; DTPs para reações com a mesma razão de fases: (b) $\omega_o = 0, 2$, (c) $\omega_o = 0, 3$ e $S = 600 rpm$ e (d) $\omega_o = 0, 4$; DTPs para reações com a mesma frequência de agitação: (e) $S = 300 rpm$, (f) $S = 800 rpm$ e (g) $S = 900 rpm$	103
3.11	DMMs dos produtos obtidos nas reações de polimerização em suspensão conduzidas no reator 1. (a) DMM de todas as reações; DMMS para reações com a mesma razão de fases: (b) $\omega_o = 0, 2$, (c) $\omega_o = 0, 3$ e $S = 600 rpm$ e (d) $\omega_o = 0, 4$; DMMS para reações com a mesma frequência de agitação: (e) $S = 300 rpm$, (f) $S = 800 rpm$ e (g) $S = 900 rpm$	104
3.12	Resultados obtidos com o modelo empírico do \bar{D}_p nas reações conduzidas no reator 1. (a) Curvas de nível entre as variáveis normalizadas; (b) representação tridimensional do modelo com as variáveis manipuladas; e(c) Valores preditos versus valores observados do \bar{D}_p	106
3.13	Resultados obtidos com o modelo empírico do \bar{M}_w nas reações conduzidas no reator 1. (a) Curvas de nível entre as variáveis normalizadas; (b) Representação tridimensional do modelo com as variáveis manipuladas. (c) Valores preditos versus valores observados do \bar{M}_w	107

3.14	DTPs das partículas poliméricas obtidas nas reações de polimerização em suspensão conduzidas no reator 2. (a) DTP de todas as reações; DTPs para reações com a mesma razão de fases: (b) $\omega_o = 0, 2$, (c) $\omega_o = 0, 3$ e (d) $\omega_o = 0, 4$; DTPs para reações com a mesma frequência de agitação: (e) $S = 200 rpm$, (f) $S = 800 rpm$ e (g) $S = 900 rpm$	108
3.15	DMMs dos produtos obtidos nas reações de polimerização em suspensão conduzidas no reator 2. (a) DMM de todas as reações; DMMs para reações com a mesma razão de fases: (b) $\omega_o = 0, 2$, (c) $\omega_o = 0, 3$ e (d) $\omega_o = 0, 4$; DMMs para reações com a mesma frequência de agitação: (e) $S = 200 rpm$, (f) $S = 800 rpm$ e (g) $S = 900 rpm$	109
3.16	Resultados obtidos com o modelo empírico do \bar{D}_p nas reações conduzidas no reator 2. (a) Curvas de nível entre as variáveis normalizadas; (b) representação tridimensional do modelo com as variáveis manipuladas; e(c) Valores preditos versus valores observados do \bar{D}_p	111
3.17	Resultados obtidos com o modelo empírico do \bar{M}_w nas reações conduzidas no reator 2. (a) Curvas de nível entre as variáveis normalizadas; (b) Representação tridimensional do modelo com as variáveis manipuladas. (c) Valores preditos versus valores observados do \bar{M}_w	112
3.18	DTPs das partículas poliméricas obtidas nas reações de polimerização em suspensão conduzidas no reator 3. (a) DTP de todas as reações; DTPs para reações com a mesma razão de fases: (b) $\omega_o = 0, 2$, (c) $\omega_o = 0, 3$ e (d) $\omega_o = 0, 4$; DTPs para reações com a mesma frequência de agitação: (e) $S = 800 rpm$, (f) $S = 900 rpm$ e (g) $S = 1200 rpm$	113
3.19	DMMs dos produtos obtidos nas reações de polimerização em suspensão conduzidas no reator 3. (a) DMM de todas as reações; DMMs para reações com a mesma razão de fases: (b) $\omega_o = 0, 2$, (c) $\omega_o = 0, 3$ e (d) $\omega_o = 0, 4$; DMMs para reações com a mesma frequência de agitação: (e) $S = 800 rpm$, (f) $S = 900 rpm$ e (g) $S = 1200 rpm$	114
3.20	Resultados obtidos com o modelo empírico do \bar{D}_p nas reações conduzidas no reator 3. (a) Curvas de nível entre as variáveis normalizadas; (b) representação tridimensional do modelo com as variáveis manipuladas; e(c) Valores preditos versus valores observados do \bar{D}_p	115
3.21	Resultados obtidos com o modelo empírico do \bar{M}_w nas reações conduzidas no reator 3. (a) Curvas de nível entre as variáveis normalizadas; (b) Representação tridimensional do modelo com as variáveis manipuladas. (c) Valores preditos versus valores observados do \bar{M}_w	116
3.22	Variação do \bar{D}_p com o volume dos reatores.	117

3.23	Distribuições de tamanho de partículas e de massas molares dos produtos obtidos nas reações de polimerização em suspensão conduzidas nos três reatores em condições semelhantes. (a-c) DTPs e (d-f) DMMs.	118
3.24	Resultados obtidos com o modelo empírico do \bar{D}_p para todos os reatores na faixa de operação em comum. (a) Representação tridimensional do modelo com as variáveis manipuladas; (b) Curvas de nível entre as variáveis normalizadas; (c) Valores preditos versus valores observados do \bar{D}_p	119
3.25	Resultados obtidos com o modelo empírico do \bar{M}_w para todos os reatores na faixa de operação em comum. (a) Representação tridimensional do modelo com as variáveis manipuladas; (b) Curvas de nível entre as variáveis normalizadas; . (c) Valores preditos versus valores observados do \bar{M}_w	120
3.26	Variação do número de potência para cada sistema com diferentes grupos adimensionais. (a) - Np versus Re ; (b) - Np versus We ; (c) - Np versus Fr ; (d) - Np versus Nu ;	123
3.27	Variação do número de Nusselt com o número de Reynolds.	123
4.1	Principais etapas de reação envolvidas no processo OCM (STANSCH e BAERNS, 1997)	127
4.2	Efeito do tempo espacial na:(a) conversão de CH_4 e O_2 , (b) rendimentos a C_2H_4 e C_2H_6 e (c) rendimentos a CO_2 e CO (STANSCH e BAERNS, 1997).	131
4.3	Distribuição dos tipos de reatores (a), modelos (b), mecanismos cinéticos (c) e catalisadores (d) utilizados em estudos de modelagem do OCM. As porcentagens foram calculadas a partir de uma amostra de 30 artigos (DA ROS <i>et al.</i> , 2021).	133
4.4	Representação de um reator de leito fluidizado (PANNEK e MLECZKO, 1996).	134
4.5	Representação de um reator de membrana (adaptado deHOLST (2012)).	135
4.6	Representação de um reator de membrana catalítica (adaptado deCRUELLAS (2017)).	136
4.7	Perfis de temperatura simulados para PBR, MR e VTMR em regime adiabático (adaptado de ONOJA (2019)).	138
4.8	Conversão experimental de CH_4 e O_2 com as predições do modelo (COUWENBERG <i>et al.</i> , 1996a). As condições de reação foram $712^\circ C$, razão molar $CH_4/O_2 = 4$ e tempo espacial igual a $1kg \cdot s \cdot mol^{-1}$, usando catalisador $Sn/Li/MgO$	140

4.9	Análise de bifurcação de reatores de OCM do tipo PFR, CSTR e LTR adiabáticos sem catalisador. (a) Temperatura de saída, (b) conversão de metano, (c) seletividade em C_2^+ e (d) seletividade em $C_2H_4 + C_2H_6$ como função da temperatura de entrada ($P = 1 \text{ bar}$, $CH_4/O_2 = 4$, $V/F_{CH_4,O} = 0,25 \text{ s}$). (e) Temperatura de saída e (f) seletividade em $C_2H_4 + C_2H_6$ como função do tempo de residência ($P = 1 \text{ bar}$, $CH_4/O_2 = 4$, $T_{ent} = 900K$). Usando a rede de reações com 57 espécies do trabalho de LENGYEL e WEST (2018). Gráficos retirados do artigo <i>Catalyst ignition and extinction: A microkinetics-based bifurcation study of adiabatic reactors for oxidative coupling of methane</i> , 199, Laurien A. Vandewalle, Istvan Lengyel, David H. West, Kevin M. Van Geem, Guy B. Marin, 635-651, 2019, com a permissão da Elsevier, License number 5693080420369.	142
4.10	Diagrama de conversão de CH_4 versus seletividade em C_2 do OCM com diferentes catalisadores. Figura adaptada do NATIONAL ACADEMIES OF SCIENCES MEDICINE AND ENGINEERING (2016) com dados de ZAVYALOVA <i>et al.</i> (2011) e retiradas do artigo <i>The role of mass and heat transfer in the design of novel reactors for oxidative coupling of methane</i> , 198, Laurien A. Vandewalle, Ruben Van de Vijver, Kevin M. Van Geem, Guy B. Marin, 268-289, 2019, com a permissão da Elsevier, License number 5693090583550.	146
4.11	Imagens da (a) do catalisador, (b) do reator e da (c) planta piloto, da Siluria (SILURIA, 2022).	147
4.12	Fluxograma de blocos do processo de acoplamento oxidativo do metano (PATENT US2016/0272557A1, 2016).	148
4.13	Malha utilizada na simulação da rede de reações OCM no reator de leito fixo.	152
4.14	Perfis de composição molar e temperatura no plano de simetria zy com e sem reação em ambas as fases.	157
4.15	Perfis de temperatura e composição no plano de simetria zy para a rede de reações do OCM.	159
4.16	Diferentes arranjos de pellets usados nas simulações do reator OCM: (a) pellet na horizontal; (b) pellet na vertical; (c) conjunto de pellets.	160
4.17	Perfis de composição no plano de simetria zy obtidos com a configuração em vertical: (a) metano, (b) oxigênio, (c) etano, (d) etileno.	161
4.18	Perfis de composição no plano de simetria zy obtidos com o conjunto de pellets: (a) metano, (b) oxigênio, (c) etano, (d) etileno.	162
4.19	Perfis de temperatura para diferentes configurações de pellets: (a) pellet na horizontal; (b) pellet na vertical; (c) conjunto de pellets.	162

4.20	Perfis axiais obtidos com a simulação do modelo proposto. (a-b) Frações molares na fase gás; (c-d) Frações molares no catalisador; (e) Pressão; (f) Velocidade e (g) Temperaturas.	165
4.21	Perfis axiais de (a) temperatura, (b) concentração de eteno e (c) pressão.	166
4.22	Perfis de temperatura e composição no plano de simetria zy para a rede de reações do OCM.	167
4.23	Exemplo de curvas de soluções estacionárias para um reator CSTR. .	169
4.24	Soluções estacionárias do modelo para diferentes valores de parâmetros. (a)variando o coeficiente de troca térmica e (b) variando a temperatura de alimentação do gás.	169
B.1	Campo de velocidades do gás que atravessa um cilindro.	203
B.2	Exemplo de malha do tipo híbrida, com elementos tetraédricos. . . .	208

Lista de Tabelas

1.1	Características do fluxo em vasos agitados de diferentes tamanhos (NOGUEIRA <i>et al.</i> , 2012).	6
2.1	Propriedades termodinâmicas dos componentes das misturas gasosas. Fonte (KORETSKY, 2013)	42
2.2	Parâmetros e condições de alimentação utilizados nas simulações. . .	43
2.3	Estudo de convergência de malha para um folha de membrana.	44
2.4	Comparação do modelo com os dados da literatura para o estudo de caso 1.	48
2.5	Comparação do modelo com os dados da literatura para o estudo de caso 2	49
2.6	Resultados da análise exploratória das permeâncias	57
3.1	Classificação dos polímeros e suas aplicações (MEYER e KEURENTJES, 2005).	72
3.2	Resumo das vantagens e desvantagens dos diferentes processos de polimerização (MACHADO <i>et al.</i> , 2007).	74
3.3	Regras de similaridade para reatores do tipo tanque agitado (NOGUEIRA <i>et al.</i> , 2012).	86
3.4	Dimensões dos reatores utilizados.	95
3.5	Receita base para obtenção de PMMA	96
3.6	Planejamento experimental proposto para cada escala de reação. . . .	97
3.7	Descrição dos ensaios realizados em cada escala de reação.	97
3.8	Diâmetro médio das partículas (\bar{D}_p) e massa molar ponderal média em cada experimento nas reações de polimerização em suspensão conduzidas no reator 1.	102
3.9	Diâmetro médio das partículas (\bar{D}_p) e massa molar ponderal média em cada experimento nas reações de polimerização em suspensão conduzidas no reator 2.	107

3.10	Diâmetro médio das partículas (\bar{D}_p) e massa molar ponderal média (\bar{M}_w) em cada experimento nas reações de polimerização em suspensão conduzidas no reator 3.	112
3.11	Matriz de correlações entre as variáveis analisadas nas reações de polimerização em suspensão do MMA	117
3.12	Resultados com os valores dos números adimensionais calculados em cada escala para obtenção de uma partícula real de PMMA com um diâmetro médio de $150 \mu m$ e uma massa molar média ponderal de $486000 Da$	124
4.1	Etapas de reação consideradas no modelo cinético proposto por STANSCH e BAERNS (1997) para descrever a reação de OCM na presença de um catalisador La_2O_3/CaO	130
4.2	Etapas do modelo cinético e constantes cinéticas utilizados no modelo (Adaptado de STANSCH e BAERNS (1997)). $k_{0_j} = \left[\frac{1}{s} \left(\frac{m^3}{kmolK} \right)^{m_j+n_j} \right]; E_{a_j} = \left[\frac{J}{kmol} \right]; \Delta H_j = \left[\frac{kJ}{mol} \right]$	150
4.3	Condições de operação, geometria do reator e propriedades do catalisador	153
4.4	Parâmetros de simulação.	155
4.5	Estudo de convergência de malha	156
4.6	Resultados obtidos na análise de sensibilidade variando as condições de alimentação e arranjo de pellets.	163
4.7	Comparação do modelo com dados da literatura para uma temperatura de alimentação de $870^\circ C$ e $CH_4/O_2 = 8$ (DA ROS <i>et al.</i> , 2021).	163
A.1	Etapas do mecanismo de polimerização do MMA.	197

Capítulo 1

Introdução

Tem-se testemunhado, desde a segunda guerra mundial, aumentos significativos nas taxas de produção de vários produtos, como no caso de polímeros comerciais (MEYER e KEURENTJES, 2005; STATISTA, 2023). Somente nas últimas décadas, as capacidades das linhas de produção de um único *grade* aumentaram por um fator de 20 a 40 para o polietileno, polipropileno e poliestireno. Parte dessa melhoria foi devida aos avanços na catálise e aos processos inovadores, mas o maior aumento na produtividade se deve, sobretudo, às técnicas de **escalonamento** clássico. Já é amplamente sabido que plantas maiores produzem mais usando substancialmente a mesma mão de obra e com investimento de capital reduzido por tonelada de capacidade anual, resultando na diminuição contínua no custo real de produtos, o que possibilita um uso ampliado tanto em quantidade quanto em variedade de aplicações, retroalimentando, assim, um ciclo que constantemente demanda a implantação de fábricas ainda maiores (MEYER e KEURENTJES, 2005). Nesse sentido, o escalonamento de processos constitui uma etapa crucial para garantir a capacidade de produção de uma indústria.

O escalonamento (ou *upscaling*) envolve levar um processo da escala laboratorial para uma escala comercial, geralmente passando pela unidade em escala piloto. Normalmente, opera-se em laboratório para o desenvolvimento de um novo processo, ou para a investigação de novas rotas catalíticas, ou ainda para mudanças incrementais em processos existentes. As plantas pilotos também podem ser utilizadas para estes mesmos fins, mas com a vantagem de poder testar a qualidade do produto utilizando correntes de alimentação de plantas reais. A escala industrial é a etapa final do escalonamento, sendo usadas para produção do produto de interesse (NAUMAN, 2002; WORSTELL, 2014). Neste mesmo contexto, também pode-se falar em *downscaling*, ou redução de escala, uma prática que ocorre no sentido inverso, tipicamente para processos comerciais existentes que são antigos o suficiente para que tivessem suas plantas-piloto originais descontinuadas, mas que necessitam de avaliações ou estudos em escalas menores para buscar solucionar problemas operacionais persistentes

(WORSTELL, 2014).

O principal objetivo do escalonamento de processos é permitir a obtenção em larga escala de produtos de boa qualidade, de forma econômica, rentável e, mais do que nunca, sustentável, reduzindo-se riscos operacionais e de segurança de processo. Deve-se ressaltar que a qualidade do produto geralmente é melhor quando fabricado em escala de laboratório, visto que o controle de variáveis chave como o nível de mistura e as eficiências de transferência de calor e massa, normalmente, é mais fácil nessa escala. Nesse cenário, a engenharia de *scale-up* procura projetar um processo que atenda às demandas antecipadas do mercado, com qualidade assegurada. Para isso, o uso de modelos matemáticos de diferentes naturezas e níveis de complexidade torna-se uma ferramenta imprescindível, o que permite reduzir o número de experimentos em bancada, como também o tempo gasto para validação em planta piloto, diminuindo-se, assim, o custo geral com o desenvolvimento do processo (MEYER e KEURENTJES, 2005; PAUL *et al.*, 2004a; WORSTELL, 2014).

A modelagem matemática é usada para representar o comportamento do processo por meio de equações matemáticas, enquanto simulações usam *softwares* para imitar o comportamento do processo em um ambiente virtual (MEYER e KEURENTJES, 2005; NAUMAN, 2002; PAUL *et al.*, 2004a; WORSTELL, 2014). Pode-se dizer que a maior economia de custos obtidas com a modelagem de processos vem de não construir uma planta comercial inoperável em escala real. Modelar e simular processos constitui, portanto, uma forma eficaz para compreender o comportamento do processo em diferentes condições, avaliar a eficiência da produção em cenários adversos e, então, tomar decisões baseadas em resultados prévios, providos por essa análise, posteriormente validados em alguma escala do processo.

Usualmente, os modelos de escalonamento são baseados em regras de similaridade para aumentar as dimensões dos equipamentos, para que eles mantenham as mesmas características físicas e operacionais dos sistemas em ambas as escalas (MEYER e KEURENTJES, 2005). As quatro principais regras de similaridade são as seguintes: i) geométrica; ii) mecânica; iii) térmica e iv) química.

Em linhas gerais, dois objetos (**M**odelo e **P**rotótipo) de tamanhos diferentes são geometricamente semelhantes *em um ponto* (x, y, z) se as razões entre suas dimensões forem constantes, como mostrado pela equação

$$\frac{x_P}{x_M} = \frac{y_P}{y_M} = \frac{z_P}{z_M} = L \quad (1.1)$$

se essa condição for verdadeira para *todos os pontos* dentro dos objetos, então eles são geometricamente semelhantes (MEYER e KEURENTJES, 2005; NOGUEIRA, 2011; WORSTELL, 2014).

A similaridade mecânica, por sua vez, compreende três subsimilaridades: a estática, a cinemática e a dinâmica. A similaridade estática exige que dois objetos

geometricamente semelhantes tenham a mesma deformação relativa para uma tensão aplicada. Essa semelhança é de interesse para engenheiros civis e estruturais. Similaridade cinemática significa que, para objetos geometricamente semelhantes, as diversas componentes da velocidade no objeto modelo se relacionarão com as componentes equivalentes do protótipo pelo mesmo fator de escala de velocidade (WORSTELL, 2014):

$$\frac{v_P}{v_M} = V \quad (1.2)$$

A semelhança dinâmica significa que as diversas forças que atuam no modelo se relacionam com as forças equivalentes no protótipo pelo mesmo fator de escala de força, ou seja:

$$\frac{F_P}{F_M} = F \quad (1.3)$$

A similaridade térmica ocorre quando a razão da diferença de temperatura em locais correspondentes de um modelo e um protótipo geometricamente similares é igual. A similaridade química exige que a proporção das diferenças de concentração em todos os locais correspondentes no modelo e no protótipo sejam iguais. Portanto, modelo e protótipo também devem ser geometricamente, mecanicamente e termicamente semelhantes (WORSTELL, 2014).

Abaixo, apresenta-se um exemplo ilustrativo de como analisar as regras de similaridade (adaptado do livro *Dimensional Analysis* (WORSTELL, 2014)).

Exemplo 1.1: São semelhantes?

Considere dois processos envolvendo a equação de Navier-Stokes, sendo um na escala grande e outro em escala menor. A maior escala é semelhante a menor?

A melhor maneira de responder esse questionamento é transformar a equação de Navier-Stokes na forma adimensional. Para isso, defina um comprimento característico L e uma velocidade característica V , então forme as variáveis adimensionais x^* e v^* , como apresentado a baixo:

$$x_p^* = \frac{x_p}{L} \quad \text{e} \quad v_{x,p}^* = \frac{v_{x,p}}{V}$$

em que o subscrito p representa o processo pequeno; x é o comprimento no eixo x ; x_p^* é o comprimento adimensional no eixo x ; $v_{x,p}$ é a velocidade do fluido na direção axial no processo pequeno; e $v_{x,p}^*$ é a velocidade adimensional do fluido na direção axial. A pressão e tempo adimensionais, P^* e τ^* respectivamente,

podem ser definidos como:

$$P^* = \frac{P}{\rho V^2} \quad \text{e} \quad \tau^* = \frac{V\tau}{L}$$

A equação de Navier-Stokes em uma dimensão para o processo pequeno pode ser escrita da seguinte forma:

$$\frac{\partial v_{x,p}}{\partial \tau} + v_{x,p} \frac{\partial v_{x,p}}{\partial x_p} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial P_p}{\partial x_p} + g_x + \frac{\mu}{\rho} \frac{\partial^2 v_{x,p}}{\partial x_p^2}$$

em que P_p é a pressão no processo pequeno; g_x é a aceleração da gravidade; μ e ρ é a viscosidade e densidade do fluido, respectivamente. Convertendo para uma equação adimensional, tem-se:

$$\frac{\partial v_{x,p}^*}{\partial \tau^*} + v_{x,p}^* \frac{\partial v_{x,p}^*}{\partial x_p^*} = -\frac{\partial P_p^*}{\partial x_p^*} + \frac{g_x L}{V^2} + \frac{\mu}{\rho L V} \frac{\partial^2 v_{x,p}^*}{\partial (x_p^*)^2}$$

Considerando a equação de Navier-Stokes em uma dimensão para o processo grande, tem-se:

$$\frac{\partial v_{x,g}}{\partial \tau} + v_{x,g} \frac{\partial v_{x,g}}{\partial x_g} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial P_g}{\partial x_g} + g_x + \frac{\mu}{\rho} \frac{\partial^2 v_{x,g}}{\partial x_g^2}$$

Convertendo para uma equação adimensional:

$$\frac{\partial v_{x,g}^*}{\partial \tau^*} + v_{x,g}^* \frac{\partial v_{x,g}^*}{\partial x_g^*} = -\frac{\partial P_g^*}{\partial x_g^*} + \frac{g_x L}{V^2} + \frac{\mu}{\rho L V} \frac{\partial^2 v_{x,g}^*}{\partial (x_g^*)^2}$$

Note que nas duas equações finais dois grupos adimensionais aparecem, o inverso do número de Froude e o inverso do número de Reynolds, respectivamente:

$$\frac{g_x L}{V^2} \quad \text{e} \quad \frac{\mu}{\rho L V}$$

O número de Froude (Fr) representa a razão entre as forças inerciais e gravitacionais. E o número de Reynolds (Re) representa a razão das forças inerciais e viscosas. Então, se:

$$Fr_p = Fr_g \quad \text{e} \quad Re_p = Re_g$$

os dois processos são mecanicamente semelhantes. Entretanto, para que eles

sejam mecanicamente similares, necessariamente, eles também devem ser geometricamente similares. Para isso, os comprimentos característicos devem ser os mesmos em ambas as escalas. Assim:

$$L = \frac{x_p}{x_p^*} \quad \text{and} \quad L = \frac{x_g}{x_g^*}$$

Rearranjando,

$$\frac{x_p}{x_g} = \frac{x_p^*}{x_g^*}$$

Portanto, os dois processos são geometricamente semelhantes.

No geral, para avaliar as regras de similaridade, utilizam-se grupamentos adimensionais, como número de Reynolds, número de Froude, número de Weber, entre outros. Em outras palavras, a similaridade das escalas depende da análise dimensional. Quando os parâmetros correspondentes são iguais, os processos são semelhantes. Quando as equações não são conhecidas, esses números podem ser derivados de uma análise dimensional (Teorema PI de Buckingham¹) (MEYER e KEURENTJES, 2005; NOGUEIRA *et al.*, 2012; PAUL *et al.*, 2004a)

Embora as regras de similaridade sejam bastante usadas no escalonamento de processo, NOGUEIRA *et al.* (2012) mostraram que nem sempre é possível manter constante todas as relações entre as forças envolvidas de um processo, como no exemplo apresentado de um vaso agitado usado em reações de polimerização em suspensão. A Tabela 1.1 mostra como as características de fluxo mudam quando a operação e os parâmetros geométricos são manipulados para manter o número de Reynolds, a taxa média volumétrica de dissipação de energia, o número de Weber e a velocidade constante, enquanto o volume do reator aumenta.

Pode-se notar que não é possível manter todas as características do fluxo constantes quando o volume do reator aumenta. Por exemplo, para manter a taxa média volumétrica de dissipação de energia constante dentro de vasos maiores é necessário aumentar o diâmetro do impelidor, levando a um aumento significativo do número de Reynolds. Como consequência, a quebra de partículas, que se supõe ocorrer nas proximidades da região do impelidor, deve ser afetada de forma muito significativa pelo aumento das velocidades lineares próximas a ele. Da mesma forma, quando o número de Reynolds é mantido constante, podem ser observadas modificações significativas na taxa média volumétrica de dissipação de energia, o que provavelmente

¹O teorema PI de Buckingham é um procedimento formalizado para deduzir grupos adimensionais apropriados para um dado problema de engenharia (FOX e PRITCHARD, 2004).

Tabela 1.1: Características do fluxo em vasos agitados de diferentes tamanhos (NOGUEIRA *et al.*, 2012).

Volume do reator (L)	Diâmetro do impelidor (m)	Velocidade (rpm)	P/V	Re	We	Velocidade no impelidor (m/s)
1	0,045	400	1,08	397,1	56,1	0,94
30	0,140	187,1	1,07	1793,5	368,5	1,37
250	0,283	116,6	1,06	4591,4	1191,2	1,73
1000	0,450	85,5	1,06	8489,0	2565,2	2,01
10000	0,969	51,1	1,05	23560,7	9172,0	2,60

1	0,045	400,00	1,0800	397,06	56,1	0,94
30	0,140	41,33	0,0115	396,07	18,0	0,30
250	0,283	10,11	0,0007	398,41	8,9	0,15
1000	0,450	4,00	0,0001	397,06	5,6	0,09
10000	0,970	0,86	0,0000	396,65	2,6	0,04

1	0,045	400	1,0800	397,1	56,1	0,94
30	0,140	72,9	0,0633	700,3	56,1	0,53
250	0,283	25,4	0,0109	995,7	56,1	0,38
1000	0,450	12,6	0,0034	1255,6	56,1	0,30
10000	0,970	4,0	0,0005	1843,5	56,1	0,20

1	0,045	400	1,0800	397,1	56,1	0,94
30	0,140	128,6	0,3471	1235,3	174,6	0,94
250	0,283	63,6	0,1717	2497,1	352,9	0,94
1000	0,450	40,0	0,1080	3970,6	561,2	0,94
10000	0,970	18,6	0,0501	8558,8	1209,7	0,94

leva a mudanças importantes nas constantes de taxa de quebra e coalescência de partículas. Finalmente, quando o Weber ou outro número adimensional são usados, todas as características restantes são alteradas simultaneamente. Além disso, manter as grandezas médias constantes não garante que as distribuições espaciais se manterão fixas (NOGUEIRA *et al.*, 2012).

Para garantir que o produto desenvolvido em escala laboratorial apresente as mesmas características na escala industrial, é necessário empregar modelos mais complexos que levem em consideração os principais fenômenos envolvidos no processo. É importante destacar que o escalonamento de processo não se limita apenas ao aumento de escala do equipamento, pois existem casos em que isso é tecnicamente inviável ou apresenta custos elevados, como no exemplo das placas solares, membranas ou hidrociclones. Nessas situações, o escalonamento ocorre por meio da replicação de pequenas unidades organizadas em paralelo ou série formando grandes conjuntos, possibilitando a produção de maiores quantidades do produto.

Existem outros aspectos importantes a serem considerados no escalonamento de processos, como as limitações à transferência de calor e massa. As taxas de transferência de calor e massa de uma unidade industrial podem diferir daquelas observadas em escala laboratorial, sendo portanto crucial entender quais fatores influenciam essas taxas para garantir que elas sejam adequadas em ambas as escalas (VANDEWALLE *et al.*, 2019a). Esse fator é extremamente importante para a segurança do processo, uma vez que um descontrole reacional decorrente de dificuldades na retirada de calor de um reator de polimerização, por exemplo, pode causar acidentes graves (PAUL *et al.*, 2004a). Além disso, outro ponto de suma importância a ser levado em consideração no escalonamento de processos é o modo de operação do equipamento em questão, uma vez que diferentes modos de operação podem resultar em resultados diversos. É fundamental avaliar cuidadosamente todos esses aspectos para garantir que o processo de escalonamento seja bem-sucedido e seguro.

Para enfrentar esses desafios, as ferramentas de modelagem e simulação têm sido cada vez mais utilizadas para prever e avaliar o desempenho de processos antes da implementação em escala industrial. Sendo assim, este trabalho tem como objetivo apresentar e analisar o uso de ferramentas de modelagem e simulação no problema de escalonamento de processos. Para isso, três estudos de casos em que as regras de similaridade não são aplicáveis, são apresentados: i) separação de gases por membranas em espiral; ii) reator de polimerização em suspensão do MMA; iii) reator de acoplamento oxidativo de metano. Cada caso tem sua particularidade no processo de escalonamento. Para o primeiro caso, apresenta-se como um grande conjunto de diferentes equipamentos menores se comporta. Já no segundo estudo de caso, o objetivo é identificar como a operação do equipamento muda com a mudança de escala. Por fim, no terceiro estudo de caso apresenta-se como e quais ferramentas de modelagem e simulação podem ser utilizadas para possibilitar o escalonamento de processos complexos, em que é necessário descrever com detalhes as taxas de transferência de calor e massa.

1.1 Estrutura da tese

O trabalho foi dividido em cinco capítulos, incluindo essa breve introdução. Nos próximos três capítulos serão apresentados os três estudos de caso desenvolvidos nesta tese — i) separação por membranas; ii) polimerização em suspensão; iii) reator de acoplamento oxidativo de metano — para descrever e discutir a problemática do escalonamento e algumas ferramentas de modelagem e simulação que podem ser úteis nessa etapa, respeitando as particularidades de cada processo.

No Capítulo 2 é apresentado o desenvolvimento de um modelo matemático bidimensional não isotérmico usado para descrever um sistema de separação de gases por

membranas em espiral. Apresenta-se também como esse modelo pode ser utilizado para auxiliar no design e escalonamento do processo de separação por membranas.

No Capítulo 3 foca-se na polimerização em suspensão do MMA em diferentes escalas operacionais. Descrevem-se, neste capítulo, as metodologias experimentais utilizadas nas reações e o resultados obtidos das reações de polimerização em suspensão do MMA nas diferentes escalas. É discutido também como o volume reacional pode influenciar a evolução das distribuições de massas molares e de tamanho de partículas do produto final.

No Capítulo 4 apresenta-se o processo de acoplamento oxidativo do metano e suas particularidades. Mostra-se aqui que o problema de escalonamento vai além das dimensões do reator, sendo necessário entender a fundo como as resistências a transferência de calor e massa afetam o processo.

Por fim, no Capítulo 5 são destacadas as principais conclusões obtidas para cada estudo de caso e como os procedimentos de escalonamento de processos podem ser diversos e dependentes de diferentes fatores e ferramentas. Além disso, uma seção de trabalhos futuros também é apresentada nesse capítulo. Na sequência apresentam-se as referências bibliográficas.

Esse trabalho foi desenvolvido no LMSCP(Laboratório de Modelagem, Simulação e Controle de Processos) e no EngePol (Laboratório de Engenharia de Polimerização), laboratórios do Programa de Engenharia Química (PEQ) da COPPE (Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia) da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), com agradecimentos à Petrobras S.A. e à Braskem pela colaboração.

Capítulo 2

O escalonamento por replicação: um sistema de separação por membranas.

Conforme comentado no Capítulo 1, diversos fatores devem ser considerados para viabilizar o escalonamento de um processo. No caso de processos que envolvem separação por membranas, as regras usuais de similaridade não se aplicam, pois o aumento da escala é dispendioso e tecnicamente inviável. Para superar esse entrave, é possível empregar-se o método de replicação dos módulos de membranas, no qual uma unidade de separação é composta por múltiplas unidades menores de separação, constituindo várias camadas, de folhas, elementos, tubos, bancos e trens (BAKER, 2004; RACKLEY, 2017). Neste capítulo serão apresentadas ferramentas de modelagem e simulação que podem ser aplicadas para auxiliar no desenvolvimento de projetos e no escalonamento dessas unidades de separação.

2.1 Fundamentação teórica e revisão bibliográfica

Um das fontes de energia limpas mais utilizadas no mundo é o gás natural, o qual experimentou um rápido crescimento de mercado em escala global desde final da década de 1980. Por exemplo, em setembro de 2020, foram produzidos aproximadamente 125 milhões de metros cúbicos de gás natural por dia em plataformas brasileiras (ANP, 2020) o que representa um crescimento de 96% em comparação com setembro de 2010. Ressalta-se, também, o grande crescimento da produção a partir das plataformas do pré-sal (crescimento de 1.017%, no mesmo período de comparação), cujo gás natural associado ao óleo bruto é rico em dióxido de carbono em níveis muito acima da média das reservas mundiais (ANP, 2020).

Sabe-se que o acúmulo de CO₂ na atmosfera pode levar a desequilíbrios climá-

ticos, afetar a saúde dos seres vivos e impactar o ecossistema marinho, tornando a água do mar mais ácida. Conseqüentemente, as emissões de CO₂ na atmosfera têm sido estritamente regulamentadas por legislação. Além deste, outros contaminantes também estão presentes no gás natural, como gás sulfídrico (H₂S) e vapor d'água (H₂O). Além das questões ambientais, a remoção de CO₂ e outras impurezas do gás natural também é importante para evitar problemas nas plantas industriais, como a corrosão das linhas de transporte de gás e o congelamento em alguns dutos (MOKHATAB *et al.*, 2015). Conforme determinação da ANP pela resolução n^o 16 de 17/06/2008, o gás natural a ser comercializado deve conter no máximo 3% em mol de CO₂, 14 ppm de H₂S e 0,1 g/m³ de H₂O (ANP, June 17, 2008). Portanto, o tratamento de gás natural para remoção de contaminantes pode ser considerado uma operação industrial de extrema importância.

Diversos processos de tratamento estão disponíveis para separação e remoção dessas impurezas no gás natural, incluindo o uso de solventes, métodos baseados em adsorção, uso de membranas e métodos baseados em fracionamento criogênico. A escolha do processo depende de fatores como: capital e custos operacionais, especificações do gás e leis ambientais (MOKHATAB *et al.*, 2015; SPEIGHT, 2007). Membranas poliméricas têm sido cada vez mais aplicadas nesse tipo de processo devido à fácil processabilidade, boas propriedades mecânicas, simplicidade em conceito e operação, baixo custo e consumo de energia e fácil escalabilidade (AL-OBAIDI *et al.*, 2018; JAIN *et al.*, 2015; MOKHATAB *et al.*, 2015).

A primeira empresa a estabelecer uma presença comercial nessa área foi a **Monsanto**, em 1980, produzindo a membrana *Prism*[®], para separação de hidrogênio da corrente de gás de purga de plantas de amônia (BAKER, 2004; HENIS, 1980). Em meados da década de 1980, empresas como **Cynara**, **Separex** e a **Grace Membrane Systems** estavam produzindo usinas de membranas para remover dióxido de carbono do gás natural. Esta aplicação, embora prejudicada pelos baixos preços do gás natural nos anos 90, cresceu significativamente ao longo dos anos (BAKER, 2004).

Nas últimas décadas, indústrias têm empregado processos de separação de gás por membrana para separação e recuperação de hidrogênio e amônia; em aplicações que envolvem o dióxido de carbono — recuperação aprimorada de petróleo, enriquecimento de oxigênio, produção de nitrogênio, processamento de gás natural, desidratação do ar, modernização de gás de aterro e recuperação de hélio; e em refinarias e indústrias petroquímicas (MIRANDA *et al.*, 2019). A separação de gases por membranas constitui uma área de considerável interesse de pesquisa atual, e o número de aplicações está se expandindo rapidamente (BUONOMENNA, 2017; LI *et al.*, 2021; MIRANDA *et al.*, 2019).

Uma membrana consiste em um elemento semipermeável que modera, por per-

meação seletiva, a separação das espécies químicas que estão em contato com ela (ver Figura 2.1). A separação pode envolver duas fases gasosas, duas fases líquidas ou uma fase gás e outra líquida (BAKER, 2004; SMITH, 2005a). A alimentação é separada em um retentado, que é a parte da alimentação que não passa pela membrana, e um permeado, que é a parte da alimentação que permeia através da membrana. As interações físicas e químicas entre os componentes distintos da alimentação e o material da membrana controlam as taxas de transferência de massa (AL-OBAIDI *et al.*, 2018; BAKER, 2004; IULIANELLI e DRIOLI, 2020; KARABELAS *et al.*, 2015; SHIMEKIT e MUKHTAR, 2012; SMITH, 2005a).

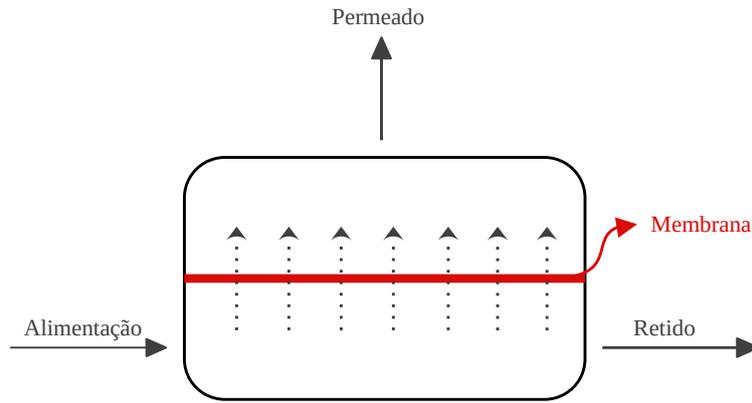


Figura 2.1: Representação genérica de um processo de separação por membranas.

O desempenho das membranas é geralmente caracterizado por dois parâmetros importantes: seletividade (α) e permeabilidade (S_i) (BAKER, 2004). A permeabilidade (às vezes descrita como o coeficiente de permeabilidade) é a capacidade do material da membrana de permitir a permeação do fluxo analisado. A permeabilidade depende do material da camada seletiva e costuma ser caracterizada em laboratório. O fluxo através da barreira da membrana pode normalmente ser descrito em termos da Equação (2.1).

$$\text{Fluxo} = \frac{\text{Permeabilidade}}{\text{Espessura}} \cdot \text{Força motriz} \quad (2.1)$$

O fluxo através da membrana aumenta com a permeabilidade e a magnitude da força motriz. A força motriz pode ser diferente para diferentes processos de separação por membrana, dependendo da pressão, concentração, gradientes elétricos ou térmicos. Em processos de separação de gás, normalmente são utilizadas membranas acionadas por pressão. Neste caso, uma mistura gasosa flui através da superfície da membrana, se dissolve seletivamente no material da membrana e atravessa a barreira da membrana sob um gradiente de pressão (pressão mais alta no lado da alimentação e pressão mais baixa no lado do permeado) (BAKER, 2004; SMITH, 2005a). Mais detalhes sobre o desempenho das membranas serão fornecidos na Seção 2.1.3.

2.1.1 Classificação das membranas

A seleção do material da membrana para o processo de separação deve considerar que o mesmo tenha um alto desempenho de separação e seja estável a longo prazo. De maneira geral, a classificação de membranas é usualmente reportada na literatura conforme fluxograma apresentado na Figura 2.2 (BAKER, 2004; MIRANDA *et al.*, 2019; SMITH, 2005a).

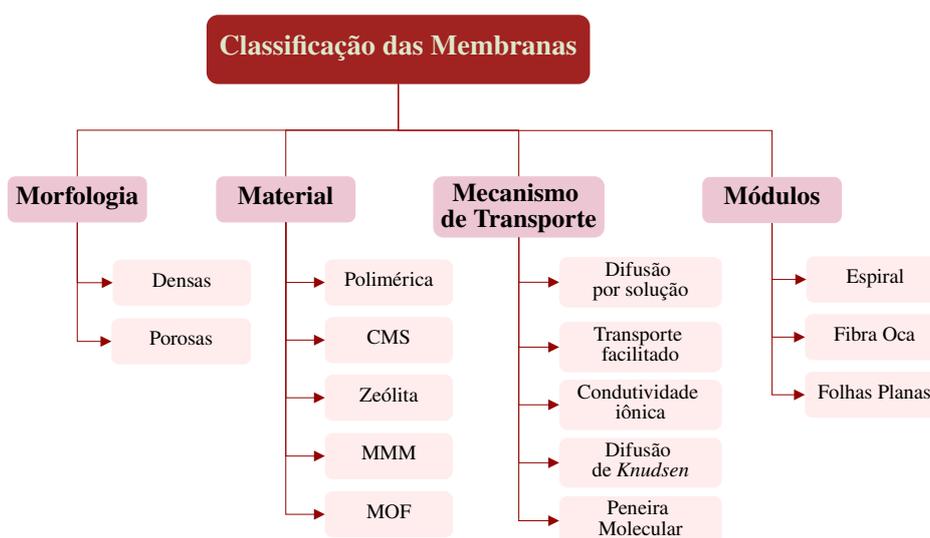


Figura 2.2: Características e mecanismos usuais nos processos de separação por membranas.

Os diferentes materiais têm suas vantagens e desvantagens. As membranas poliméricas são amplamente utilizadas, pois são mais fáceis de fabricar a um custo menor em comparação com as membranas inorgânicas (SCHOLES e KENTISH, 2012). No entanto, os filmes poliméricos podem apresentar baixas permeabilidades e seletividades a gases e estão sujeitos a plastificação, porosidades heterogêneas e à desativação por agentes venenosos (HOU *et al.*, 2019; MIRANDA *et al.*, 2019; ROBESON, 1991).

As membranas de CMS (do inglês *Carbon Molecular Sieve*) ou peneiras moleculares de carbono constituem uma classe de materiais de carbono amorfo, com poros relativamente pequenos e distribuição de tamanho estreita, permitindo a separação em nível molecular. Entretanto, as membranas desse tipo podem ser frágeis e de difícil escalonamento (CAMPOS *et al.*, 2018; HOU *et al.*, 2019).

As zeólitas são materiais aluminossilicatos hidratados, com boas propriedades de troca iônica e sorção. Nas membranas desse tipo de material o transporte é baseado nos tamanhos dos poros e na sua polaridade. Em comparação com as membranas poliméricas, elas possuem uma maior estabilidade térmica e química, altas seletividades e permeabilidades (HOU *et al.*, 2019).

Os materiais metálicos orgânicos ou MOF (do inglês *Metal Organic Frameworks*)

são híbridos constituídos por nós metálicos que, ligados entre si, dão origem a estruturas porosas. A fabricação desse tipo de material é cara, difícil e os filmes produzidos são bem frágeis (FANG *et al.*, 2020).

As membranas de matriz mista ou MMM são materiais híbridos produzidos pela mistura de polímeros e cargas inorgânicas, como carvão ativado, nanotubos de carbono, zeólitas, sílica, peneiras moleculares e MOFs. Por isso, suas propriedades finais podem ser manipuladas com alta flexibilidade; em contrapartida, a matriz e o enchimento devem ser compatíveis, para evitar a sedimentação e agregação do enchimento durante a preparação da membrana (FANG *et al.*, 2020).

De acordo com a morfologia da membrana, elas podem ser divididas em duas grandes categorias: (i) densas e (ii) porosas. Nas membranas densas o transporte é usualmente estabelecido pelo mecanismo de sorção-difusão, no qual o gás ou líquido da corrente de alimentação difunde-se na superfície da membrana e depois desorve-se na interface a jusante. Outros tipos de mecanismo de transporte, como condutividade iônica ou transporte facilitado, também podem ser usados em membranas densas. A permeabilidade depende da solubilidade e da difusividade do permeado no material da membrana (HABERT *et al.*, 2006; SMITH, 2005a). A difusão através da membrana pode ser lenta, mas altamente seletiva. Assim, para a separação de moléculas pequenas, uma alta permeabilidade ou alto fator de separação podem ser alcançados, mas não os dois (SMITH, 2005a).

As membranas porosas são caracterizadas por poros interconectados e pelo mecanismo de transporte advectivo. Em linhas gerais, os dois principais mecanismos de transporte das membranas porosas são: difusão de Knudsen e peneiramento molecular. Nessas membranas os poros são bem pequenos, mas maiores que as moléculas dos componentes da mistura. Assim, se o tamanho das moléculas de alguns componentes da mistura forem maiores que os poros, a difusão desses compostos será prejudicada, resultando na separação. Para membranas porosas a permeabilidade é alta, mas a seletividade é baixa para moléculas pequenas (BAKER, 2004; HABERT *et al.*, 2006; SMITH, 2005a).

2.1.2 Módulos de membranas

Existem várias configurações de módulos de membranas disponíveis para aplicações de separação de gás em escala industrial, as quais incluem: (i) fibra oca; (ii) placa e estrutura e (iii) em espiral. Os processos de membrana, de acordo com os requisitos da aplicação, empregam mais de um módulo de vários estágios em diferentes configurações. O tipo de módulo, seu arranjo no sistema de processo e o projeto geral do sistema de processo são todos baseados nos parâmetros absolutos de engenharia e na meta para obtenção da máxima eficiência, que serão abordados

na Seção 2.1.3 (LI *et al.*, 2021; SALIM *et al.*, 2018). De maneira resumida, são descritos abaixo os principais módulos de membranas usados industrialmente.

2.1.2.1 Placa e estrutura

A configuração em um módulo de placa plana e estrutura é formada colocando duas folhas de membrana de frente uma para a outra e separadas por um espaçador, o qual mantém o fluxo constante para as correntes de permeado e alimentação. Um esquema geral deste tipo de módulo é mostrado na Figura 2.3. Neste módulo, mais de uma membrana pode ser acomodada de forma empilhada uma sobre a outra. A alimentação e o lado permeado das membranas se sobrepõem, dando a impressão de um compartimento individual feito de um conjunto de membranas.

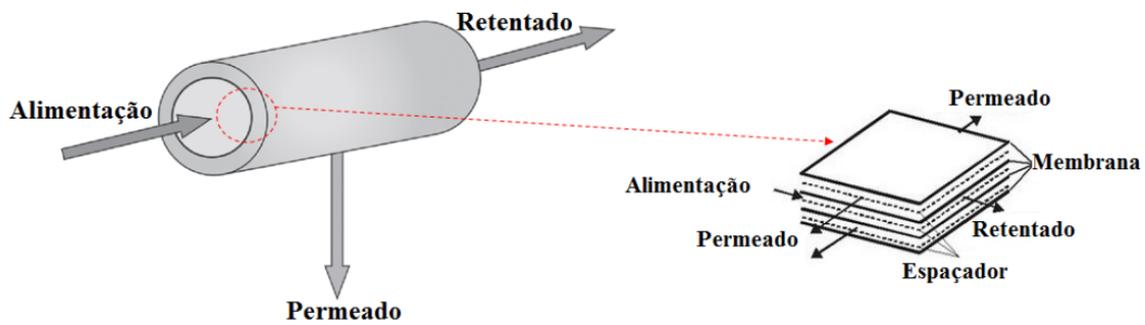


Figura 2.3: Estrutura do módulo de membrana de placa e estrutura. Figura adaptada de RACKLEY (2017)

A densidade de empacotamento normal que pode ser obtida no módulo de placa e estrutura está na faixa de 100 a 400 m^2/m^3 (DRIOLI e BARBIERI, 2018). A alimentação é introduzida neste módulo a partir do lado de alimentação, que se desloca através da membrana para o canal de permeado e finalmente entra em um canal comum de permeado, retirando o permeante do módulo. Geralmente, o módulo de placa e estrutura é usado para aplicações de pequena escala, devido a seus altos custos e problemas de vazamento. Essa configuração é muito prática para processos de separação por pervaporação, mas não é eficiente para aplicações de separação de gás. Módulos de placa e quadro raramente são usados hoje em dia (BAKER, 2004; DRIOLI e BARBIERI, 2018; RACKLEY, 2017).

2.1.2.2 Fibra oca

Os módulos de fibra oca são constituídos por longos e finos tubos ocos (ou fibras) de membranas. Centenas de milhares de fibras com usualmente 1,0 m de comprimento e 0,2 - 0,25 μm de diâmetro são agrupadas em um tubo coletor com suas extremidades conectadas a um suporte (chamado espelho), geralmente construído

em epóxi, que separa a corrente de alimentação da corrente de permeado. Para separação de gases, a alimentação escoá por fora das fibras e a permeação ocorre radialmente para dentro da fibra. O permeado percorre a fibra até sua extremidade, onde se mistura com as outras correntes de permeado que saem de cada fibra, formando uma corrente total de permeado, a qual é coletada no tubo coletor central. A corrente de retentado, ou seja, a parte da corrente de alimentação que não permeou, é retirada pelo casco do tubo coletor (CRIVELLARI, 2016; RACKLEY, 2017). Um esquema ilustrativo do processo citado é apresentado na Figura 2.4.

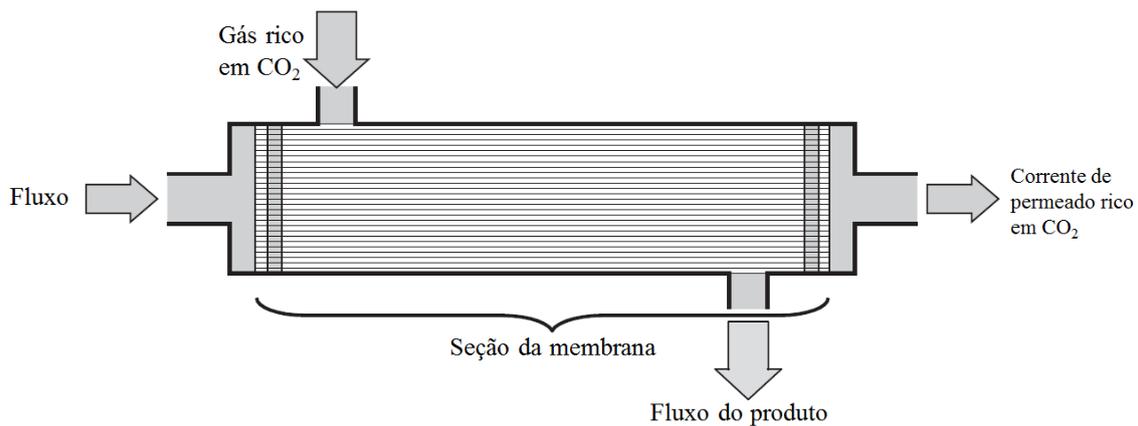


Figura 2.4: Estrutura do módulo de membrana de fibra oca. Figura adaptada de RACKLEY (2017)

Módulos de fibra oca são normalmente aplicados em operações com fluxos menores, com a vantagem de proporcionar maior densidade de empacotamento, de modo que os arranjos de fibra oca são normalmente menores que os módulos em espiral. Além disso, o material da membrana é autossuportado (não demanda usualmente o uso de suportes mecânicos, como espaçadores) e pode suportar alta pressão de alimentação e baixa pressão de permeado (CRIVELLARI, 2016; LI *et al.*, 2021; RACKLEY, 2017). A principal desvantagem do módulo de membranas em fibra oca é que ele requer o pré-tratamento da corrente de alimentação para remover partículas grandes que podem entupir as fibras do módulo e reduzir severamente sua eficiência. Além disso, o tempo de processamento do módulo por unidade de área é muito alto, quando comparado a outros módulos (RACKLEY, 2017).

2.1.2.3 Espiral

Módulos de membranas em espiral ou espiraladas consistem em várias folhas de membrana enroladas em um tubo coletor central perfurado. Cada folha de membrana, ou envelope, consiste de duas membranas separadas por um espaçador e seladas em três lados, deixando um lado aberto para remoção do permeado. Este módulo fornece uma densidade de empacotamento em torno de 300 a 1000 m^2/m^3 .

Uma configuração genérica de um módulo em espiral é apresentada na Figura 2.5 (CRIVELLARI, 2016; RACKLEY, 2017).

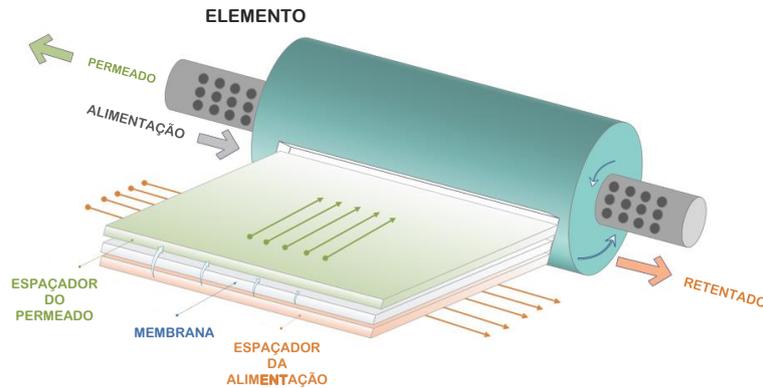


Figura 2.5: Estrutura do módulo de membrana em espiral. Figura adaptada de DE MENEZES *et al.* (2020).

As principais vantagens dos módulos de membranas em espiral são (DORTMUNDT e DOSHI, 1999; RACKLEY, 2017):

- Fácil construção;
- Baixo custo de instalação e operação;
- Trabalham com baixas temperaturas de entrada do gás;
- Boa transferência de massa devido ao espaçador de alimentação;
- Conseguem lidar com altas pressões operacionais (principal vantagem em relação às membranas de fibra oca nos processos de separação de gás).;
- São mais resistentes à incrustações.

Geralmente, vários módulos são montados juntos em um único vaso de pressão, de modo a aumentar a eficiência e reduzir os custos, formando os elementos. O comprimento do tubo coletor depende do diâmetro e do número de elementos. Usualmente, nas aplicações industriais, elementos com $0,2\text{ m}$ de diâmetro e 1 m de comprimento são usados (RACKLEY, 2017). Em aplicações de processamento de gás natural, tipicamente de dez a doze elementos são dispostos em série dentro de tubos coletores, que se organizam em paralelo, constituindo um banco. Os bancos são alinhados, também em paralelo para compor um trem. Finalmente, os trens são organizados em paralelo para formar o estágio de separação por membrana (RACKLEY, 2017).

É importante ressaltar que os atuais módulos de separação de gás disponíveis comercialmente usam módulos em espiral ou de fibra oca (DORTMUNDT e DOSHI,

1999; DRIOLI e BARBIERI, 2018; HAN *et al.*, 2019; RACKLEY, 2017). As membranas espiraladas são mais utilizadas, devido à maior resistência a incrustações e capacidade de operar com pressões mais altas que as membranas de fibra oca, principalmente na remoção de CO₂ do gás natural produzido nas plataformas de petróleo, as quais operam com altas pressões (DIAS *et al.*, 2020; HAN *et al.*, 2019).

2.1.3 *Design* de processo e escalonamento

À medida que os sistemas de membrana são desenvolvidos para implantação comercial, seu *design* e condições operacionais devem ser escolhidos cuidadosamente para cada processo. Com o intuito explorar plenamente a capacidade máxima de separação da membrana, os seguintes requisitos gerais precisam ser atendidos (ABETZ *et al.*, 2006; HARLACHER e WESSLING, 2015; MULDER, 1996):

- Resistência a efeitos mecânicos, térmicos e químicos;
- Distribuição de alto fluxo para evitar a presença de zonas mortas e canalização;
- Baixas perdas de carga;
- Resistência a incrustações e facilidade de limpeza;
- Baixo custo de fabricação e operação de módulos;
- Facilidade de substituição da membrana.

Outros desafios a serem enfrentados nesse processo, incluem (i) a estabilidade e durabilidade dentro do ambiente industrial, visto que a vida útil da membrana deve ser compatível com a sua aplicação, (ii) a análise em nível de planta, com o intuito de otimizar a configuração do sistema e parâmetros operacionais, e (iii) baixa relação custo / benefício (RACKLEY, 2017). A importância desses elementos varia com base na configuração do processo e na aplicação específica. Nos processos de separação de gás, os fatores mais importantes são a alta densidade de empacotamento e a baixa queda de pressão dos fluxos de produto.

No que diz respeito às condições operacionais, os fatores que determinam o desempenho de uma membrana são: (i) seletividade, α , definida como a razão entre as permeabilidades de dois componentes de uma mistura (Equação (2.2)), representando a capacidade de separação da membrana; (ii) e a razão entre as pressões das correntes, γ , calculada como a razão entre a pressão da corrente de retentado e a pressão da corrente de permeado (Equação (2.3)) (ADEWOLE *et al.*, 2013; BAKER, 2004).

$$\alpha = \frac{S_i}{S_j} \tag{2.2}$$

$$\gamma = \frac{P_R}{P_P} \quad (2.3)$$

Com base nesses parâmetros é possível encontrar regiões de operabilidade aplicáveis em cada processo. Por exemplo, quando a seletividade da membrana é muito maior que a razão de pressões, a região de operação da membrana é chamada de região limitada pela razão de pressões, em que o desempenho é independente da seletividade. Se a razão de pressões é muito maior que a seletividade, então a região é chamada de limitada pela seletividade, na qual o desempenho é independente da razão de pressões. Entre esses dois casos limites, há uma região intermediária em que tanto a razão de pressão quanto a seletividade da membrana afetam o seu desempenho (BAKER, 2004).

Essas três regiões são ilustradas na Figura 2.6, na qual o perfil de concentração do permeado *versus* a razão de pressões para uma membrana com seletividade de 30 é apresentado. Quando a razão entre as pressões é igual a 1, ou seja quando a pressão de alimentação igual à pressão do permeado, não há separação (ADEWOLE *et al.*, 2013; BAKER, 2004). À medida que a diferença de pressões aumenta, a concentração do permeado começa a subir, saindo da região limitada pelas pressões e indo para a região intermediária. Quando a razão de pressões é muito alta, quatro ou cinco vezes maior que a seletividade, a membrana entra na região limitada pela seletividade (BAKER, 2004).

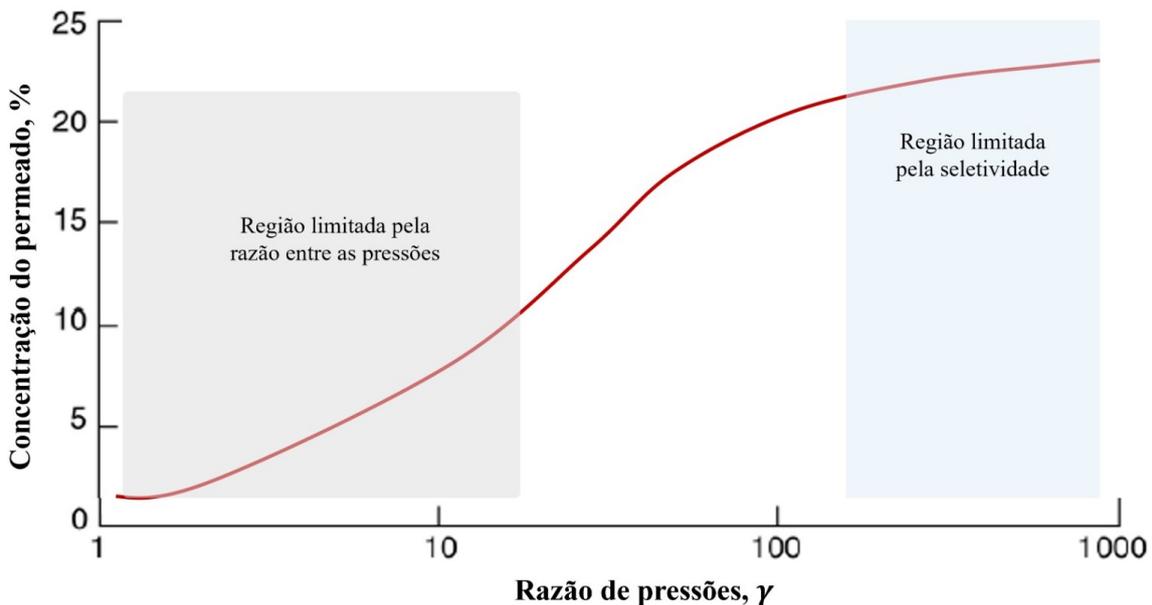


Figura 2.6: Perfil de concentração do permeado para uma membrana de separação de nitrogênio de uma mistura com vapor de água e seletividade de 30, em função da razão de pressões (BAKER, 2004).

A relação entre a seletividade e a razão de pressões é importante por causa da limitação prática da razão de pressões alcançável em sistemas reais de separação

de gás. A compressão da corrente de alimentação a uma pressão muito alta ou a extração de um vácuo muito forte no lado do permeado da membrana para atingir grandes razões de pressão requerem altas quantidades de energia e bombas caras. Como resultado, as taxas de pressão práticas típicas estão na faixa de 5–20. Como a razão de pressões usuais na maioria das aplicações de separação de gás é limitada, membranas com altas seletividades não atingem o seu máximo potencial de separação (BAKER, 2004).

Outro fator que determina o desempenho de uma membrana é o grau de separação necessário. O objetivo usual de um sistema de separação de gás é produzir uma corrente de retentado livre do componente permeável e uma pequena corrente de permeado altamente concentrada no componente permeável. Esses dois requisitos não podem ser atendidos simultaneamente. Por isso, deve-se fazer um balanço entre recuperação e pureza. O atributo do sistema que caracteriza essa compensação é chamado de *stage-cut*, θ , definido como a razão entre o fluxo de permeado e o fluxo de alimentação (Equação (2.4)). O efeito do *stage-cut* no desempenho da membrana é ilustrado na Figura 2.7 (BAKER, 2004).

$$\theta = \frac{\text{Fluxo de permeado}}{\text{Fluxo de alimentação}} \quad (2.4)$$

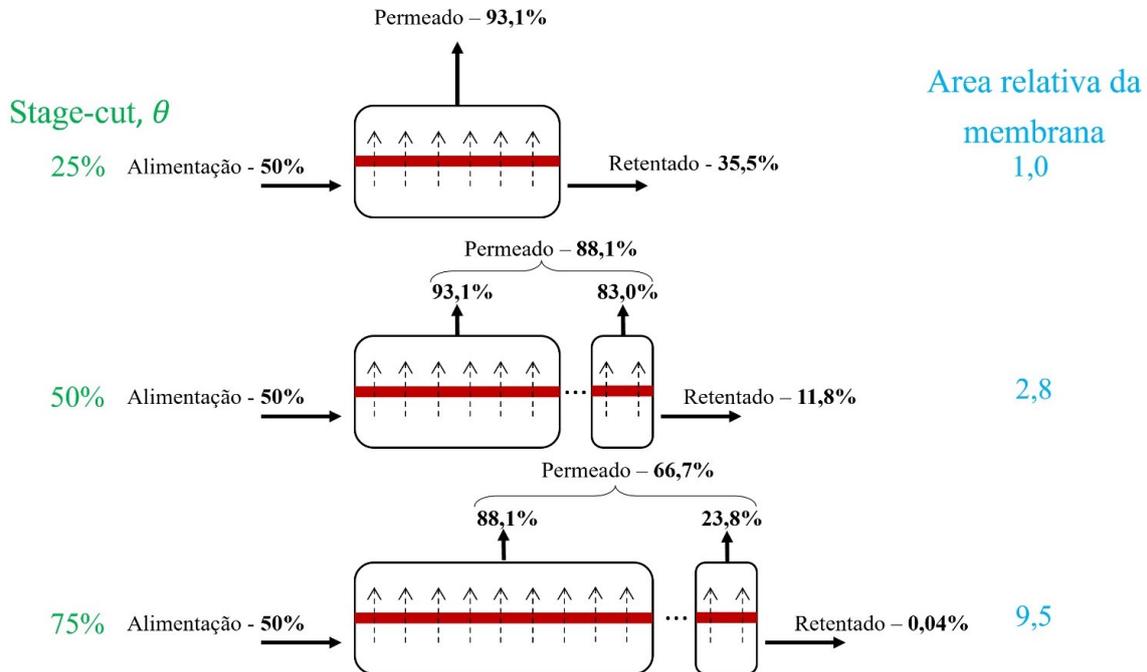


Figura 2.7: Efeito do *stage-cut* na separação de uma mistura gasosa de dois componentes, com alimentação equimolar, razão de pressões e seletividade iguais a 20 (BAKER, 2004).

No exemplo mostrado na Figura 2.7, o gás de alimentação contém 50% de um gás permeável (i) e 50% de um gás relativamente impermeável (j). As condições

de operação consideradas deste sistema são: $\gamma = 20$ e $\alpha = 20$. Com $\theta \approx 0\%$, a corrente de permeado produzida contém 94,8% do componente i (seu valor máximo). Porém, a corrente de retentado possui uma composição muito próxima da corrente de alimentação e a corrente de permeado é extremamente pequena. Para aumentar a fração do gás de alimentação que permeia a membrana, aumenta-se a área de troca e conseqüentemente, a concentração do componente permeável no resíduo e nas correntes de permeado diminui (BAKER, 2004).

Com um *stage-cut* de 25%, a concentração do gás permeado cai de 94,8% para 93,1%. A concentração da corrente residual de gás permeável é então de 35,5%. Aumentando a fração do gás de alimentação que permeia a membrana para 50%, adicionando mais área de membrana, produz-se uma corrente residual contendo 11,8% do gás permeável. No entanto, o gás que permeia a área da membrana adicionada contém apenas 83,0% do componente permeável, de modo que a concentração média do componente permeável na corrente de permeado é reduzida de 93,1% para 88,1%. Se a fração do gás de alimentação que permeia a membrana for aumentada para 75% pela adição de ainda mais área de membrana, a concentração do componente permeável na corrente de resíduo é reduzida para apenas 0,04%. No entanto, o gás que permeia a área da membrana adicionada contém apenas 23,8% do componente permeável, menos do que o gás de alimentação original. A concentração média do componente permeável no gás de alimentação é, portanto, reduzida para 66,7%. Isso significa que metade do componente menos permeável foi perdida no fluxo de permeado (BAKER, 2004).

Os exemplos apresentados na Figura 2.7 ilustram a compensação entre recuperação e pureza. Um processo com uma membrana de estágio único pode ser projetado para recuperação máxima ou pureza máxima, mas nunca ambos. Os cálculos também mostram que as membranas podem produzir fluxos de gases residuais muito puros, enriquecidos no componente menos permeável, embora com baixas recuperações. No entanto, o enriquecimento do componente mais permeável no permeado nunca pode ser maior do que a seletividade da membrana, de modo que uma membrana com baixa seletividade produz um permeado apenas ligeiramente enriquecido (BAKER, 2004). Além disso, os exemplos da Figura 2.7 mostram que aumentar o *stage-cut* para produzir um fluxo de resíduo puro requer um aumento desproporcional na área da membrana. No exemplo mostrado, isso significa que permear os primeiros 25% do gás de alimentação requer uma área de membrana relativa de 1, permear os próximos 25% requer um incremento de área de membrana de 1,8 e permear os próximos 25% requer um incremento de 6,7 (BAKER, 2004).

Tendo em vista os desafios comentados nos parágrafos anteriores, como as limitações operacionais de membranas usuais (razão de pressões, seletividade e grau de separação necessário), um sistema de membrana com apenas um estágio pode

não fornecer a separação desejada. Sendo assim, para superar esses problemas, sistemas com vários estágios de membranas e diferentes módulos são utilizados. A Figura 2.8 apresenta diversas configurações possíveis para um sistema de membrana com múltiplos estágios:

- (a) Alimentação em Paralelo;
- (b) Retentado em série;
- (c) Alimentação em paralelo, seguida por retentado em série;
- (d) Reciclo do retentado, seguido de permeado em série;
- (e) Reciclo do retentado.

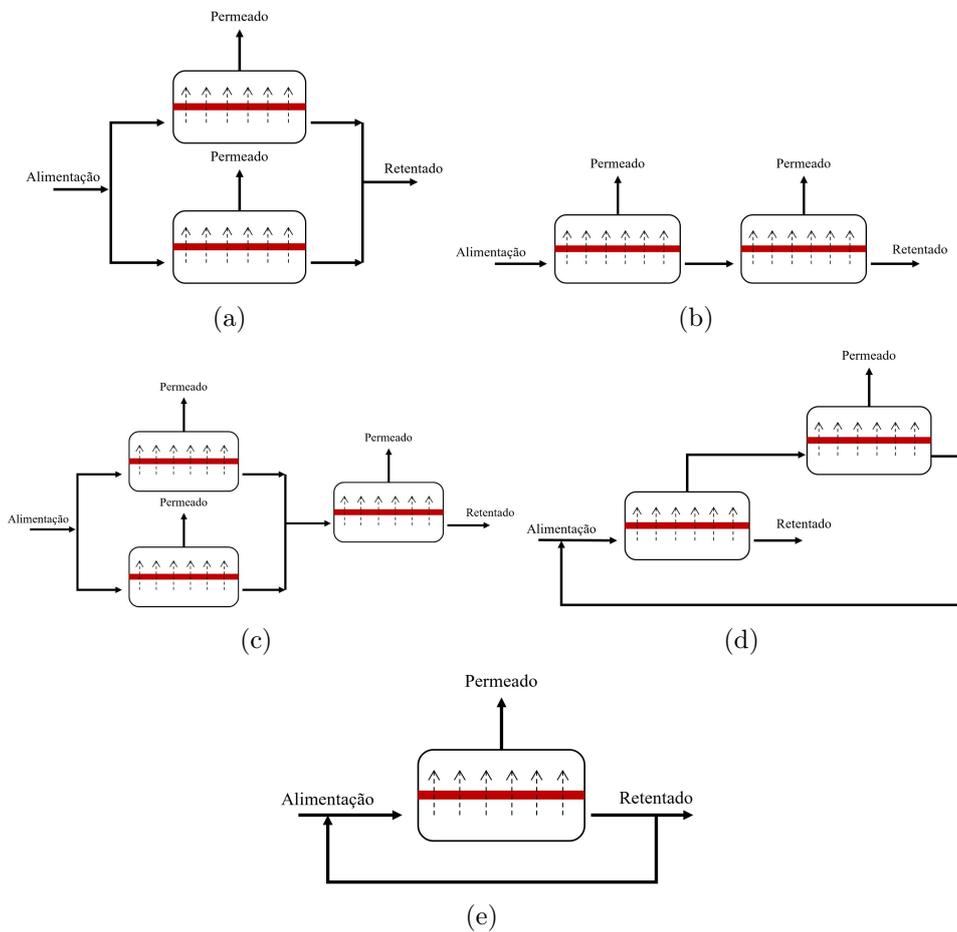


Figura 2.8: Configurações de membranas com múltiplos estágios. (a) paralelo, (b) retentado em série, (c) paralelo e série, (d) permeado em série, (e) reciclo. Figura adaptada de WANKAT (2012)

A configuração paralela permite aumentar a taxa de alimentação e é usada em todas as separações de membrana. O modo de operação paralela é semelhante ao

aumento do diâmetro de uma coluna de destilação ou absorção (WANKAT, 2012). O sistema com a configuração de retentado em série aumenta a pureza da corrente de retentado e, simultaneamente, permite aumentar a recuperação das espécies mais permeáveis, com a desvantagem de diminuir a pureza do permeado e a recuperação dos componentes retidos. O sistema funciona de modo aproximadamente análogo a um extrator. Outra configuração possível é a combinação dos sistemas anteriores, chamada de configuração paralelo e série.

O sistema do permeado em série é usado quando o produto permeado não é de pureza alta o suficiente. O principal custo de operação da maioria dos separadores de membrana é a diferença de pressão necessária para forçar a permeação através da membrana (BAKER, 2004). Esta configuração exige a instalação de um compressor ou bomba adicional para repressurizar o permeado para o próximo separador de membrana. Uma das principais desvantagens dos separadores de membrana é que estágios adicionais para o permeado não reutilizam o agente separador de energia (pressão) (WANKAT, 2012).

O modo de reciclagem de retentado ou de alimentação é a última configuração discutida. O reciclo permite uma alta taxa de fluxo no módulo de membrana, aumentando as taxas de transferência de massa e minimizando problemas de entupimento. As mesmas taxas de fluxo elevadas podem ser obtidas sem a reciclagem, mas seria necessário um sistema de membrana muito longo para ter um tempo de residência suficientemente longo (BAKER, 2004; WANKAT, 2012).

Apesar do assunto membranas ser discutido desde a década de 1960, detalhes sobre escalonamento e fabricação desses sistemas de separação não é bem documentado (MIRANDA *et al.*, 2019; SALIM *et al.*, 2019). A grande maioria dos trabalhos é focada no relato sobre o desempenho e potencial do material desenvolvido para aplicações específicas (ADEWOLE *et al.*, 2013; BRINKMANN *et al.*, 2015; CHEN *et al.*, 2020a; IULIANELLI e DRIOLI, 2020; KOROS e MAHAJAN, 2000; LIN *et al.*, 2013; LOKHANDWALA *et al.*, 2010; SCHOLES e KENTISH, 2012). CHEN *et al.* (2020a), por exemplo, apresentaram importantes diretrizes para o escalonamento de processos de nanofiltração em membranas, para o tratamento de água e outras aplicações. CHEN *et al.* (2020b) aplicaram membranas de transporte facilitado para captura de CO₂ do gás de combustão, que posteriormente foram escalonadas para membranas do tipo espiral. Os autores focaram no desenvolvimento de procedimentos e otimização das condições experimentais para a fabricação dos módulos de membranas em espiral.

A empresa americana *Compact Membrane Systems* (CMS) desenvolveu uma membrana de fluoropolímero contendo prata, conhecida como *Optiperm*, para a separação de olefinas de correntes contendo parafinas. Os autores fizeram inúmeros testes laboratoriais e foram pioneiros em testes em escala industrial (CMS, 2017,

2018, 2021). Recentemente, em parceria com a Braskem, a CMS iniciou um programa de demonstração da plataforma *Optiterm* para a separação de parafinas de olefinas leves nas instalações da Braskem em Marcus Hook, USA (CMS, 2022).

É importante ressaltar que para o escalonamento das membranas supra citadas, vários testes experimentais em unidades em escala piloto são feitos, consumindo muito dinheiro e tempo dos pesquisadores. Além disso, a natureza de múltiplos estágios das membranas não faz parte dos softwares comerciais e os modelos disponíveis na literatura não a consideram (SALIM *et al.*, 2019). É nesse sentido, que modelos matemáticos que considerem módulos inteiros de membranas, se apresentam como excelentes alternativas para testar o escalonamento e desenvolvimentos de novas membranas.

2.1.4 Modelagem das membranas em espiral

A modelagem e simulação de processos são importantes para analisar como pequenas mudanças podem apontar melhorias significativas no seu custo-benefício, bem como, auxiliar no desenvolvimento de processos em escala industrial. Nesse contexto, a modelagem matemática de sistemas de separação por membrana é fundamental para avaliar o desempenho de separação, otimização, controle e monitoramento destes. Vários modelos e abordagens de cálculo têm sido propostos para representar separações por membrana, considerando diferentes padrões de fluxo e configurações de módulos. Vários deles concentraram-se em misturas binárias de gases e apenas alguns consideraram as misturas de multicomponentes (AHSAN e HUSSAIN, 2016; ALSHEHRI, 2015; AMOOGHIN *et al.*, 2013; COKER *et al.*, 1999; DIAS *et al.*, 2020; DONGJIE *et al.*, 2012; MARRIOTT e SORENSEN, 2003; PAN, 1986; QI e HENSON, 1997; SHINDO *et al.*, 1985).

SHINDO *et al.* (1985) desenvolveram um modelo para a permeação em membranas de estágio único para misturas gasosas multicomponentes seguindo cinco padrões de fluxo distintos. De modo geral, este modelo pode ser usado para simular configurações de membranas em fibras ocas e espiral. Os resultados do modelo mostraram boa concordância com os dados experimentais. Embora este modelo seja muito popular na literatura para descrever a permeação de misturas de gases multicomponentes através de membranas, a abordagem numérica empregada, o método de chute, apresenta convergência lenta e instabilidades numéricas, dificultando seu uso em aplicações de tempo real mais complexas, como controle e monitoramento. Além disso, o modelo não fornece os perfis de vazões ou composições, apenas os valores totais finais.

PAN (1986) desenvolveu um modelo matemático para sistemas de permeação multicomponentes com membranas de fibra oca assimétricas de alto fluxo. O mo-

delo leva em consideração a variação da pressão do permeado no interior da fibra. Quando a queda de pressão no permeado é desprezível, o modelo produz uma solução analítica simples para o cálculo da área da membrana que elimina a etapa de integração numérica necessária nos métodos existentes. Experimentos de permeação multicomponente em laboratório validaram o modelo matemático e demonstraram a viabilidade técnica do uso da fibra oca de acetato de celulose assimétrica de alto fluxo para separação de H_2 , CO_2 e H_2S .

QI e HENSON (1997) desenvolveram dois modelos multicomponentes para membranas em espiral. O primeiro modelo foi derivado de balanços de massa e da lei de Darcy considerando padrões de fluxo cruzado. As equações básicas de transporte foram resolvidas usando o método de chute. O segundo modelo, um modelo aproximado, foi formulado a partir do primeiro modelo, assumindo uma taxa de fluxo de retentado constante ao longo da direção do fluxo de permeado. O sistema resultante foi resolvido com uma aproximação de Runge-Kutta-Gill de quarta ordem. Os modelos forneceram resultados muito semelhantes, mas o segundo modelo exigiu significativamente menos esforço computacional.

Recentemente, DIAS *et al.* (2020) apresentaram um modelo bidimensional para descrever as separações de gases em uma membrana em espiral em fluxo cruzado. O modelo foi resolvido com o auxílio de uma formulação Explícita de Euler e comparado com o método de chute. O método de Euler proposto foi mais rápido e eficiente que o outro. O modelo também apresentou bom desempenho quando avaliado em quatro estudos de caso diferentes e várias condições de operação. Além disso, o modelo proposto permitiu a previsão de composições e vazões ao longo da folha da membrana.

Os modelos apresentados até agora focam em compreender apenas os perfis de concentração e eficiência de separação nas unidades de membranas, porém, os efeitos térmicos também são muito importantes e merecem a devida atenção, pois os perfis de temperatura podem afetar fortemente as características morfológicas e o desempenho dos separadores de membrana. Por exemplo, o inchaço e o envelhecimento da membrana causados pelo acúmulo de gotículas de líquido, que pode ocorrer quando a temperatura do retentado é menor que sua temperatura de orvalho (BAKER, 2004; SCHOLZ *et al.*, 2013; SMITH, 2005b). Portanto, para compreender esses efeitos, é necessário desenvolver, implementar e resolver equações de balanço de energia em modelos fenomenológicos de unidades de separação por membrana.

Poucos trabalhos descreveram os efeitos térmicos que podem ser observados em unidades de separação por membrana. CORNELISSEN (1993) analisou as mudanças de temperatura em um módulo de membranas em espiral. O autor sugeriu que o efeito do calor não deveria ser calculado como a contribuição dos coeficientes de Joule-Thomson individuais dos componentes puros. Além disso, os principais resul-

tados indicaram que o processo de permeação ocorreu de forma quase isotérmica, devido à alta condutividade da membrana.

COKER *et al.* (1999) desenvolveram um modelo para descrever as mudanças de temperatura associadas aos fenômenos de permeação em membranas de fibras ocas dispostas de acordo com cinco padrões de fluxo distintos. O modelo considerou os balanços de massa e energia, incluindo também a transferência de calor através da parede da fibra. Os autores ilustraram por meio de simulações o efeito da composição do gás de alimentação e da vazão nos perfis de temperatura para uma unidade de separação de ar.

SCHOLZ *et al.* (2013) publicaram um estudo que propôs um modelo matemático considerando alguns efeitos não ideais como o efeito Joule-Thomson, comportamento real do gás, polarização da concentração e perda de pressão. Os autores observaram que as medições de gás puro em uma única pressão de alimentação foram suficientes para prever o comportamento do gás misturado ao módulo. Investigaram a influência de efeitos não ideais na eficiência do módulo em dois estudos de caso, a separação de CO₂/propano e de misturas de gás CO₂/metano. Para o primeiro caso, as curvas de concentração de CO₂ versus comprimento do módulo foram coerentes com os cenários ideal e real. A divergência das curvas no segundo caso foi atribuída à influência de efeitos não ideais. As simulações concordaram com os dados obtidos para as misturas de gases medidos em um módulo de membrana de poliimida comercial. Os autores também relataram um erro significativo nas simulações do caso 2, relacionado à remoção de CO₂ de uma mistura à base de metano.

Outros modelos para permeação através de membranas em espiral também foram relatados na literatura, porém para descrição de nanofiltração de solvente orgânico (SHI *et al.*, 2015), pervaporação de misturas binárias de líquidos (CAO e A. HENSON, 2002; JAIN *et al.*, 2015) e osmose reversa (AL-OBAIDI *et al.*, 2018; MARRIOTT e SORENSEN, 2003).

2.1.5 Considerações finais

Apresentaram-se nesta seção aspectos importantes sobre membranas e seus principais tipos, particularidades e dificuldades, com ênfase nas membranas do tipo espiral para separação de gases. Além disso, foi feito um levantamento sobre o estado da arte dessas membranas e sobre o seu escalonamento e *design*. Ainda que existam estudos sobre nesse tema, a maioria foca no desenvolvimento de novos materiais e em unidades em escala de bancada para aplicações diversas (nanofiltração, purificação de água, osmose reversa, separação de gases, dentre outras). Assim, são escassos os estudos focados na modelagem de módulos industriais de membranas. Além disso, as metodologias experimentais atuais de escalonamento de membranas

são caras e demandam muito tempo para implementação, comissionamento e validação. Sendo assim, faz-se necessário o desenvolvimento de modelos e procedimentos que preencham essa lacuna.

2.2 Modelagem do processo de separação por membranas

2.2.1 Descrição do processo

Este trabalho é focado na modelagem e simulação de unidades de separação de membranas em espiral usadas em campos *offshore* para separação de CO_2 do gás natural. Essa é uma demanda industrial real da indústria petrolífera brasileira, por conta do alto teor de CO_2 no gás produzido no pré-sal e das limitações impostas às emissões de CO_2 na atmosfera (FONTOURA *et al.*, 2022).

Industrialmente, essas unidades de separação são compostas por várias camadas, constituídas de folhas planas de membrana separadas por um espaçador de permeado. As folhas são conectadas a um tubo coletor perfurado, localizado no centro do elemento. Os elementos são dispostos em série no interior dos tubos, que se organizam em paralelo, constituindo um banco. As margens são alinhadas paralelamente para compor um trem. Por fim, os trens são organizados em paralelo para formar o estágio de separação por membrana, como pode ser visto na Figura 2.9. Trata-se, portanto, da replicação e rearranjo de unidades simples em configurações série-paralelo, de forma que o problema de escalonamento consiste essencialmente na construção desses sistemas. Para que o escalonamento seja possível, é necessário que esses arranjos sejam construídos de maneira automática para distintos arranjos.

A alimentação de gás entra no estágio de membrana e é dividida entre os tubos. Dentro deles, o gás de alimentação entra no primeiro elemento, onde encontra as folhas. Os gases altamente permeáveis do gás natural, como CO_2 e CH_4 , permeiam através da membrana devido à diferença de pressão parcial entre as camadas, são coletados pelo tubo de permeado e são misturados com o fluxo de gás de permeado que foi coletado pelos outros elementos. A fração de gás que não permeia através da membrana deixa o elemento no fluxo de retentado e entra no próximo elemento como uma corrente de alimentação de gás. Assim, as correntes retentado e permeado fluem na configuração contra-corrente.

2.2.2 Modelagem da folha

Apresenta-se nesta seção o desenvolvimento detalhado da modelagem bidimensional das folhas de membranas em espiral utilizadas em processos de separação

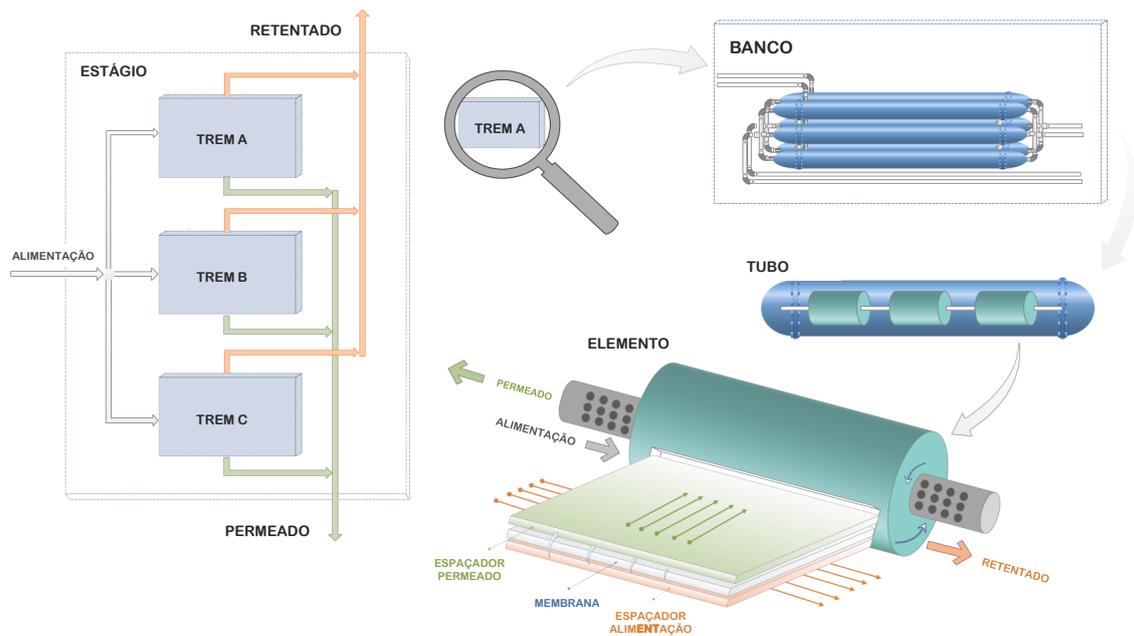


Figura 2.9: Esquema representativo da organização dos módulos de membranas utilizados no processamento de gás natural. Figura adaptada de (DE MENEZES *et al.*, 2020).

de gases. O modelo é constituído pelas equações fundamentais de conservação de massa e energia, juntamente com as equações constitutivas para o mecanismo de permeação do tipo solução-difusão e equações de estado para a descrição do efeito Joule-Tompson.

As temperaturas e os fluxos molares de retentado e permeado, assim como frações molares, foram determinados, para cada elemento da malha, em função das pressões e concentrações locais de alimentação (retentado) e permeado, a partir do modelo solução-difusão. As pressões locais foram consideradas constantes e, devido ao pequeno tempo de residência na membrana, o transporte de massa e energia das correntes retentado e permeado foram descritos por mecanismo puramente convectivo, bem como a hipótese de estado quase-estacionário foi utilizada. A Figura 2.10 representa o elemento de volume do módulo da membrana em espiral utilizado para o desenvolvimento do modelo, contendo as secções de alimentação e permeação e a camada de membrana. Adicionalmente, as seguintes hipóteses foram admitidas:

1. A permeação do gás através da barreira da membrana é suficientemente rápida, o que permite negligenciar as taxas de acúmulo de massa no filme da membrana;
2. As quedas de pressão das correntes são desprezíveis ao longo da folha da membrana. Embora as quedas de pressão possam ser altas em módulos de separação por membrana industriais, dados industriais reais indicam que as quedas de

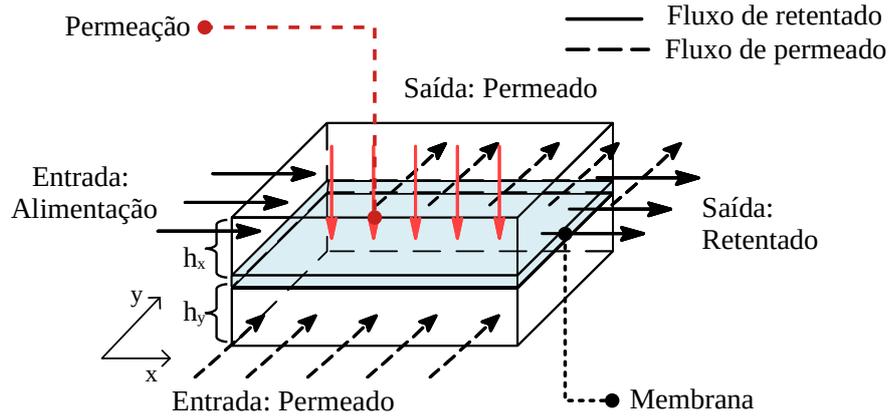


Figura 2.10: Representação esquemática de um elemento de volume do módulo da membrana em espiral, contendo as secções de alimentação e permeação e a camada de membrana. Figura adaptada de (DIAS *et al.*, 2020).

pressão na maioria das vezes não são muito significativas ao longo de uma única folha de membrana (DE MENEZES *et al.*, 2020);

3. O mecanismo de permeação é descrito pelo modelo de solução-difusão, admitindo que as concentrações nas superfícies do filme estão em equilíbrio termodinâmico com a sua interface. Consequentemente, a dinâmica dos fenômenos de adsorção nas superfícies é negligenciada;
4. A membrana tem propriedades e espessura uniformes;
5. O comportamento termodinâmico do gás é descrito pelas correlações de virial (SCHOLZ *et al.*, 2013);
6. Condições uniformes de composição e temperatura na corrente de alimentação;
7. A perda de calor para o ambiente é negligenciável.
8. O fluxo de permeado está sujeito a mudanças de temperatura devido ao efeito Joule-Thomson;

Com base nas hipóteses listadas acima, foi possível construir o modelo descrito nas próximas seções.

2.2.2.1 Balanços na corrente de retentado

Considerando que o escoamento da corrente de retentado ocorre apenas na direção x , é possível escrever as seguintes expressões para os balanços de massa (Equação (2.5)) e energia (Equação (2.6)) no retentado:

$$v^r C_i^r \Delta y \Delta t h_x \Big|_x - v^r C_i^r \Delta y \Delta t h_x \Big|_{x+\Delta x} - J_i \Delta y \Delta x \Delta t = 0 \quad (2.5)$$

$$H^r v^r C^r \Delta y \Delta t h_x \Big|_x - H^r v^r C^r \Delta y \Delta t h_x \Big|_{x+\Delta x} - \Delta y \Delta x \Delta t J H^r - \Delta y \Delta x \Delta t U (T^r - T^p) = 0 \quad (2.6)$$

em que v^r é a velocidade da corrente de retentado em $[m/s]$, C_i^r é a concentração do componente i na corrente de retentado em $[mol/m^3]$, h_x é a secção transversal do retentado em $[m]$; H^r representa a entalpia total da corrente de retentado em $[J/mol]$; U é o coeficiente global de troca térmica entre as correntes em $[\frac{J}{m^2 \cdot K}]$; T^k é a temperatura da corrente k em $[K]$.

A taxa total de permeação é representada por J e descrita pelo modelo de solução-difusão, apresentado na Equação (2.7), em que S é a permeabilidade em $[\frac{mol}{m \cdot Pa \cdot s}]$, P^r e P^p são as pressões das corrente de retentado e permeado, respectivamente, em $[Pa]$, l é a espessura da membrana em $[m]$; a e b são as frações molares nas correntes de retentado e permeado, respectivamente, determinadas pelas razões entre o fluxo do componente e o fluxo total na corrente analisada. Esses fluxos totais são iguais à soma dos fluxos individuais de todos os componentes, conforme mostrado nas Equações (2.8) a (2.11). Destaca-se que as variáveis com subscrito i representam seus valores por componente i e N_c é o número total de componentes.

$$J = \sum_{i=1}^{N_c} J_i = \sum_{i=1}^{N_c} \pm \frac{S_i (a_i P^r - b_i P^p)}{l} \quad (2.7)$$

$$F = \sum_{i=1}^{N_c} F_i \quad (2.8) \quad a_i = \frac{F_i}{F} \quad (2.10)$$

$$G = \sum_{i=1}^{N_c} G_i \quad (2.9) \quad b_i = \frac{G_i}{G} \quad (2.11)$$

Dividindo as Equações (2.5) e (2.6) por $\Delta y \Delta x \Delta t h_x \Big|_x$ e rearranjando, chega-se a:

$$\frac{v^r C_i^r \Big|_x - v^r C_i^r \Big|_{x+\Delta x}}{\Delta x} = \frac{J_i}{h_x} \quad (2.12)$$

$$\frac{H^r v^r C^r \Big|_x - H^r v^r C^r \Big|_{x+\Delta x}}{\Delta x} = \frac{J H^r}{h_x} + \frac{U (T^r - T^p)}{h_x} \quad (2.13)$$

Calculando o limite quando $\Delta x \rightarrow 0$:

$$\frac{\partial (v^r C_i^r)}{\partial x} = - \frac{J_i}{h_x} \quad (2.14)$$

$$\frac{\partial}{\partial x} (H^r v^r C^r) = - \frac{J H^r}{h_x} - \frac{U (T^r - T^p)}{h_x} \quad (2.15)$$

Escrevendo as Equações (2.14) e (2.15) em termos de fluxo molar, representado por F , chega-se às Equações (2.16) e (2.17).

$$\frac{\partial F_i}{\partial x} = -\frac{J_i}{h_x} \quad (2.16)$$

$$\frac{\partial}{\partial x}(H^r F) = -\frac{JH^r}{h_x} - \frac{U(T^r - T^p)}{h_x} \quad (2.17)$$

Sabe-se que:

$$\left\{ \begin{array}{l} H^r J = \sum_{i=1}^{N_c} H_i^r J_i \\ H^r F = \sum_{i=1}^{N_c} H_i^r F_i \\ H^p G = \sum_{i=1}^{N_c} H_i^p G_i \end{array} \right. \quad (2.18)$$

Aplicando as relações da Equação (2.18) na Equação (2.17), tem-se,

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\sum_{i=1}^{N_c} H_i^r F_i \right) = -\frac{\sum_{i=1}^{N_c} H_i^r J_i}{h_x} - \frac{U(T^r - T^p)}{h_x} \quad (2.19)$$

Aplicando a regra da cadeia e rearranjando a Equação (2.19), obtém-se:

$$\sum_{i=1}^{N_c} F_i \frac{\partial H_i^r}{\partial x} = -\sum_{i=1}^{N_c} H_i^r \left[\frac{\partial F_i}{\partial x} + \frac{J_i}{h_x} \right] - \frac{U(T^r - T^p)}{h_x} \quad (2.20)$$

Tendo em vista que o termo entre colchetes à direita da Equação (2.20) representa a equação de conservação das espécies químicas na corrente de retentado e é igual a zero (ver Equação (2.16)), é possível escrever,

$$\sum_{i=1}^{N_c} F_i \frac{\partial H_i^r}{\partial x} = -\frac{U(T^r - T^p)}{h_x} \quad (2.21)$$

Para o cálculo da temperatura em termos de variáveis mensuráveis, empregam-se as fórmulas tradicionais da termodinâmica do equilíbrio. Por meio da definição do diferencial total de entalpia, obtém-se **a equação do balanço de energia para a corrente de retentado:**

$$\sum_{i=1}^{N_c} F_i c_{pi}^r \frac{\partial T^r}{\partial x} = -\frac{U(T^r - T^p)}{h_x} \quad (2.22)$$

Para finalizar esse desenvolvimento, substitui-se a Equação (2.7) na Equação (2.16) para obter **a equação do balanço de massa na corrente de retentado:**

$$\frac{\partial F_i}{\partial x} = -\frac{S_i(a_i P^r - b_i P^p)}{h_x l} \quad (2.23)$$

2.2.2.2 Balanços na corrente de permeado

O mesmo procedimento descrito acima foi utilizado para desenvolver os balanços na corrente de permeado. Entretanto, nesse caso, o escoamento do permeado ocorre apenas na direção y , como mostrado na Figura 2.10. Sendo assim, é possível escrever as seguintes expressões para os balanços de massa (Equação (2.24)) e energia (Equação (2.25)) no permeado:

$$v^p C_i^p h_y \Delta x \Delta t \Big|_y - v^p C_i^p h_y \Delta x \Delta t \Big|_{y+\Delta y} + J_i(y, x) \Delta y \Delta x \Delta t = 0 \quad (2.24)$$

$$H^p v^p C^p \Delta x \Delta t h_y \Big|_y - H^p v^p C^p \Delta x \Delta t h_y \Big|_{y+\Delta y} + \Delta y \Delta x \Delta t J H^r + \Delta y \Delta x \Delta t U(T^r - T^p) = 0 \quad (2.25)$$

em que v^p é a velocidade da corrente de permeado em $[m/s]$, C_i^p é a concentração do componente i na corrente de permeado em $[mol/m^3]$, h_y é a secção transversal do permeado em $[m]$ e H^p representa a entalpia total da corrente de permeado em $[J/mol]$.

Dividindo as Equações (2.24) e (2.25) por $\Delta y \Delta x \Delta t h_y \Big|_y$ e rearranjando, chega-se a:

$$\frac{v^p C_i^p \Big|_y - v^p C_i^p \Big|_{y+\Delta y}}{\Delta y} = -\frac{J_i}{h_y} \quad (2.26)$$

$$\frac{H^p v^p C^p \Big|_y - H^p v^p C^p \Big|_{y+\Delta y}}{\Delta y} = -\frac{J H^r}{h_y} - \frac{U(T^r - T^p)}{h_y} \quad (2.27)$$

Calculando o limite quando $\Delta y \rightarrow 0$:

$$\frac{\partial(v^p C_i^p)}{\partial y} = \frac{J_i}{h_y} \quad (2.28)$$

$$\frac{\partial}{\partial y}(H^p v^p C^p) = \frac{J H^r}{h_y} + \frac{U(T^r - T^p)}{h_y} \quad (2.29)$$

Escrevendo as Equações (2.28) e (2.29) em termos de fluxo molar da corrente de permeado, representado por G , chega-se às Equações (2.30) e (2.31).

$$\frac{\partial G_i}{\partial y} = \frac{J_i}{h_y} \quad (2.30)$$

$$\frac{\partial}{\partial y}(H^p G) = \frac{J H^r}{h_y} + \frac{U(T^r - T^p)}{h_y} \quad (2.31)$$

Aplicando as relações da Equação (2.18), para a corrente de permeado, na Equação (2.31), tem-se,

$$\frac{\partial}{\partial y} \left(\sum_{i=1}^{N_c} H_i^p G_i \right) = \frac{\sum_{i=1}^{N_c} H_i^r J_i}{h_y} + \frac{U(T^r - T^p)}{h_y} \quad (2.32)$$

Em seguida, aplica-se a regra da cadeia à Equação (2.32) para obter:

$$\sum_{i=1}^{N_c} G_i \frac{\partial H_i^p}{\partial y} = \sum_{i=1}^{N_c} \left[-H_i^p \frac{\partial G_i}{\partial y} + \frac{J_i H^r}{h_y} \right] + \frac{U(T^r - T^p)}{h_y} \quad (2.33)$$

Da definição do diferencial total da entalpia temos a seguinte relação clássica:

$$\int_{H^r}^{H^p} dH = -c_p^p \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H \int_{P^r}^{P^p} dP \quad (2.34)$$

Resolvendo as integrais da Equação (2.34) é possível obter a seguinte relação:

$$H_i^p = H_i^r - c_p^p \mu \Delta P \quad (2.35)$$

em que c_p^p é a capacidade calorífica da corrente de permeado em $[J/(mol \cdot K)]$; ΔP é a diferença de pressão entre as correntes; μ é o coeficiente de *Joule-Thomson* (mais detalhes sobre o cálculo desse parâmetro termodinâmico será fornecido na Seção 2.2.2.4).

Substituindo à Equação (2.35) na Equação (2.33) e rearranjando os termos, chega-se a Equação (2.36).

$$\sum_{i=1}^{N_c} G_i \frac{\partial H_i^p}{\partial y} = \sum_{i=1}^{N_c} \left[c_p^p \mu \Delta P \frac{\partial G_i}{\partial y} + H_i^r \left(\frac{J_i}{h_y} - \frac{\partial G_i}{\partial y} \right) \right] + \frac{U(T^r - T^p)}{h_y} \quad (2.36)$$

Tendo em vista que o termo entre parênteses à direita da Equação (2.36) representa a equação de conservação das espécies químicas na corrente de permeado e é igual a zero (ver Equação (2.30)), é possível escrever,

$$\sum_{i=1}^{N_c} G_i \frac{\partial H_i^p}{\partial y} = \sum_{i=1}^{N_c} \left[c_p^p \mu \Delta P \frac{J_i}{h_y} \right] + \frac{U(T^r - T^p)}{h_y} \quad (2.37)$$

Da mesma forma como foi feito para a corrente de retentado, utilizando a definição do diferencial total de entalpia para o cálculo da temperatura em termos de variáveis mensuráveis e substituindo a Equação (2.7) na Equação (2.37), obtém-se **a equação do balanço de energia para a corrente de permeado:**

$$\sum_{i=1}^{N_c} G_i c_{p_i}^p \frac{\partial T^p}{\partial y} = \sum_{i=1}^{N_c} \frac{c_{p_i}^p \mu \Delta P S_i (a_i P^r - b_i P^p)}{h_y l} + \frac{U(T^r - T^p)}{h_y} \quad (2.38)$$

Por fim, substitui-se a Equação (2.7) na Equação (2.16) para obter **a equação do balanço de massa na corrente de permeado:**

$$\frac{\partial G_i}{\partial y} = \frac{S_i (a_i P^r - b_i P^p)}{h_y l} \quad (2.39)$$

2.2.2.3 Condições de Contorno

Como o modelo é constituído por $(2N_c + 2)$ equações diferenciais parciais de primeira ordem em duas dimensões (x e y), são necessárias $(4N_c + 4)$ condições de contorno para satisfazer o sistema, sendo $4N_c$ em relação a cada um dos componentes nas correntes de permeado e retentado e as demais em relação às temperaturas das correntes.

Entrada do domínio x :

$$\left\{ \begin{array}{l} F_i(x = 0, y) = F_{i,f} \\ \frac{\partial G_i}{\partial y} \Big|_{x=0} = \left[\frac{S_i(a_i P^r - b_i P^p)}{h_y l} \right]_{x=0} \\ T^r(x = 0, y) = T_f \\ \frac{\partial T^p}{\partial y} \Big|_{x=0} = 0 \end{array} \right. \quad (2.40)$$

Entrada do domínio y :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial F_i}{\partial x} \Big|_{y=0} = - \left[\frac{S_i(a_i P^r - b_i P^p)}{h_x l} \right]_{y=0} \\ G_i(x, y = 0) = 0 \\ \frac{\partial T^r}{\partial x} \Big|_{y=0} = - \left[\frac{1}{\sum_{i=1}^{N_c} F_i c_{p_i}} \frac{U(T^r - T^p)}{h_x} \right]_{y=0} \\ T^p(x, y = 1) = T^p(x, y = 0) \end{array} \right. \quad (2.41)$$

Tendo em vista que o fluxo de permeado na entrada do domínio y é nulo, faz-se necessário considerar que nessa posição as correntes encontram-se em equilíbrio termodinâmico. Para isso, as Equações (2.42) a (2.44) foram adicionadas ao sistema.

$$\sum_{i=1}^{N_c} \frac{a_i \frac{S_i}{S_k}}{\frac{P^p}{P^r} \left(\frac{S_i}{S_k} - 1 \right) + \left(\frac{a_k}{b_k} \right)} = 1 \quad (2.42)$$

$$b_i = \frac{a_i \frac{S_i}{S_k}}{\frac{P^p}{P^r} \left(\frac{S_i}{S_k} - 1 \right) + \left(\frac{a_k}{b_k} \right)} \quad (i \neq k, N_c) \quad (2.43)$$

$$b_{N_c} = 1 - \sum_{i=1}^{N_c-1} b_i \quad (2.44)$$

2.2.2.4 Efeito Joule-Thomson

O efeito *Joule-Thomson* descreve a variação da temperatura de um fluido quando este é submetido a uma diferença de pressão, como ocorre, por exemplo, no escoamento através de uma válvula ou meio poroso. A mudança de temperatura experimentada pelo fluido durante a expansão ou compressão depende não só dos valores de pressão inicial e final, mas também da maneira como a expansão/compressão é realizada, da natureza do fluido e das condições operacionais (SMITH, 2005a). A Figura 3.2 mostra o comportamento de um fluido escoando em uma tubulação por um dispositivo de estrangulamento.

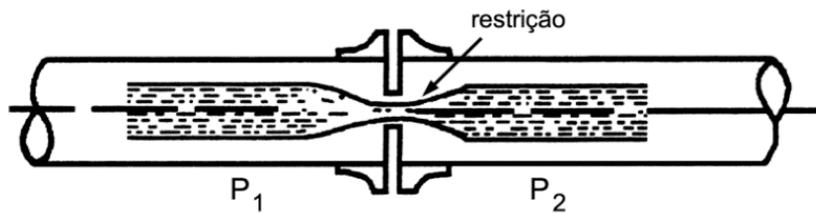


Figura 2.11: Representação do comportamento do fluido ao passar por um estrangulamento (SMITH, 2005a).

A taxa de variação da temperatura em relação à pressão em uma transformação a entalpia constante é definida como coeficiente de Joule-Thomson (μ), Equação (2.45). O coeficiente de Joule-Thomson é zero para um gás ideal. Gases reais têm coeficientes diferentes de zero, o que reflete diretamente na presença de interações intermoleculares. O coeficiente pode ser positivo ou negativo, dependendo da natureza do gás, da pressão, temperatura e do balanço entre as forças atrativas e repulsivas. Para a maioria dos gases, o coeficiente de Joule-Thomson é positivo na temperatura ambiente, ou seja, se a pressão decresce, há uma diminuição da temperatura do gás (SMITH, 2005a).

$$\mu = \frac{R_g T^2}{c_p P} \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_P \quad (2.45)$$

em que R_g é o coeficiente dos gases ideais; c_p , T e P são a capacidade calorífica, temperatura e pressão da corrente onde ocorre o efeito e Z é o coeficiente de compressibilidade, o qual pode ser calculado por uma equação de estado apropriada.

Para este trabalho a equação de estado de virial foi escolhida, Equação (2.46). O efeito da não-idealidade da mistura gasosa na variação de entalpia é considerado negligenciável. Portanto, a capacidade calorífica média molar de uma mistura gasosa, em condições próximas da idealidade, pode ser obtida como a média ponderada das capacidades caloríficas individuais, Equação (2.47).

$$Z = 1 + \frac{BP}{R_g T} \quad (2.46)$$

$$c_p = \sum_{i=1}^{N_c} y_i c_{p_i} \quad (2.47)$$

O segundo coeficiente do virial da mistura (B) representa as interações entre os pares de moléculas, e é função da temperatura e da composição dos componentes, representados por y_i (ver Equação (2.48)) SMITH (2005a).

$$B = \sum_{i=1}^{N_c} \sum_{j=1}^{N_c} y_i y_j B_{i,j} \quad (2.48)$$

Os valores de $B_{i,j}$ podem ser calculados como:

$$B_{i,j} = \frac{R_g T_{c_{ij}}}{P_{c_{ij}}} \left(B^0 + \omega_{i,j} B^1 \right) \quad (2.49)$$

em que o subscrito c representa as propriedades críticas do par de componentes i e j , as quais podem ser calculadas como descrito abaixo.

$$\omega_{i,j} = \frac{(\omega_i + \omega_j)}{2} \quad (2.50) \quad Z_{c_{ij}} = \frac{(Z_{c_i} + Z_{c_j})}{2} \quad (2.54)$$

$$T_{c_{ij}} = (T_{c_i} T_{c_j})^{1/2} \quad (2.51) \quad B^0 = 0.083 - \frac{0.422}{T_r^{1.6}} \quad (2.55)$$

$$P_{c_{ij}} = \frac{Z_{c_{ij}} R T_{c_{ij}}}{2} \quad (2.52) \quad B^1 = 0.139 - \frac{0.172}{T_r^{4.2}} \quad (2.56)$$

$$V_{c_{ij}} = \left(V_{c_i}^{1/3} + V_{c_j}^{1/3} \right)^3 \quad (2.53) \quad T_r = \frac{T}{T_{c_{ij}}} \quad (2.57)$$

Finalmente, após algumas manipulações algébricas, o coeficiente de *Joule-Thomson* pode ser calculado pela Equação (2.58).

$$\mu = \frac{R_g T^2}{c_p P} \left[\frac{P}{R_g T} \sum_i^{N_c} \sum_j^{N_c} \left[y_i y_j \frac{R_g T_{c_{ij}}}{P_{c_{ij}}} \left(\frac{0.70052 T_{c_{ij}}^{1.6}}{T^{2.6}} + \omega_{i,j} 0.7224 \frac{T_{c_{ij}}^{4.2}}{T^{5.2}} \right) \right] - \frac{BP}{R_g T^2} \right] \quad (2.58)$$

2.2.2.5 Adimensionamento do modelo

Para facilitar a resolução numérica do modelo, o adimensionamento das variáveis e propriedades foi feito. As seguintes variáveis foram utilizadas nessa etapa:

$$f_i = \frac{F_i}{F_f} \quad (2.59) \quad \gamma = \frac{P^p}{P^r} \quad (2.61) \quad z_1 = \frac{x}{L} \quad (2.63)$$

$$g_i = \frac{G_i}{F_f} \quad (2.60) \quad \beta_i = \frac{S_i}{S_m} \quad (2.62) \quad z_2 = \frac{y}{W} \quad (2.64)$$

$$s_x = \frac{S_m P^r L}{F_f h_x l} \quad (2.65) \quad \theta_r = \frac{T^r}{T_f} \quad (2.67) \quad \omega_i = \frac{c_{p_i}}{c_{p_m}} \quad (2.69)$$

$$s_y = \frac{S_m P^r W}{F_f h_y l} \quad (2.66) \quad \theta_p = \frac{T^p}{T_f} \quad (2.68) \quad \Gamma = \frac{\mu}{\mu_f} \quad (2.70)$$

$$q_x = \frac{UL}{h_x F_f c_{p_m}} \quad (2.71) \quad q_y = \frac{UW}{h_y F_f c_{p_m}} \quad (2.72) \quad D = \frac{\Delta P P^r \mu_m S_m W}{h_y l F_f T_f} \quad (2.73)$$

em que os subscritos f e m representam, respectivamente, as condições de alimentação e o componente padrão, que normalmente é aquele que tem a maior permeabilidade.

Em termos das variáveis adimensionais, o modelo pode ser resumido na forma das Equações (2.74) a (2.77) e suas respectivas condições de contorno (Equações (2.78) e (2.79))

$$\frac{\partial f_i}{\partial z_1} = -\beta_i(a_i - b_i \gamma) s_x \quad (2.74)$$

$$\sum_{i=1}^{N_c} f_i \omega_i \frac{\partial \theta_r}{\partial z_1} = -q_x(\theta_r - \theta_p) \quad (2.75)$$

$$\frac{\partial g_i}{\partial z_2} = \beta_i(a_i - b_i \gamma) s_y \quad (2.76)$$

$$\sum_{i=1}^{N_c} g_i \omega_i \frac{\partial \theta_p}{\partial z_2} = \sum_{i=1}^{N_c} \omega_i \Gamma \beta_i(a_i - b_i \gamma) D + q_y(\theta_r - \theta_p) \quad (2.77)$$

Entrada do domínio z_1 :

$$\left\{ \begin{array}{l} f_i(z_1 = 0, z_2) = a_{i,f} \\ \left. \frac{\partial g_i(z_1, z_2)}{\partial z_2} \right|_{z_1=0} = \beta_i(a_i - b_i \gamma) s_y \\ \theta_r(z_1 = 0, z_2) = 1 \\ \left. \frac{\partial \theta_p(z_1, z_2)}{\partial z_2} \right|_{z_1=0} = 0 \end{array} \right. \quad (2.78)$$

Entrada do domínio z_2 :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial f_i}{\partial z_1} \Big|_{z_2=0} = -\beta_i(a_i - b_i\gamma)s_x \\ g_i(z_1, z_2 = 0) = 0 \\ \frac{\partial \theta_r(z_1, z_2)}{\partial z_1} \Big|_{z_2=0} = -\frac{q_x(\theta_r - \theta_p)}{\sum_{i=1}^{NC} f_i \omega_i} \\ \theta_p(z_1, z_2 = 1) = \theta_p(z_1, z_2 = 0) \end{array} \right. \quad (2.79)$$

2.2.3 Método de resolução numérica

Como mencionado anteriormente, muitos dos trabalhos focados na modelagem de membranas em espiral utilizam o famoso método de chute (do inglês *The Shooting method*) para resolver o sistema de equações resultantes do modelo (AHSAN e HUSSAIN, 2016; AMOOGHIN *et al.*, 2013; MARRIOTT e SORENSEN, 2003; QI e HENSON, 1997; SHINDO *et al.*, 1985). Entretanto, esse método é extremamente lento e computacionalmente custoso; por isso, propõe-se aqui, resolver o modelo pelo método de discretização por diferenças finitas regressivas de primeira ordem, o qual transforma o sistema de equações diferenciais parciais de primeira ordem em duas dimensões em um conjunto de equações algébricas.

Aplicando as fórmulas de diferenças finitas regressivas de primeira ordem (PINTO e LAGE, 2001) no modelo, as Equações (2.74) a (2.77) transformam-se nas Equações (2.80) a (2.83), em que m e n são os pontos de discretização nos eixos z_1 e z_2 , respectivamente. Δz_1 e Δz_2 são os tamanhos dos passos de discretização ao longo dos eixos, calculados por $\Delta z_1 = \frac{1}{N_1-1}$ e $\Delta z_2 = \frac{1}{N_2-1}$. N_1 e N_2 são os pontos de discretização em cada eixo e seus valores definem a dimensão do malha, que é igual a $N_1 \times N_2$. Apresenta-se na Figura 2.12 a divisão dos domínios utilizada.

$$\frac{f_i(m+1, n) - f_i(m, n)}{\Delta z_1} = -\beta_i[a_i(m, n) - b_i(m, n)\gamma]s_x \quad (2.80)$$

$$\frac{\theta_r(m+1, n) - \theta_r(m, n)}{\Delta z_1} = -\frac{q_x[\theta_r(m, n) - \theta_p(m, n)]}{\sum_{i=1}^{N_c} f_i(m, n)\omega_i} \quad (2.81)$$

$$\frac{g_i(m, n+1) - g_i(m, n)}{\Delta z_2} = \beta_i[a_i(m, n) - b_i(m, n)\gamma]s_y \quad (2.82)$$

$$\begin{aligned} \frac{\theta_p(m, n+1) - \theta_p(m, n)}{\Delta z_2} &= \frac{q_y[\theta_r(m, n) - \theta_p(m, n)]}{\sum_{i=1}^c g_i(m, n)\omega_i} \\ &+ \frac{\sum_{i=1}^c \omega_i \Gamma \beta_i [a_i(m, n) - b_i(m, n)\gamma] D}{\sum_{i=1}^{N_c} g_i(m, n)\omega_i} \end{aligned} \quad (2.83)$$

O conjunto resultante de equações algébricas foi resolvido recursivamente, sem a necessidade de implementar qualquer outro método numérico adicional. No entanto, deve-se ressaltar que as equações de equilíbrio (Equações (2.42) a (2.44)) foram

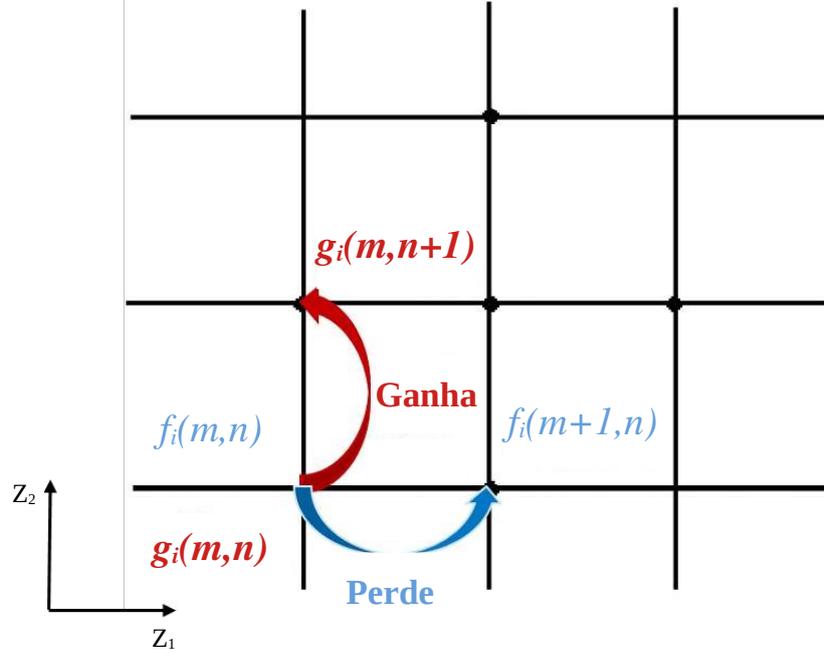


Figura 2.12: Esquema representativo da discretização proposta. Figura adaptada de DIAS *et al.* (2020).

calculadas com o algoritmo híbrido de Powell modificado (MORE *et al.*, 1980) para a inicialização da folha de membrana. A fórmula de discretização também foi aplicada para resolver as condições de contorno.

Para avaliar a precisão e estabilidade numérica da metodologia proposta, foi realizada uma comparação com uma abordagem semi-implícita. Sabe-se que a formulação implícita é intrinsecamente estável, enquanto a formulação explícita é apenas condicionalmente estável, embora a estabilidade seja obtida às custas de um aumento no esforço computacional ao reduzir-se o passo de integração (PINTO e LAGE, 2001).

Nesta formulação, o lado direito das Equações (2.81) e (2.83) depende das incógnitas, exigindo assim um processo iterativo para cada etapa de integração. O sistema atualizado é apresentado nas Equações (2.84) e (2.85). É importante enfatizar que esta segunda abordagem foi empregada apenas para o cálculo das equações do balanço de energia (Equações (2.81) e (2.83)), já que essas introduzem uma certa rigidez ao sistema, o que pode levar à instabilidade numérica nos perfis de temperatura.

$$\frac{\theta_r(m+1, n) - \theta_r(m, n)}{\Delta z_1} = - \frac{q_x [\theta_r(m+1, n) - \theta_p(m+1, n)]}{\sum_{i=1}^{N_c} f_i(m+1, n) \omega_i} \quad (2.84)$$

$$\frac{\theta_p(m, n + 1) - \theta_p(m, n)}{\Delta z_2} = \frac{q_y \left[\theta_r(m, n + 1) - \theta_p(m, n + 1) \right]}{\sum_{i=1}^{N_c} g_i(m, n + 1) \omega_i} + \frac{\sum_{i=1}^{N_c} \omega_i \Gamma \beta_i \left[a_i(m, n + 1) - b_i(m, n + 1) \gamma \right] D}{\sum_{i=1}^{N_c} g_i(m, n + 1) \omega_i} \quad (2.85)$$

Todos os cálculos do modelo foram realizados em Python em um computador pessoal equipado com processador Intel core i7-8770K 3,5 GHz e 8 GB de RAM rodando Linux. É importante observar que o modelo desenvolvido compreende apenas uma folha de membrana. A fim de estender este modelo para um módulo de membrana inteiro, uma abordagem de Programação Orientada a Objetos foi utilizada. Uma discussão mais detalhada sobre esta etapa é apresentada na Seção 2.2.4.

2.2.4 Programação orientada a objetos

Programação orientada a objetos (OOP, do inglês *Object-Oriented Programming*) é um paradigma de programação baseado no conceito de objetos, os quais podem conter dados em forma de campos, conhecidos como atributos, e funções na forma de procedimentos, conhecidos como métodos (GAMMA *et al.*, 1994).

Em linguagens de programação, a representação interna de objetos deve ser especificada pela definição de classes, que determinam que tipo de dados cada objeto pode conter e as operações que pode executar. As classes podem estar relacionadas entre si, sendo as principais relações de composição ou “HAS-A” (quando uma classe é usada para definir objetos como atributos de outra classe) e herança ou “IS-A” (quando uma classe é uma particularização de outra classe, potencialmente contendo atributos sobrescritos ou adicionais) (SHI e LIANG, 2011). O paradigma OOP é útil para representar diretamente abstrações do mundo real em códigos computacionais.

Para exemplificar a lógica de OOP, suponha que pretende-se criar um objeto carro. Os atributos do carro são as suas características, que podem ser o número de rodas, a sua cor representada por um *string* ou mesmo atributos *booleanos*, como por exemplo para-brisas, que seria verdadeiro ou falso. Os métodos são as ações que o objeto tem, que no caso do carro podem ser anda, buzina, entre outras. Dessa forma, por meio da classe carro instanciada, é possível criar diferentes objetos carros reais ao variar os seus atributos.

Assim, ao utilizar o paradigma de programação orientada a objetos, pode-se desenvolver projetos mais extensíveis, mais compatíveis, mais reutilizáveis, de fácil manutenção, ideais para o escalonamento de unidades individuais replicáveis, como por exemplo as folhas de membranas (LANGTANGEN, 2016). Por esses motivos, optou-se por implementar todo o módulo de permeação de gases em membrana do tipo espiral utilizando o paradigma da programação orientada a objetos em Python.

Nessa abordagem cada nível do módulo de membrana é representado por uma classe e as propriedades físicas da membrana foram modeladas usando relações de composição (“HAS-A”).

Conforme ilustrado na Figura 2.13, as classes que representam cada componente da membrana criam relacionamentos em que um objeto constitui uma parte fundamental de outro objeto, gerando também diferentes níveis do módulo de membranas. Na classe “*Layer*”, a folha da membrana é resolvida, de acordo com o modelo fenomenológico desenvolvido anteriormente. A classe “*Element*” resolve os balanços de massa e energia de um elemento, considerando que as folhas que o compõem são independentes.

A classe “*Tube*” resolve os balanços de massa e energia de um tubo, onde os elementos são dispostos em série, de tal forma que o fluxo de retentado de um elemento é o fluxo de alimentação do próximo elemento, e o fluxo de permeado é coletado no tubo coletor de permeado. A classe “*Bank*”, por sua vez, resolve os balanços de massa e energia de um banco, contendo tubos dispostos em paralelo. Desta forma, a classe “*Train*” resolve os balanços de massa e energia do trem, onde os bancos são dispostos em paralelo. Finalmente, a classe “*Stage*” resolve os balanços de massa e energia de todos os estágios, onde os trens são dispostos em paralelo.

Nas classes “*Balance*” e “*Output*”, são calculados os valores de interesse, como as vazão, temperaturas e composições nos diferentes níveis. As classes “*Parameters*” e “*FeedRates*” fornecem parâmetros genéricos importantes para as outras classes, como configuração de estágio, condições operacionais e propriedades físicas da membrana, calculando também as propriedades termodinâmicas na função “*Heat-Props*”, e calculando as taxas de alimentação individuais dos diferentes compostos que fluem através da configuração. É importante ressaltar que o número de bancos pode ser diferente para cada trem. Por esta razão, a classe “*BankFeedRate*” calcula o fluxo de alimentação dos bancos e fornece esta informação para o trem específico.

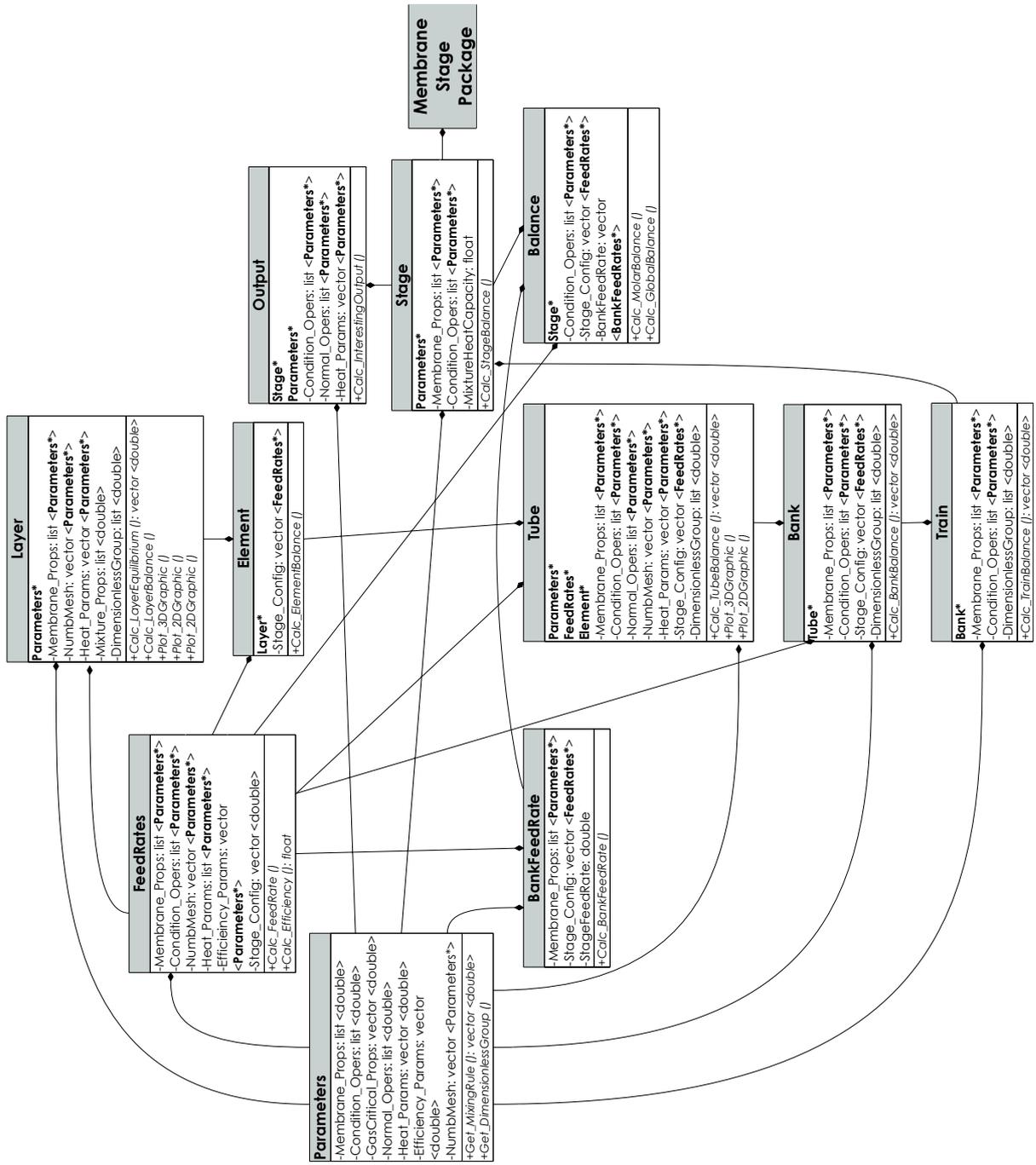


Figura 2.13: Diagrama representativo da programação orientada objeto utilizada para simular o módulo inteiro de membranas de separação de gases.

2.3 Resultados e discussões

Apresenta-se nessa seção os resultados referentes à convergência de malha e estabilidade numérica do modelo, além da validação do modelo para três estudos de casos: (i) separação de amônia da mistura com hidrogênio e nitrogênio em membrana de polietileno (estudo de caso 1); (ii) separação de hidrogênio da mistura com CH_4 , CO , N_2 , CO_2 em membrana de vidro microporosa (estudo de caso 2); (iii) separação de CO_2 do gás natural em membrana de acetato de celulose. Destaca-se que os dados dos estudos de caso 1 e 2 foram retirados da literatura (SHINDO *et al.* (1985)) e correspondem à permeação em **uma folha** de membrana. Já os dados do estudo de caso 3 foram obtidos de uma planta real de separação de CO_2 do gás natural e correspondem à permeação de **um módulo inteiro** de membrana, o qual foi descrito na Seção 2.2.1.

Além disso, o modelo também foi avaliado quanto à robustez. Para isso, uma análise de sensibilidade em diferentes condições de operação foi realizada. Por fim, o modelo foi testado para diferentes configurações do módulo de membranas, mudando o número de bancos e trens. Os parâmetros usados nas simulações, incluindo as condições de alimentação e as permeâncias, são apresentados na Tabela 2.2. As propriedades críticas e parâmetros termodinâmicos de cada componente são apresentados na Tabela 2.1.

Tabela 2.1: Propriedades termodinâmicas dos componentes das misturas gasosas. Fonte (KORETSKY, 2013)

Comp.	T_c (K)	P_c (bar)	Z_c —	V_c (cm^3/mol)	w —	$\frac{c_p}{R} = a + bT + cT^2 + dT^{-2}$			
						a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6$	$d \cdot 10^{-5}$
CO_2	304,2	73,83	0,274	94,0	0,224	5,457	1,045	—	-1,157
CH_4	190,6	45,99	0,286	98,6	0,012	1,702	9,081	-2,164	—
C_2H_6	305,3	48,72	0,279	145,5	0,100	1,131	19,225	-5,561	—
C_3H_8	369,8	42,48	0,276	200,0	0,152	1,213	28,785	-8,824	—
iC_4	408,1	36,48	0,282	262,7	0,181	1,677	37,853	-11,954	—
nC_4	425,1	37,96	0,274	255,0	0,200	1,935	36,915	-11,402	—
iC_5	460,4	33,90	0,227	306,0	0,227	2,691	39,753	-12,447	—
nC_5	469,7	33,70	0,270	313,0	0,252	2,464	45,351	-14,111	—
nC_6	507,6	30,25	0,266	371,0	0,301	3,025	53,722	-16,791	—
nC_7	540,2	27,40	0,261	428,0	0,350	3,570	62,127	-19,468	—
nC_8	568,7	24,90	0,256	486,0	0,400	8,163	70,567	-22,508	—
N_2	126,2	37,00	0,289	89,2	0,038	3,280	0,593	—	0,04
H_2	33,19	13,13	0,350	64,1	-0,216	3,249	0,422	—	0,083
NH_3	405,7	112,80	0,242	72,5	0,253	3,578	3,02	—	-0,186

Tabela 2.2: Parâmetros e condições de alimentação utilizados nas simulações.

	Componente	S_i ($mol/(m \cdot s \cdot Pa)$)	a_f (%)
Estudo de caso 1 - Membrana de polietileno $\gamma = 0,13$, $T_f = 50^\circ C$, $F_f = 800 mol/(m^2 \cdot s)$ (SHINDO <i>et al.</i> , 1985)	NH_3^\dagger	$2,63 \cdot 10^{-10}$	45,00
	H_2	$8,35 \cdot 10^{-11}$	25,00
	N_2	$1,72 \cdot 10^{-11}$	30,00
Estudo de caso 2 - Membrana de vidro microporosa $\gamma = 0,1$, $T_f = 25^\circ C$, $F_f = 800 mol/(m^2 \cdot s)$ (SHINDO <i>et al.</i> , 1985)	H_2^\dagger	$4,80 \cdot 10^{-09}$	30,00
	CH_4	$1,91 \cdot 10^{-10}$	10,00
	CO	$1,40 \cdot 10^{-10}$	25,00
	N_2	$1,38 \cdot 10^{-10}$	15,00
	CO_2	$1,48 \cdot 10^{-10}$	20,00
Estudo de caso 3 - Membrana de acetato de celulose $\gamma = 0,08$, $T_f = 47^\circ C$, $Q_f = 178 k(Nm)^3/h$ (CONFIDENCIAL, 2018)	CO_2^\dagger	$4,97 \cdot 10^{-11}$	19,922
	CH_4	$3,49 \cdot 10^{-12}$	62,383
	C_2H_6	$1,39 \cdot 10^{-12}$	8,793
	C_3H_8	$4,44 \cdot 10^{-13}$	5,346
	iC_4	$2,51 \cdot 10^{-13}$	0,793
	nC_4	$3,59 \cdot 10^{-13}$	1,447
	iC_5	$3,95 \cdot 10^{-13}$	0,260
	nC_5	$4,78 \cdot 10^{-13}$	0,287
	nC_6	$2,53 \cdot 10^{-13}$	0,077
	nC_7	$3,36 \cdot 10^{-13}$	0,009
	nC_8	$1,11 \cdot 10^{-14}$	0,003
	N_2	$3,07 \cdot 10^{-12}$	0,676

[†] Componente base.

2.3.1 Convergência de malha

Como as soluções numéricas obtidas por meio de métodos de discretização podem acumular erros de truncamento e arredondamento, faz-se necessário um estudo de convergência de malhas para avaliar qual configuração numérica (número de pontos de discretização ao longo dos eixos z_1 e z_2) leva ao melhor custo-benefício, considerando o tempo de simulação e erro numérico. Para este trabalho, considerou-se o erro relativo (ER) entre duas malhas como critério de convergência da malha, o qual deve ser menor que 0,5%.

O ER é calculado de acordo com a Equação (2.86), na qual v_j^k é a j -ésima variável avaliada na malha k . Esta análise foi baseada na fração molar de CO_2 e na temperatura, ambas, para cada corrente nas saídas de uma folha de membrana. Destaca-se que para o estudo de convergência de malha, o caso de estudo 3 foi o escolhido para tal análise, já que este caso é o mais complexo, pois aborda todo o módulo de membrana e 12 componentes.

Na Tabela 2.3 encontram-se os resultados das variáveis avaliadas para cada malha, como também o tempo computacional gasto em cada simulação e o ER , em porcentagem. Para ilustrar esse estudo, apresenta-se na Figura 2.14 os perfil de temperatura e fração molar de CO_2 ao longo do tubo em cada configuração numérica analisada nas correntes de permeado e retentado. De acordo com os resultados apresentados, a malha final selecionada para as simulações reais foi de 30×30 pontos, uma vez que a mesma atingiu a tolerância desejada.

$$ER = \sqrt{\sum_j \left(\frac{v_j^k - v_j^{k-1}}{v_j^k} \right)^2} * 100 \quad (2.86)$$

Tabela 2.3: Estudo de convergência de malha para um folha de membrana.

k	Malha	T^r ($^{\circ}C$)	T^p ($^{\circ}C$)	x_{CO_2} (%)	y_{CO_2} (%)	ER (%)	Tempo Computacional (s)
1	15x15	38.93	39.93	4.44	51.53	—	10.83
2	30x30	38.90	39.88	4.40	51.66	0.95	24.78
3	60x60	38.89	39.87	4.39	51.72	0.26	50.16
4	120x120	38.89	39.87	4.38	51.75	0.24	156.93
5	240x240	38.89	39.86	4.38	51.76	0.02	1691.86

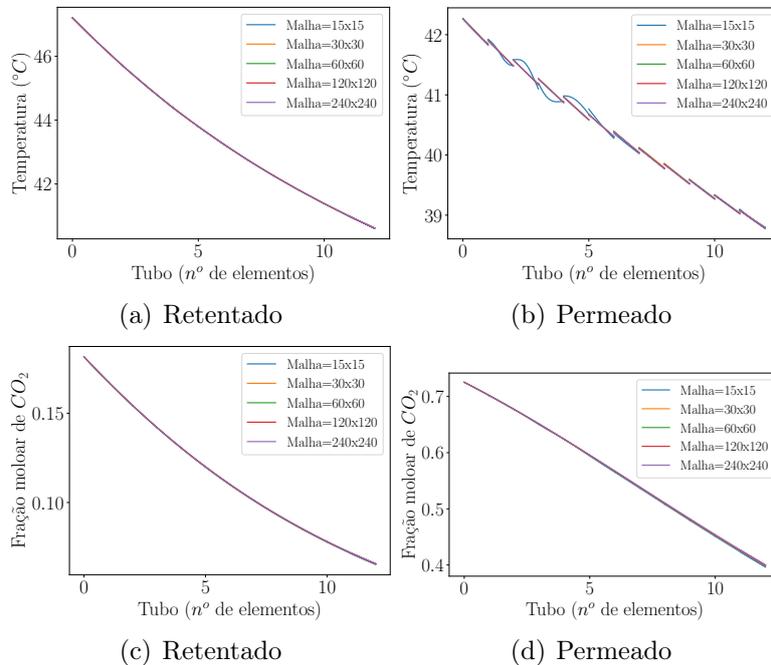


Figura 2.14: Perfis ao longo de um tubo para as variáveis analisadas no estudo de convergência de malha: temperatura na corrente de retentado (a) e na corrente de permeado (b); fração molar de CO_2 na corrente de retentado (c) e na corrente de permeado(d).

2.3.2 Estabilidade numérica

Como já mencionado na Seção 2.2.3, o modelo proposto foi resolvido com duas abordagens numéricas diferentes. No primeiro caso o sistema de equações foi discretizado usando uma formulação explícita (ver Equações (2.80) a (2.83)). Os perfis de vazão volumétrica, fração molar e temperatura ao longo de um tubo obtidos com essa primeira abordagem são apresentados na Figura 2.15.

É possível observar que os resultados estão coerentes com o esperado e reproduzem bem os fenômenos estudados, uma vez que a temperatura da corrente de retentado diminui devido à transferência de calor com a corrente de permeado, que apresenta menor temperatura devido ao efeito Joule-Thomson (ver Figura 2.15(b)) que ocorre durante o processo de permeação, conforme indicado pela redução da fração molar de CO_2 (ver Figuras 2.15(c) e 2.15(d)) ao longo do tubo.

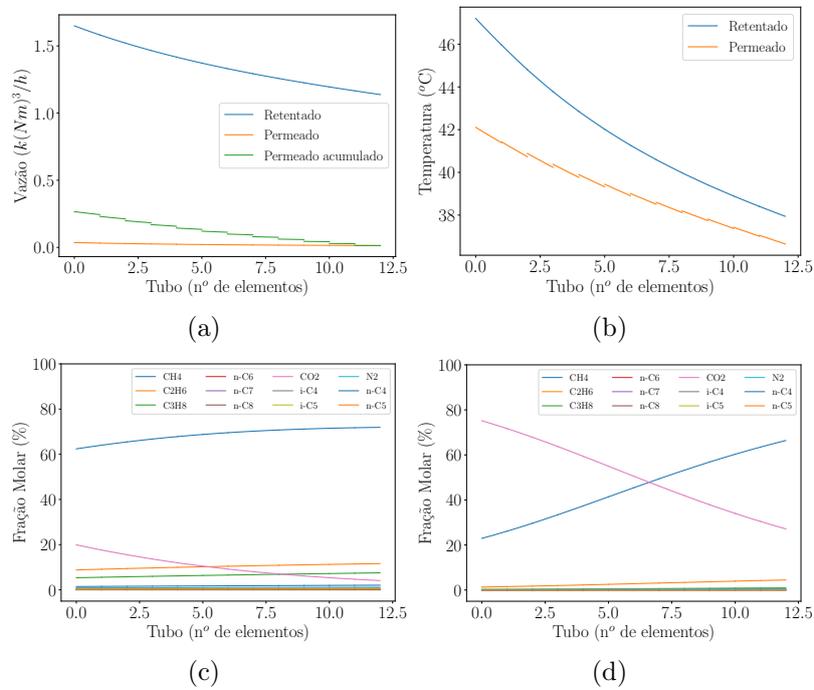


Figura 2.15: Perfis ao longo de um tubo para as variáveis do modelo obtidos com a formulação explícita: (a) vazão volumétrica das duas correntes e do permeado acumulado; (b) temperatura nas duas correntes; (c) fração molar dos componentes na corrente de retentado; (d) fração molar dos componentes na corrente de permeado.

Porém, quando se observam os mesmos perfis em uma escala reduzida, ou seja, dentro de uma folha de membrana (ver Figura 2.16), verificam-se algumas oscilações nas curvas de temperaturas no eixo z_2 (ver Figura 2.16(d)). Essas oscilações são causadas por instabilidades numéricas, comuns em formulações explícitas e em sistemas rígidos (PINTO e LAGE, 2001). Para contornar esse problema, uma segunda abordagem numérica foi empregada, como mencionado anteriormente na Seção 2.2.3. As Figuras 2.17 e 2.18 mostram os resultados obtidos com a formulação semi-implícita.

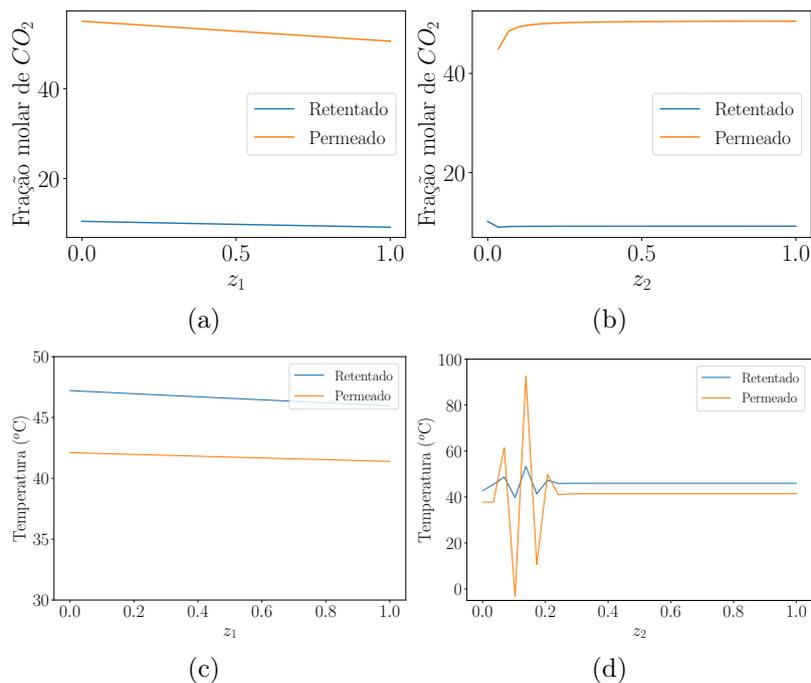


Figura 2.16: Perfis ao longo de uma folha de membrana para as variáveis do modelo obtidos com a formulação explícita: fração molar de CO_2 nos eixos z_1 (a) e z_2 (b) ; temperatura nas duas correntes nos eixos z_1 (c) e z_2 (d).

É possível observar que as respostas oscilatórias desaparecem quando o sistema de equações muda (ver Figura 2.18(d) em comparação com Figura 2.16(d)), uma vez que métodos implícitos são assintoticamente estáveis. No entanto, o custo computacional foi significativamente maior, dobrando os tempos computacionais necessários para a simulação, o que constitui uma restrição importante para aplicações em tempo real.

Contudo, é importante enfatizar que, apesar das instabilidades nos pontos iniciais da folha de membrana (menor escala) na formulação explícita, os resultados obtidos para todo o módulo de membrana (maior escala) foram consistentes com os dados experimentais disponíveis (como será discutido mais adiante) e iguais para ambas as abordagens numéricas empregadas (ver Figuras 2.15 e 2.17), mostrando que cada dimensão do processo tem suas particularidades, as quais devem ser tratadas de maneira distinta.

Particularmente, as oscilações não exerceram impacto significativo nos resultados finais da simulação, o que sugere, dependendo da aplicação, a perda de precisão no perfil de temperatura pode ser tolerada, uma vez que todas as outras variáveis permaneceram essencialmente as mesmas. Enfatiza-se que, apesar da solução em menor escala (folha) apresentar oscilações nos perfis de temperatura, as mesmas não foram transmitidas para os resultados em maior escala (módulo inteiro), mostrando que cada dimensão do processo tem suas particularidades, as quais devem

ser tratadas de maneiras distintas.

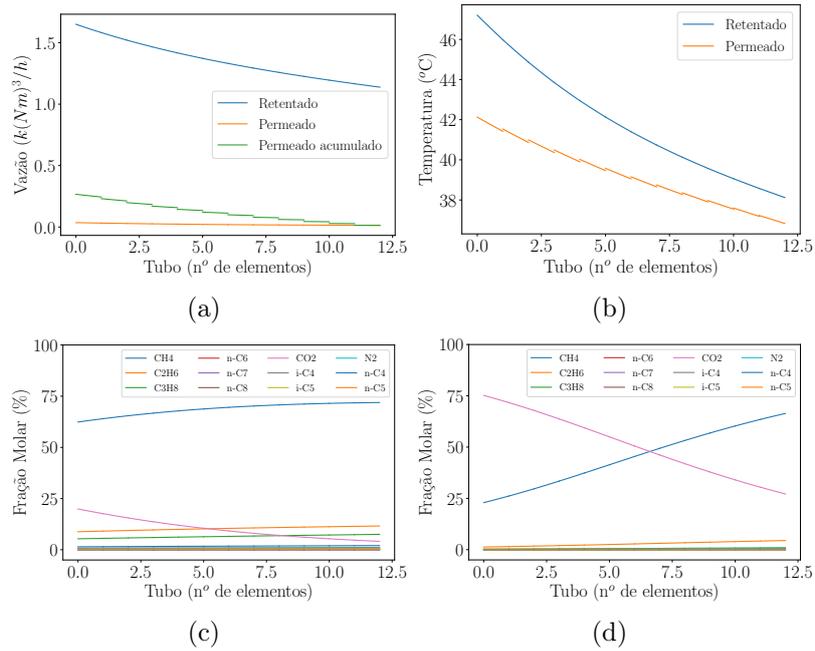


Figura 2.17: Perfis ao longo de um tubo para as variáveis do modelo obtidos com a formulação semi-implícita: (a) vazão volumétrica das duas correntes e do permeado acumulado; (b) temperatura nas duas correntes; (c) fração molar dos componentes na corrente de retentado; (d) fração molar dos componentes na corrente de permeado.

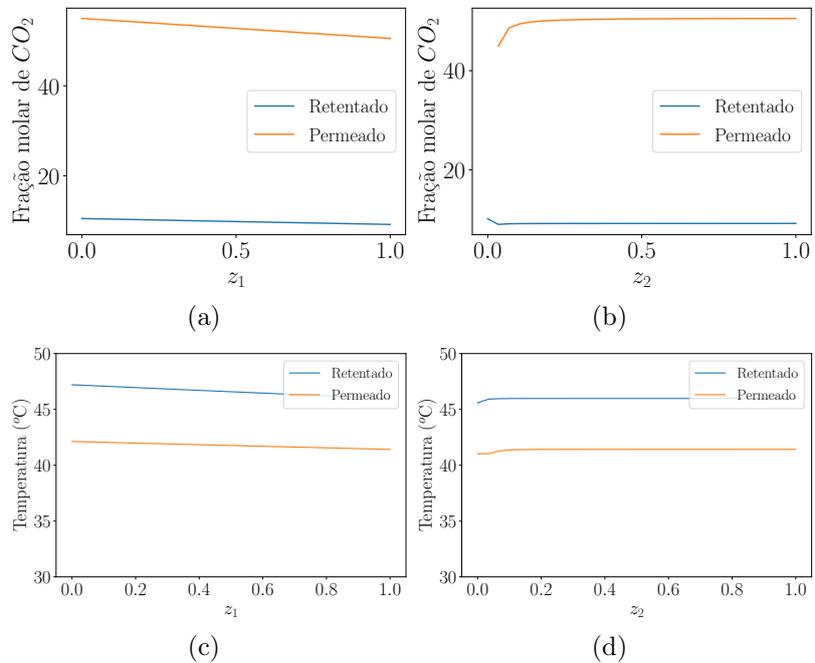


Figura 2.18: Perfis ao longo de uma folha de membrana para as variáveis do modelo obtidos com a formulação semi-implícita: fração molar de CO_2 nos eixos z_1 (a) e z_2 (b); temperatura nas duas correntes nos eixos z_1 (c) e z_2 (d).

2.3.3 Validação do modelo

Para validar o modelo proposto, duas abordagens foram seguidas. Inicialmente, os resultados da folha (menor escala) foram comparados com dados da literatura. Em seguida, os resultados compreendendo o módulo inteiro de membrana (maior escala) foram validados com dados reais de uma operação industrial de separação de gases por membranas em espiral. Os resultados serão apresentados a seguir.

2.3.3.1 Folha de membrana

Para validação do modelo da folha com dados da literatura, o trabalho desenvolvido por SHINDO *et al.* (1985) foi utilizado. Nesse trabalho, SHINDO *et al.* (1985) estudou duas membranas de diferentes tipos (membrana de polietileno e de vidro microporosa) e diferentes padrões de escoamento (co-corrente, contra-corrente, fluxo-cruzado, permeado de fluxo livre e mistura perfeita). Tendo em vista que o foco deste trabalho, as membranas de separação de CO_2 do gás natural, operam em corrente cruzada, apenas os resultados referentes a esse modo de operação foram usado na comparação. Os valores dos parâmetros descritos nas Tabelas 2.1 e 2.2 foram utilizados nessas simulações.

O primeiro estudo de caso (1) analisado foi a separação de amônia da mistura com hidrogênio e nitrogênio em uma membrana de polietileno. Como pode ser observado na Tabela 2.4, os resultados do modelo são similares aos dados apresentados por SHINDO *et al.* (1985), porém obtidos com um esforço computacional bem inferior. Além disso, com o modelo desenvolvido foi possível obter os perfis de concentração ao longo da folha de membrana para ambas as correntes, como pode ser visto na Figura 2.19.

Tabela 2.4: Comparação do modelo com os dados da literatura para o estudo de caso 1.

	Fração molar no permeado, $b_i(-)$			Tempo Comp. (s)
	NH_3	H_2	N_2	
SHINDO <i>et al.</i> (1985)	0,7338	0,2035	0,0672	≈ 30
Modelo proposto	0,6929	0,2105	0,0735	0,036

O segundo estudo de caso (2) analisado foi a separação de hidrogênio da mistura com metano, óxido e dióxido de carbono e nitrogênio em uma membrana de vidro microporosa. Novamente, como pode ser observado na Tabela 2.5 os resultados do modelo são similares aos dados apresentados por SHINDO *et al.* (1985), porém obtidos com um esforço computacional bem inferior. Nas Figuras 2.20 e 2.21 é

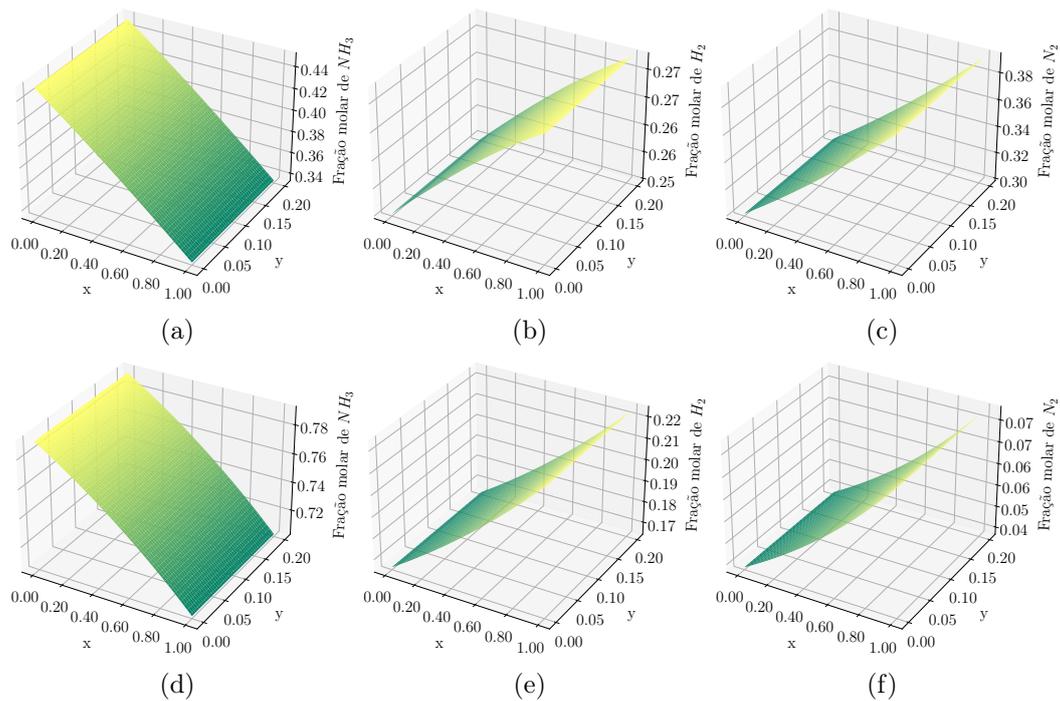


Figura 2.19: Perfis de frações molares ao longo de uma folha de membrana em ambas as correntes para o estudo de caso 1. Figuras (a) a (c) correspondem a corrente de retentado e Figuras (d) a (f) a corrente de permeado.

possível observar os perfis de concentração ao longo da folha de membrana para ambas as correntes para esse novo estudo de caso.

Tabela 2.5: Comparação do modelo com os dados da literatura para o estudo de caso 2

	Fração molar no permeado, $b_i(-)$					Tempo Comp.(s)
	H_2	CH_4	CO	N_2	CO_2	
SHINDO <i>et al.</i> (1985)	0,4707	0,0910	0,1806	0,1072	0,1505	≈ 60
Modelo proposto	0,3898	0,1004	0,2104	0,1251	0,1742	0,05

Pode-se observar que os perfis obtidos em ambos os casos são consistentes com os resultados esperados e reproduzem bem os fenômenos estudados, uma vez que a fração molar do componente base no fluxo de retentado é reduzida ao longo da folha de membrana, enquanto o conteúdo dos demais componentes aumenta. Assim, fica evidente o excelente desempenho do modelo, com a vantagem de prover informações extras fornecidas pelos perfis bidimensionais, permitindo o mapeamento de propriedades em todos os pontos da folha de membrana, como o ponto de orvalho, por exemplo.

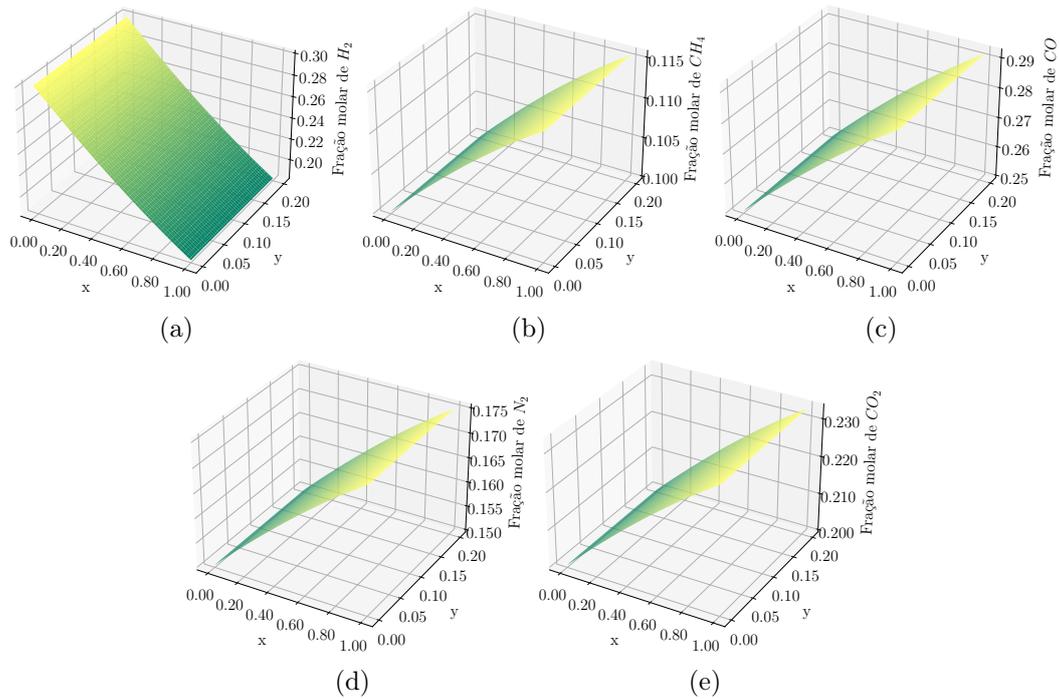


Figura 2.20: Perfis de frações molares ao longo de uma folha de membrana no retentado para o estudo de caso 2.

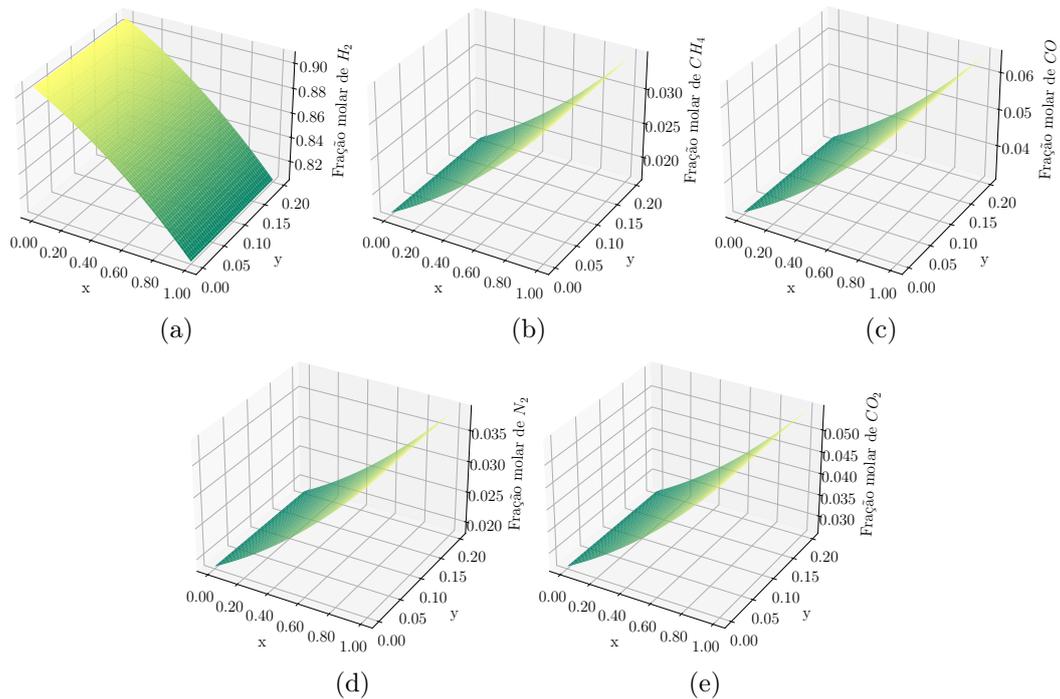


Figura 2.21: Perfis de frações molares ao longo de uma folha de membrana no permeado para o estudo de caso 2.

2.3.3.2 Módulo inteiro de membrana

Para validação do modelo compreendendo o módulo inteiro de separação por membrana, foram utilizados dados industriais de uma planta real de separação de

CO_2 do gás natural (CONFIDENCIAL, 2018). Conforme mencionado anteriormente, o sistema estudado nesse trabalho é composto por três trens (A, B e C), com, respectivamente, 2, 3 e 4 bancos. Um banco é composto por 12 tubos, cada um com 12 elementos. Por fim, cada elemento possui 20 folhas enroladas em um tubo coletor. Infelizmente, este sistema não possui instrumentação suficiente para avaliar cada estágio do módulo de membrana individualmente. As variáveis de saída medidas disponíveis são: (i) vazão de retentado; (ii) vazão de retentado nos trens A, B e C; frações molares de todas as espécies químicas na saída do módulo no (iii) retentado e no (iv) permeado; e (v) temperatura da corrente de saída do retentado do módulo.

Um tratamento estatístico adequado, realizado para minimizar os erros de medição, conhecido como Reconciliação de Dados (RD), foi realizado antes da validação do modelo. A etapa de RD minimiza os erros de medição de maneira estatisticamente consistente, ao mesmo tempo que respeita as leis de conservação de massa e energia. Além disso, as etapas para detectar erros graves, como *bias* e *outliers*, foram implementadas durante este procedimento, eliminando dados ruins da etapa de validação. Mais detalhes sobre a metodologia de reconciliação de dados aplicada podem ser encontrados em trabalho previamente publicado (DE MENEZES *et al.*, 2020).

Na Figura 2.22 pode-se observar a correlação entre as previsões do modelo e os dados reconciliados para as variáveis de saída citadas anteriormente. Por motivos proprietários os dados foram normalizados. É importante observar que as diferenças entre o modelo e os dados são extremamente pequenas, oscilando entre 2 % e 5%. Deve-se ressaltar que essas diferenças observadas são menores que a variabilidade intrínseca da instrumentação, que pode ser maior que 10%, em alguns casos. Com base nesses resultados, pode-se concluir que o modelo pode representar de forma satisfatória o módulo de separação por membrana analisado.

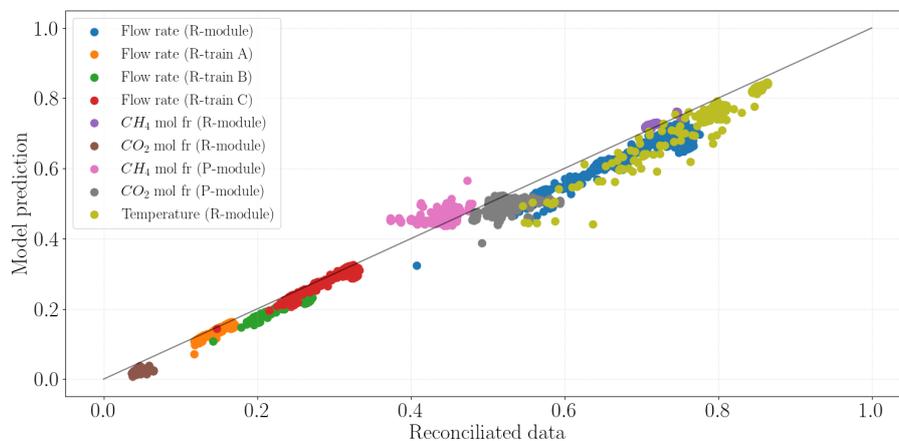


Figura 2.22: Predição do modelo versus dados reconciliados para as variáveis de saída.

2.3.4 Análise de sensibilidade

Para avaliar o desempenho do modelo proposto em diferentes condições de operação, foi realizado um estudo de análise de sensibilidade. Para isso, foram estudadas as influências de três importantes parâmetros operacionais: (i) temperatura de alimentação; (ii) vazão de alimentação; e (iii) razão entre as pressões das correntes. Além disso, o efeito do coeficiente de transferência de calor também foi avaliado. Para a realização das simulações, as condições foram alteradas individualmente por meio de trocas graduais em torno das condições nominais apresentadas na Tabela 2.2, mantendo-se fixos os demais valores dos parâmetros.

2.3.4.1 Temperatura de alimentação

O primeiro parâmetro de operação usado para avaliar o desempenho do modelo foi a temperatura de alimentação (T_f). A Figura 2.23 mostra o perfil ao longo de um tubo para temperatura e fração molar de CO_2 nas correntes de retentado e permeado. Pode-se observar que a temperatura de alimentação não afetou significativamente os desempenhos de separação, uma vez que os perfis CO_2 permaneceram essencialmente os mesmos para as três temperaturas de alimentação estudadas.

Em relação aos perfis de temperatura, pode-se observar que apresentam a mesma forma, embora posicionados em níveis diferentes devido às distintas temperaturas de alimentação. Assim, pode-se concluir que a temperatura de alimentação não exerce influência significativa no processo. No entanto, é importante destacar que temperaturas de alimentação muito baixas podem causar condensação de espécies químicas condensáveis, o que não é desejado, pois gases ácidos condensáveis podem atacar o material da membrana. Além disso, gotículas de líquido na folha da membrana promoveriam uma resistência extra à transferência de massa, reduzindo assim o fluxo através da folha da membrana. Este fenômeno ocorre quando a temperatura da corrente de retentado atinge seu ponto de orvalho, que pode ser próximo a 20 °C em processos petroquímicos (por exemplo, na separação de CO_2 do gás natural) (BAKER, 2004; CORNELISSEN, 1993; SCHOLZ *et al.*, 2013; SMITH, 2005b). Mais detalhes sobre a importância da temperatura de orvalho serão apresentados na Seção 2.3.5.2. Esses resultados mostram que a eficiência do modelo proposto pode descrever o processo de separação por membrana em diferentes condições de temperatura de alimentação.

É importante destacar que as permeabilidades e seletividades da membrana podem mudar com a temperatura (BAKER, 2004; HABERT *et al.*, 2006; SMITH, 2005b). Isso pode eventualmente levar a variações mais significativas de composições e fluxos do que as observadas aqui, uma vez que as permeabilidades e seletividades foram consideradas constantes. Portanto, as análises de sensibilidade aqui

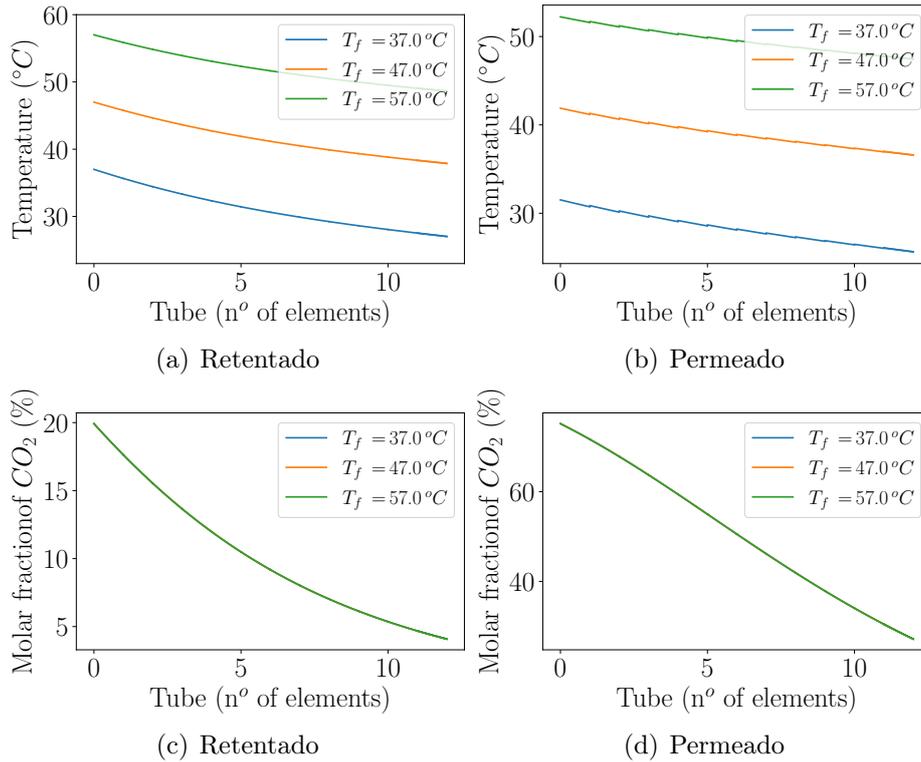


Figura 2.23: Perfil ao longo de um tubo para as variáveis avaliadas em diferentes temperaturas de alimentação: temperaturas nas correntes de retentado (a) e de permeado (b); fração molar de CO_2 no retentado (c) e no permeado (d). Curva azul: $T_f = 37^\circ\text{C}$; curva laranja: $T_f = 47^\circ\text{C}$ e curva verde: $T_f = 57^\circ\text{C}$.

relatadas descrevem principalmente os efeitos associados às variações das propriedades termodinâmicas nas faixas analisadas. Apesar disso, deve ficar claro que a modificação das seletividades e permeabilidades é direta no presente modelo, uma vez que essas propriedades são calculadas a cada iteração do procedimento numérico e podem ser alteradas conforme necessário. Porém, mais importante do que isso, não há informações experimentais independentes disponíveis sobre a variação das seletividades e permeabilidades para a configuração e condições da operação analisadas, dificultando a avaliação a priori dos efeitos da temperatura nas seletividades e permeabilidades no presente caso.

2.3.4.2 Vazão de alimentação

O desempenho da separação também foi avaliado em três vazões de alimentação normalizadas diferentes (Q_f): 0,61, 1,00, 1,40. A vazão de alimentação afeta fortemente o tempo de residência dos fluxos na folha da membrana. O aumento da vazão de alimentação promove a redução do tempo de residência, o que leva a menores variações das composições e temperaturas nas folhas da membrana. Na Figura 2.24 pode-se observar este comportamento, pois a maior vazão de alimentação ($Q_f = 1,40$) promove maiores composições molares e temperaturas finais de CO_2 .

Além disso, a menor vazão de alimentação ($Q_f = 0,61$) promove composições e temperaturas molares finais menores de CO_2 . Esses resultados ilustram a eficiência do modelo proposto em diferentes condições de vazão de alimentação.

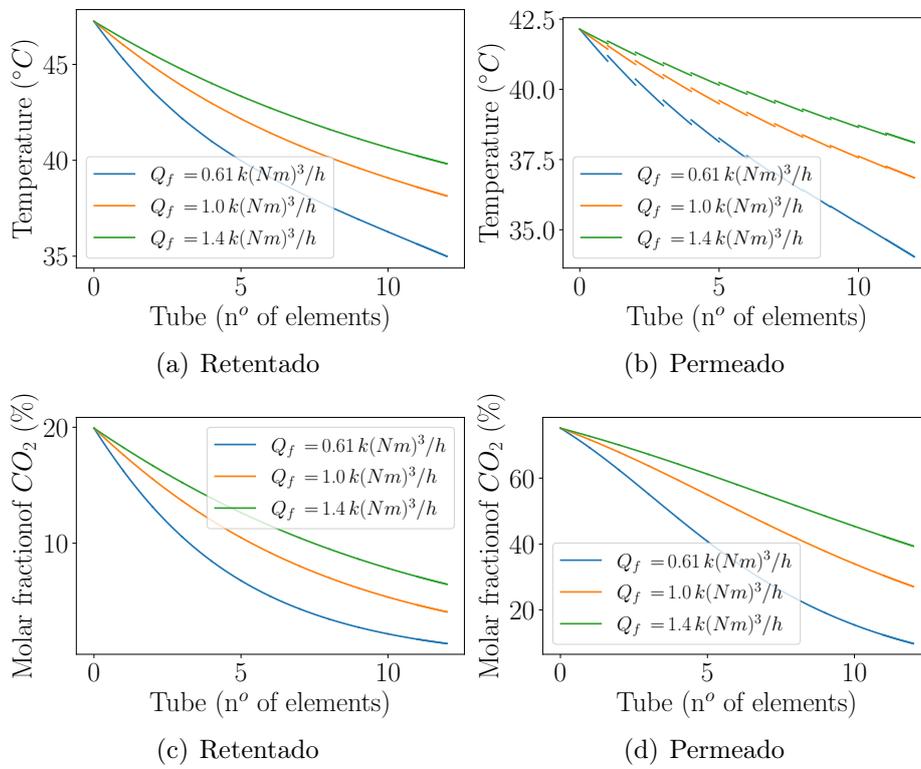


Figura 2.24: Perfil ao longo de um tubo para as variáveis avaliadas em diferentes vazões de alimentação: temperaturas nas correntes de retentado (a) e de permeado (b); fração molar de CO_2 no retentado (c) e no permeado (d). Curva azul: $Q_f = 0.61$; curva laranja: $Q_f = 1.00$ e curva verde: $Q_f = 1.40$.

2.3.4.3 Razão entre as pressões das correntes

O terceiro parâmetro de operação analisado foi a razão entre as pressões das correntes (γ). Este é um parâmetro muito importante para o processo de separação, uma vez que o gradiente de pressão entre as correntes controla os fenômenos de transferência de massa. Portanto, quando esse gradiente aumenta (o que significa menores razões de pressão), a taxa de permeação também aumenta e, consequentemente, a queda de temperatura no módulo torna-se maior. Este comportamento pode ser visto na Figura 2.25, a qual mostra os perfis ao longo de um tubo para temperatura e fração molar de CO_2 nos fluxos de retentado e permeado. Pode-se observar que a diminuição da ($\gamma = 0,04$) a razão de pressão provoca a diminuição da fração molar final de dióxido de carbono e da temperatura. Esses resultados mostram que o modelo proposto pode descrever o processo de separação por membrana sob diferentes condições de razão de pressão.

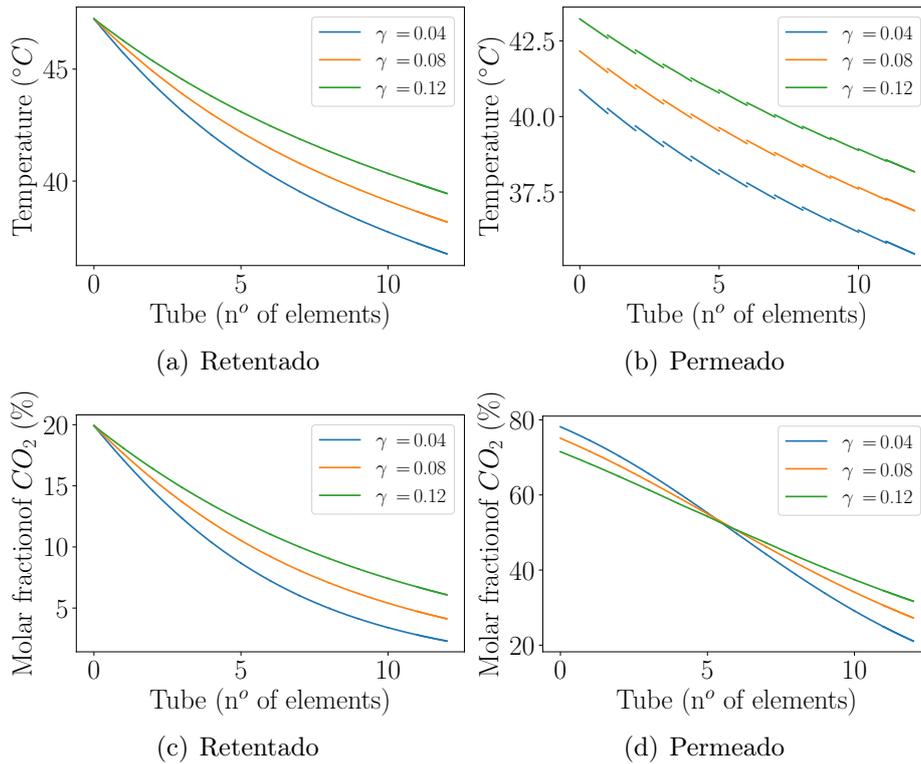


Figura 2.25: Perfil ao longo de um tubo para as variáveis avaliadas em diferentes razões entre as pressões das correntes: temperaturas nas correntes de retentado (a) e de permeado (b); fração molar de CO_2 no retentado (c) e no permeado (d). Curva azul: $\gamma = 0.04$; curva laranja: $\gamma = 0.08$ e curva verde: $\gamma = 0.12$.

2.3.4.4 Coeficiente de transferência de calor

Outro parâmetro de operação analisado foi o coeficiente de transferência de calor (U), a fim de simular possíveis falhas no processo, causadas por incrustações ou formação de líquidos devido às variações de temperatura. Três valores de coeficientes foram testados, $U = 2, 10$ e $50 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$. Na Figura 2.26 pode-se observar que o coeficiente de transferência de calor não afetou significativamente as frações molares finais de CO_2 na saída da membrana. No entanto, como esperado, os perfis de temperatura são fortemente dependentes deste parâmetro, uma vez que afeta as taxas de transferência de calor entre os fluxos de permeado e retentado nas folhas da membrana. Como esperado, a queda de temperatura diminui quando o coeficiente de transferência de calor aumenta. É importante notar que os valores de U são relativamente altos, indicando uma baixa resistência à transferência de calor nas folhas das membranas, o que torna a transferência de calor muito rápida. Isso já era esperado, devido à espessura da camada densa e muito fina da membrana.

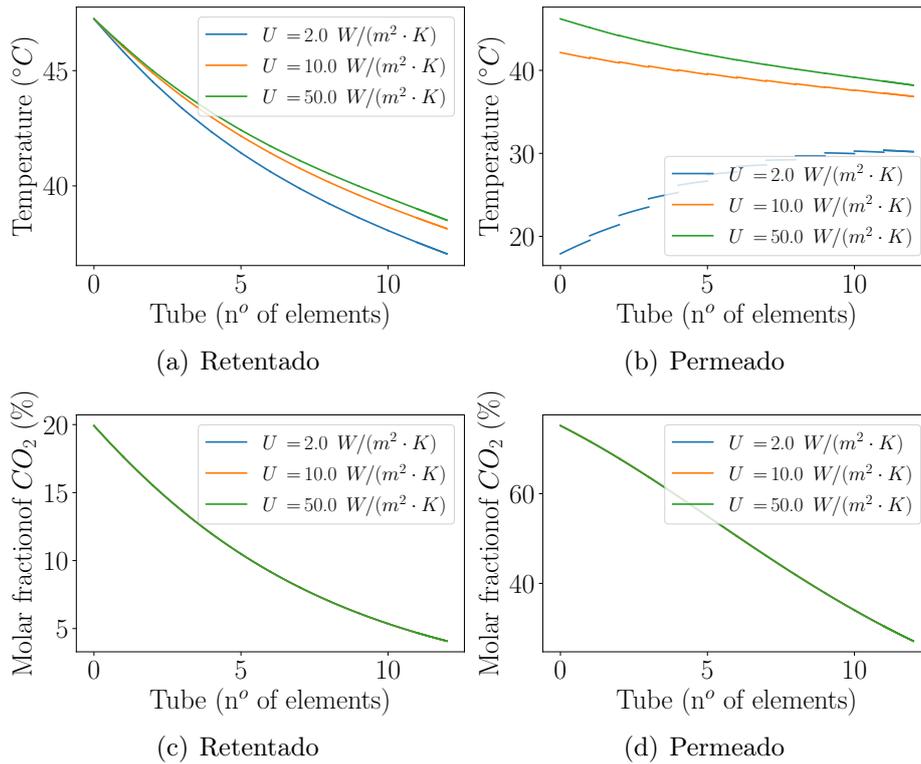


Figura 2.26: Perfil ao longo de um tubo para as variáveis avaliadas com diferentes coeficientes de transferência de calor: temperaturas nas correntes de retentado (a) e de permeado (b); fração molar de CO_2 no retentado (c) e no permeado (d). Curva azul: $U = 2 \text{ W/(m}^2 \cdot \text{K)}$; curva laranja: $U = 10 \text{ W/(m}^2 \cdot \text{K)}$ e curva verde: $U = 50 \text{ W/(m}^2 \cdot \text{K)}$.

2.3.4.5 Permeabilidade dos componentes principais

Por fim, foram avaliados os limites referentes à transferência de massa, a fim de representar possíveis incrustações, furos e/ou envelhecimento da membrana. Para isso, foram realizadas simulações utilizando o modelo fenomenológico com balanço de massa e de energia, considerando as condições de entrada e geometria da membrana constantes, variando as permeabilidades dos componentes principais (CO_2 , CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 e $n - \text{C}_8$). Inicialmente, foi feita uma matriz de correlação entre as variáveis resposta (vazões totais dos trens e do módulo e temperaturas e composições do módulo) e as permeâncias, com o objetivo de encontrar quais permeâncias apresentam maior influência nas variáveis resposta. Em seguida, uma análise mais aprofundada dos componentes principais foi feita.

Observa-se na Figura 2.27 que apenas as três primeiras permeâncias (CO_2 , CH_4 , C_2H_6) apresentam algum tipo de influência relevante sobre as demais variáveis. Esse comportamento já era esperado, tendo em vista que tais componentes representam mais de 90% de toda a mistura gasosa.

Com base no resultado acima, foi possível restringir análise exploratória às três permeâncias com maior influência, CO_2 , CH_4 , C_2H_6 . A Tabela 2.6 apresenta os

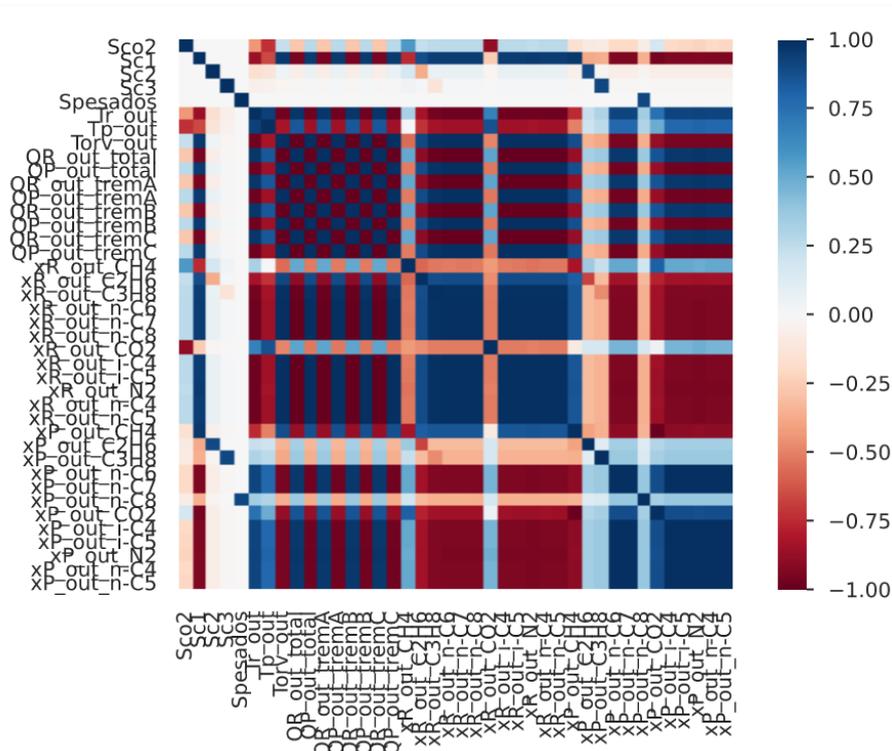


Figura 2.27: Matriz de correlação entre as permeâncias e as variáveis resposta.

resultados que definem o desempenho da membrana para diferentes valores de permeância, para algumas variáveis de saída do módulo.

Tabela 2.6: Resultados da análise exploratória das permeâncias

Comp.	S_i [$\frac{MNm^3}{dia \cdot m^2 \cdot bar}$]	T^P [°C]	T^R [°C]	T_{orv} [°C]	$x_{R_{CO_2}}$	$x_{P_{CO_2}}$	Stage-cut
CO_2	$5,1453 \times 10^{-09}$	41,275	39,707	18,097	8,55	50,56	0,2702
	$1,0291 \times 10^{-08}$	39,636	38,11	19,64	4,14	54,95	0,3097
	$2,0581 \times 10^{-08}$	37,898	37,311	20,489	1,84	56,37	0,3298
CH_4	$3,6194 \times 10^{-10}$	40,699	39,678	16,3086	5,19	67,57	0,2353
	$7,2389 \times 10^{-10}$	39,636	38,11	19,64	4,14	54,95	0,3097
	$1,4477 \times 10^{-09}$	37,617	34,937	26,8474	3,01	41,32	0,4403
C_2H_6	$1,4392 \times 10^{-10}$	39,837	38,394	19,504	4,19	55,64	0,3048
	$2,8785 \times 10^{-10}$	39,636	38,11	19,64	4,14	54,95	0,3097
	$5,7571 \times 10^{-10}$	39,263	37,579	19,906	4,04	53,72	0,3187

Considerando mudanças apenas na permeância do CO_2 , é possível ver na Tabela 2.6 que, à medida que seu valor aumenta, maior é a pureza encontrada (em relação ao CO_2) na corrente de permeado; consequentemente, menor é a temperatura das correntes, uma vez que este componente é o que mais contribui para o efeito Joule-Thomson. Em contrapartida, a temperatura de orvalho da corrente de retentado aumenta, pois devido à maior permeação do CO_2 , a concentração de hi-

drocarbonetos na corrente de retentado aumenta, aumentando também seu ponto de orvalho. Com isso, o risco de falhas da membrana relacionadas à formação de gotas aumenta, pois as temperaturas das correntes ficam cada vez mais próximas. A Figura 2.28 apresenta os resultados comentados referentes às mudanças na permeância do CO_2 .

Em relação às mudanças na permeância do CH_4 , é possível observar que este componente exerce grande influência no balanço de energia, mais fortemente na temperatura de orvalho, a qual chegou à temperatura de $26^\circ C$ para a maior permeância. Esse comportamento está condizente com o esperado, uma vez que permeando mais CH_4 , a concentração dos hidrocarbonetos mais pesados aumenta na corrente de retentado, aumentando assim o ponto de orvalho. Destaca-se, também, uma diminuição na concentração de CO_2 na corrente de permeado, devido ao aumento da composição de CH_4 nesta corrente. A Figura 2.29 apresenta os resultados comentados referentes às mudanças na permeância do metano.

Considerando as mudanças na permeância do C_2H_6 , como foi visto na matriz de correlação, este componente não influencia fortemente o desempenho global da membrana. A maior influência está relacionada à mudança da composição desse componente na saída do módulo. Na Figura 2.30 é possível verificar que os perfis são similares, com pequenas variações nas temperaturas e composições finais.

Conclui-se que o modelo foi capaz de representar de forma coerente os casos estudados, tendo fornecido resultados coerentes e de forma estável.

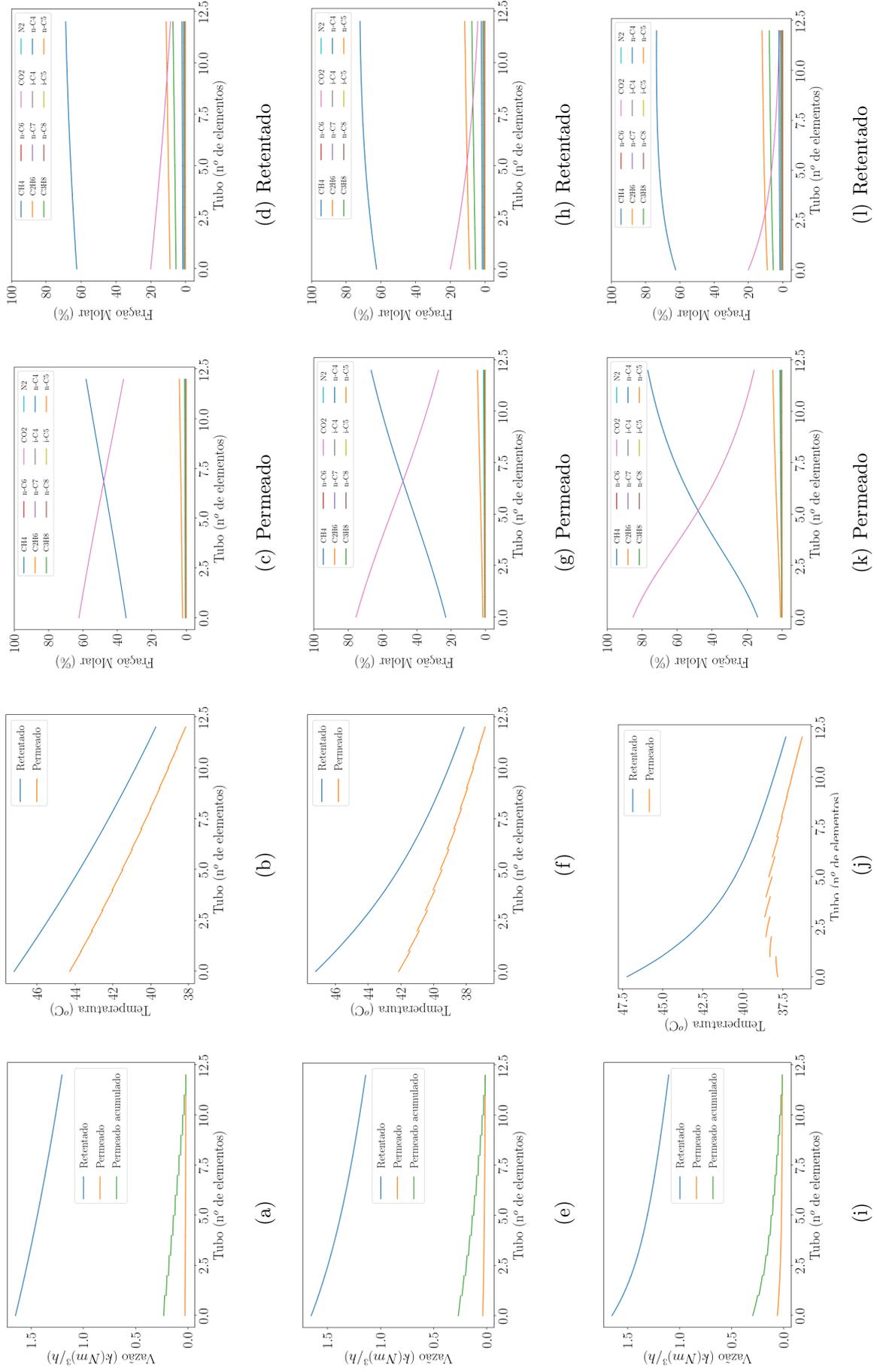


Figura 2.28: Perfis ao longo de um tubo para vazões, temperaturas e composições em diferentes valores de permeância do CO_2 . (a) - (d) $S_i = 5, 1453 \times 10^{-09}$; (e) - (h) $S_i = 1, 0291 \times 10^{-08}$; (i) - (l) $S_i = 2, 0581 \times 10^{-08}$.

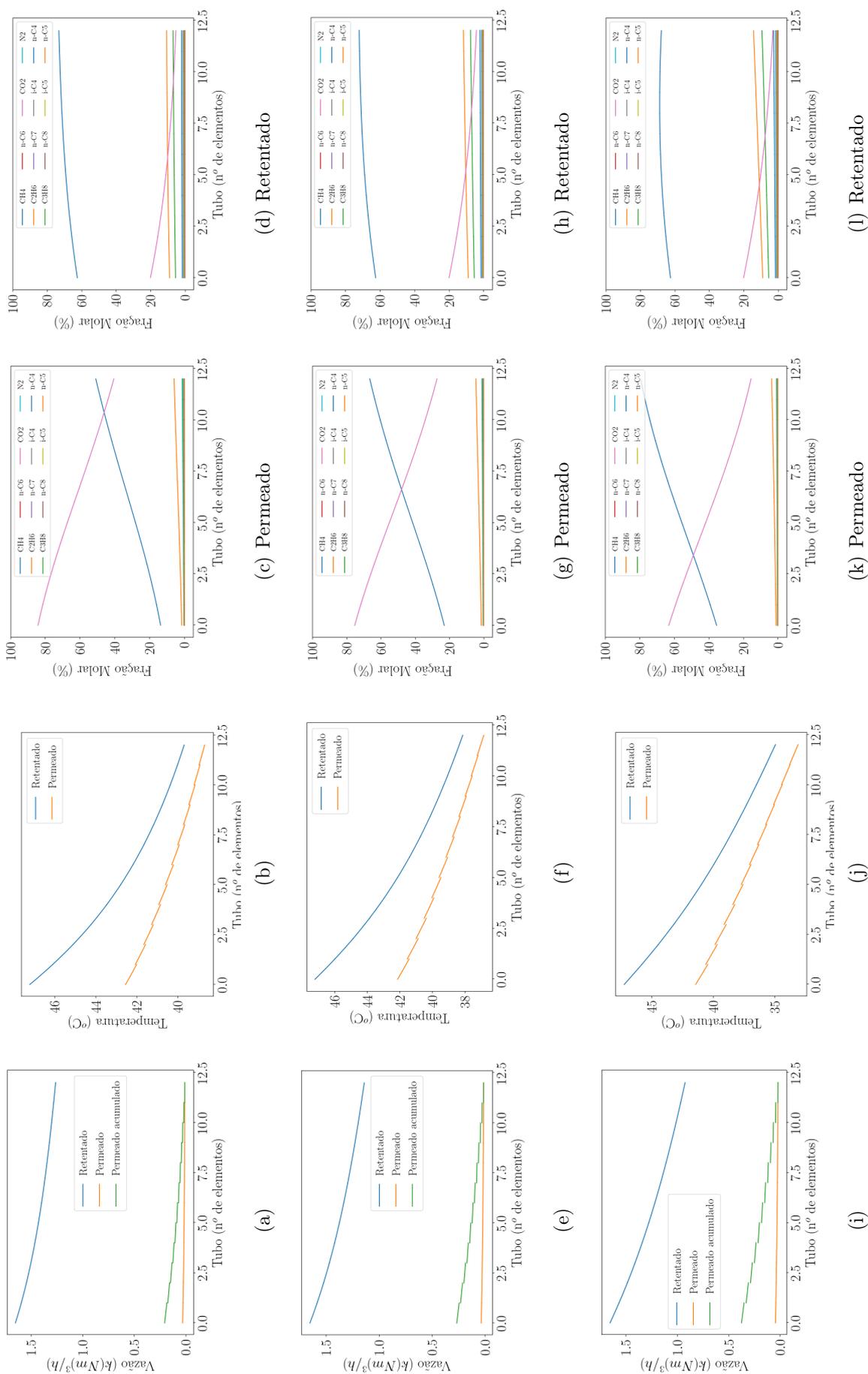


Figura 2.29: Perfis ao longo de um tubo para vazões, temperaturas e composições em diferentes valores de permeância do CH_4 . (a) - (d) $S_i = 3,6194 \times 10^{-10}$; (e) - (h) $S_i = 7,2389 \times 10^{-10}$; (i) - (l) $S_i = 1,4477 \times 10^{-09}$.

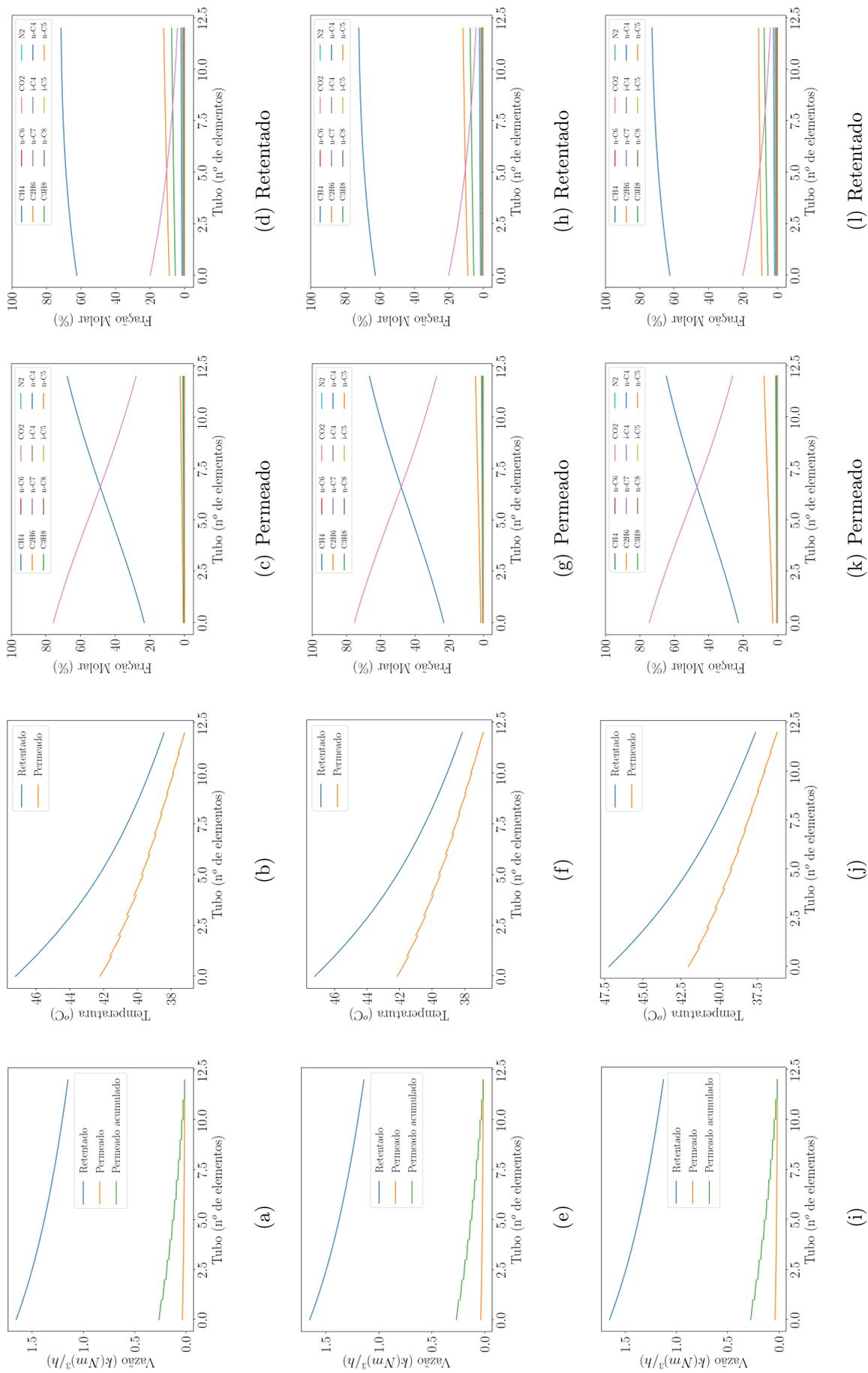


Figura 2.30: Perfis ao longo de um tubo para vazões, temperaturas e composições em diferentes valores de permeância do C_2H_6 . (a) - (d) $S_i = 1, 4392 \times 10^{-10}$; (e) - (h) $S_i = 2, 8785 \times 10^{-10}$; (i) - (l) $S_i = 5, 7571 \times 10^{-10}$.

2.3.5 Influência da escala

Foi vista na Seção 2.1.3 a importância da configuração da membrana para o desempenho, *design* e escalonamento dos processos de separação por membranas. Destaca-se, também, a dificuldade técnica e econômica para fazer o escalonamento experimental desses módulos, sendo fundamental o uso de modelos que facilitem tais atividades.

É nesse sentido que o modelo desenvolvido neste trabalho se apresenta como uma importante ferramenta para a aplicação no projeto e escalonamento dos módulos de membranas, visto que a forma como foi implementado possibilita a simulação de diferentes configurações do sistema de membranas, alterando apenas os atributos geométricos e manipulando a chamada das classes. Além disso, a abordagem numérica aplicada contribui para o estudo dos distintos cenários devido ao baixo custo computacional.

Sendo assim, apresenta-se nessa seção a aplicação do modelo para diferentes configurações dos módulos de membranas. Para isso, é avaliado um processo de separação industrial composto por duas etapas (aqui denominadas de pré-membrana e membrana), a fim de obter a fração molar de CO_2 na corrente de retentado inferior a 3%, conforme necessário pela resolução nº 17/06/2008 da Agência Reguladora Brasileira ANP (ANP, June 17, 2008).

2.3.5.1 Pré-membrana

A configuração do sistema de separação por membrana depende das propriedades dos módulos e da forma como estão dispostos (QI e HENSON, 1998). Como já comentado anteriormente, nos casos em que são necessárias pureza moderada e recuperação de gás, um sistema de estágio único é apropriado (SCHELL e HOUSTON, 1982). Porém, quando se deseja um teor de CO_2 menor, ou quando há uma perda significativa de hidrocarbonetos através do fluxo de permeado, faz-se necessário um sistema multi-estágio (AHMAD *et al.*, 2012; DORTMUNDT e DOSHI, 1999).

Na literatura, muitos trabalhos se concentraram na avaliação de condições ótimas para separação de CO_2 do gás natural por permeação em membrana espiral, avaliando o efeito do projeto das etapas do processo, o fluxo de alimentação, a relação de pressão e a características da membrana. No que diz respeito ao projeto do processo, a otimização inclui multi-estágios conectados por fluxos de reciclagem de retentado e/ou permeado (com ou sem compressor e trocador de calor), visando remover mais CO_2 com menor custo (BHIDE e STERN, 1993; DATTA e SEN, 2006; HUSSAIN *et al.*, 2014; LABABIDI *et al.*, 1996; QI e HENSON, 1998; SAFARI *et al.*, 2009; SCHOLZ *et al.*, 2015).

Embora a programação orientada a objetos com o modelo e o método numérico

propostos indiquem o uso potencial para realizar a otimização do processo, essa tarefa foge ao escopo da presente tese. Por enquanto, esta seção apresenta a título de ilustração a aplicação da POO desenvolvida para o projeto de processo de uma configuração de dois estágios, em que o conteúdo de CO₂ no fluxo de alimentação é reduzido gradualmente. O fluxo retentado do Estágio-1 (pré-membrana) constitui o fluxo de alimentação do Estágio-2 (membrana), como pode ser visto em Figura 2.31.

O Estágio-1 compreende um banco para cada trem 1-A, 1-B e 1-C, enquanto o Estágio-2 compreende dois bancos para o trem 2-A, três bancos para o trem 2-B e quatro bancos para o trem 2-C. Os bancos são compostos por 12 tubos, com 12 elementos e 20 folhas cada. Os tubos são considerados iguais, com as mesmas características, explicando porque um deles é plotado por estágio para representar o sistema. Os parâmetros de membrana das simulações são mostrados em Tabela 2.2.

Em um contexto real de projetos, todos esses parâmetros podem ser variados e caracterizados na forma de uma medida de desempenho (como ganhos proporcionados por cada instalação), cujo valor ótimo (ou sub-ótimo, se não for feito um estudo extensivo) pode ser selecionado para a operação real. É importante enfatizar uma vez mais que o problema de escalonamento consiste no presente caso na replicação em grande número de unidades menores convenientemente conectadas por um programa de simulação.

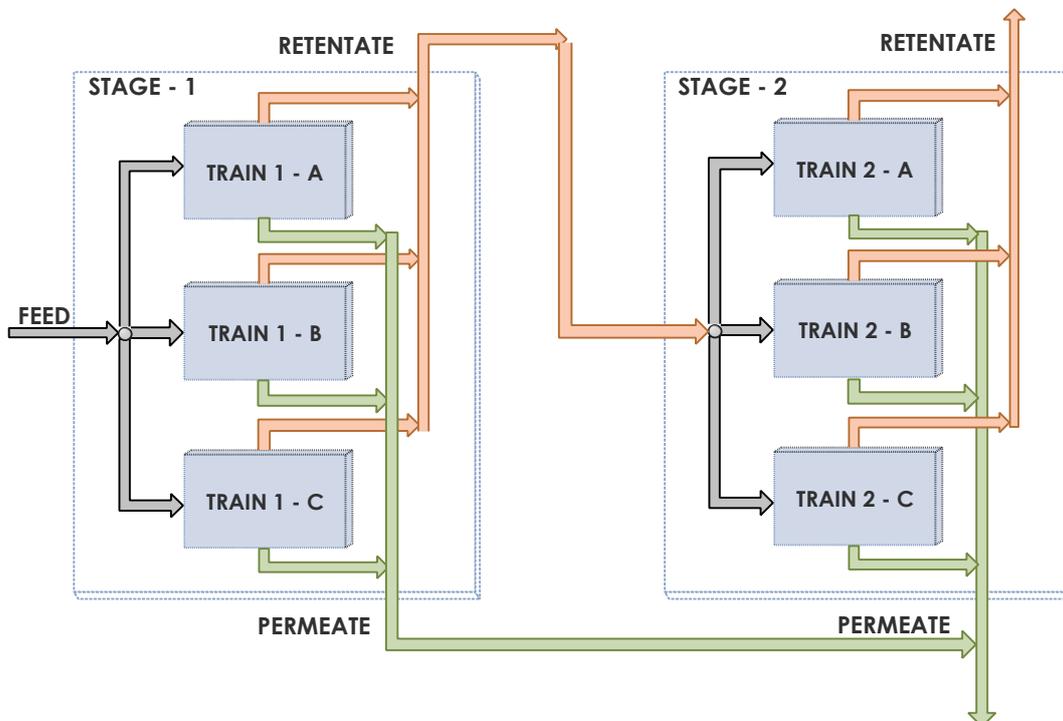


Figura 2.31: Representação esquemática do projeto de pré-membrana para remoção de CO₂ do gás natural.

As taxas de fluxo de alimentação do Estágio-1 ($Q_f = 178,0 \text{ kNm}^3/h$) e do Estágio-2 ($Q_f = 154,4 \text{ kNm}^3/h$) são consideradas igualmente divididas entre os

tubos porque os mesmos são semelhantes e dispostos em paralelo dentro dos bancos. Assim, como o número de tubos é diferente nos estágios (36 para o estágio 1 e 108 para o estágio 2), o valor da vazão de alimentação da membrana no tubo não corresponde ao valor da vazão de saída do retentado da pré-membrana, como se pode ver nas Figuras 2.32(a) e 2.32(b).

É possível observar que a vazão do retentado diminui à medida que o gás permeia. Este declínio é aproximadamente semelhante em ambos os tubos pré-membrana e membrana porque eles têm propriedades geométricas e de membrana idênticas. Além disso, a queda de pressão da corrente de retentado nas etapas pode ser desprezada, de modo que apenas a permeação prévia na pré-membrana modifica a força motriz do processo de permeação na etapa de membrana. Apesar dessas semelhanças, o Estágio-2 apresenta maiores taxas de permeação ($Q_p = 39,7 \text{ kNm}^3/h$), comparado ao Estágio-1 ($Q_p = 23,3 \text{ kNm}^3/h$), devido ao maior número de tubos (três vezes maior do que no Estágio-1).

As taxas de permeação são maiores nos primeiros elementos, pois é onde os gradientes de concentração são máximos. Esse comportamento fica evidente quando se observam as correntes de permeado e de permeado acumulado em Figuras 2.32(a) e 2.32(b), que considera que o gás permeado no tubo coletor perfurado escoar em contracorrente em relação à corrente de retentado. Consequentemente, o primeiro elemento correspondente à saída de permeado apresenta vazão maior que o segundo elemento, e assim sucessivamente. Não há diferença relevante entre as correntes de permeado de um tubo na pré-membrana e membrana, mas as vazões de permeado dos estágios são bastante diferentes pelo mesmo motivo já explicado anteriormente para a corrente de retentado.

Em contraste com a taxa de fluxo do retentado, a temperatura do retentado do Estágio-1 ($T_r = 43,3 \text{ }^\circ\text{C}$) calculada pelo balanço de entalpia da mistura de fluxos de tubo é igual à temperatura de alimentação do Estágio-2. Por esta razão, é possível notar uma leve continuidade nos perfis de temperatura do retentado dos estágios nas Figuras 2.32(c) e 2.32(d).

Como se pode observar, a inclinação do perfil de temperatura do retentado é mais acentuada no Estágio-2 do que no Estágio-1, em função do contato com a corrente de permeado mais fria, que possui temperatura mais baixa neste estágio ($T_p = 38,4 \text{ }^\circ\text{C}$) do que no Estágio-1 ($T_p = 41,6 \text{ }^\circ\text{C}$), devido à permeação mais efetiva através da membrana. É importante ressaltar que o equilíbrio térmico entre as correntes é alcançado no Estágio-2, devido ao maior número de tubos, o que afeta o tempo de residência na membrana. Este comportamento pode ser observado nas Figuras 2.32(c) e 2.32(d).

A fração molar dos compostos da corrente de retentado pré-membrana é a mesma da corrente de alimentação da membrana, o que explica os perfis contínuos mostra-

dos nas Figuras 2.32(e) e 2.32(f). Como esperado neste processo, a fração molar de dióxido de carbono na corrente de retentado diminui ao longo do tubo ao longo da pré-membrana e da membrana, enquanto as frações molares dos outros compostos aumentam, especialmente metano, etano e propano. Os compostos mais pesados ($iC_4 - nC_8$ e N_2) estão associados às frações molares mais baixas da corrente de retentado. É importante ressaltar que o processo atinge o critério especificado (fração molar de CO_2 menor que 3 % em gás natural) na corrente de saída, pois o valor calculado na saída da configuração da membrana proposta foi igual a 2,31 %.

Finalmente, a fração molar de CO_2 na corrente permeada (Figuras 2.32(g) e 2.32(h)) apresenta a mesma tendência tanto na pré-membrana quanto na membrana. No entanto, o declínio da curva é mais acentuado no Estágio-2, onde é possível notar que, a partir do segundo elemento, a taxa de permeação do metano passa a ser maior que o CO_2 .

Este é um excelente exemplo de uma possível desvantagem do uso da configuração de dois estágios com o esquema de pré-membrana, visto que, embora esse arranjo proporcione a remoção de dióxido de carbono desejada a um baixo custo (por não utilizar um compressor de reciclagem), as perdas de hidrocarbonetos também podem ser altas (DORTMUNDT e DOSHI, 1999). Nesse caso, a adoção do esquema multi-estágios com a reciclagem da corrente permeada para recuperação do metano pode ser mais conveniente, impondo a formulação formal de um problema de otimização que leve em consideração os custos globais e as restrições da operação.

Com base nos resultados anteriores, parece claro que a aplicação do esquema de programação orientada a objetos proposto para o projeto de processos de separação por membranas é promissora, visando prever a resposta do sistema sob diferentes arranjos. Deve-se ressaltar que o modelo proposto pode representar o processo mesmo diante de mudanças nas variáveis de operação e geometria, sem comprometer a eficiência do modelo e com um excelente tempo computacional de 75 segundos.

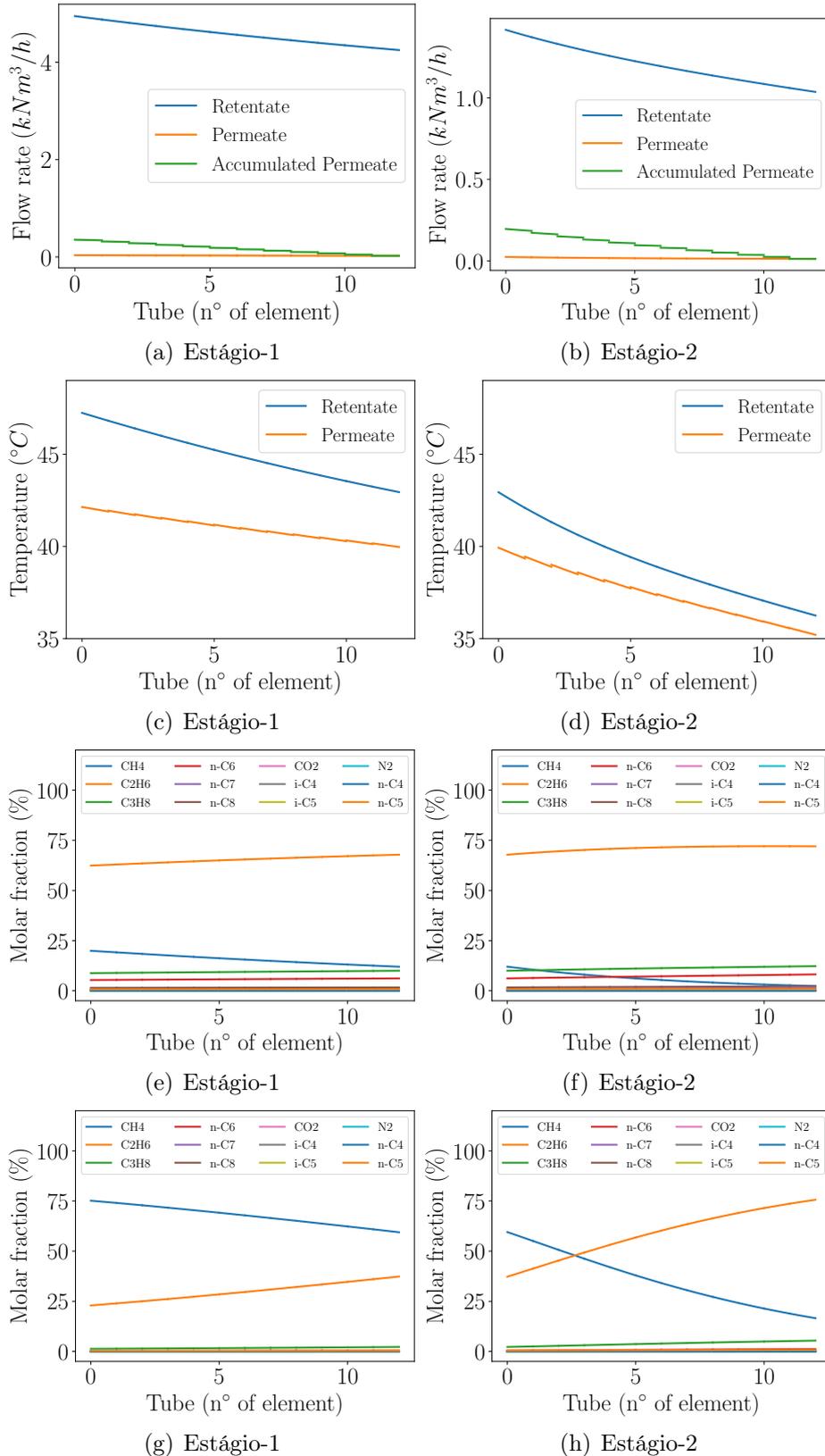


Figura 2.32: Perfis previstos ao longo de um tubo do Estágio-1 e do Estágio-2 para: vazões de retentado, permeado e permeado acumulado (a) e (b); temperaturas do retentado e do permeado (c) e (d); frações molares da corrente de retentado (e) e (f) e corrente de permeado (g) e (h).

2.3.5.2 Temperatura de orvalho

Outro ponto importante a ser considerado no escalonamento de membranas em espiral para separação de gases diz respeito aos efeitos térmicos, os quais não devem ser negligenciados de antemão. Isso ocorre porque podem ser observadas quedas significativas nas temperaturas das correntes do processo ao longo dos tubos, podendo, inclusive, atingir o ponto de orvalho da corrente.

O ponto de orvalho é a temperatura na qual o gás entra na região de duas fases e sofre condensação. A temperatura do ponto de orvalho depende da pressão e da concentração da mistura gasosa, especialmente das frações de hidrocarbonetos pesados. No processo de remoção de CO_2 do gás natural por permeação de membrana, os hidrocarbonetos mais pesados são concentrados na corrente de retentado enquanto os hidrocarbonetos mais leves, CO_2 e CH_4 são removidos para a corrente de permeado. Além disso, o efeito Joule Thompson causa resfriamento do gás na corrente de retentado, conforme discutido anteriormente.

A combinação do aumento da concentração de hidrocarbonetos pesados e o resfriamento da corrente de retentado pode causar a condensação da mistura gasosa (BUONOMENNA, 2017). A formação de líquido, por sua vez, pode levar à deterioração da membrana, causando perda de seletividade e plastificação (BUONOMENNA, 2017). Por esta razão, é imperativo monitorar a temperatura do ponto de orvalho da corrente de retentado e realizar o pré-tratamento adequado da corrente de alimentação para o desempenho adequado do estágio de membrana (DORTMUNDT e DOSHI, 1999).

O procedimento de cálculo da temperatura do ponto de orvalho usado nesse trabalho é baseado no algoritmo iterativo proposto por O'CONNELL e HAILE (2005). Na Figura 2.33(a) é possível observar que a temperatura prevista do ponto de orvalho da corrente de retentado, calculada nas condições apresentadas na Tabela 2.2, aumenta ao longo do tubo. Isso é esperado devido ao aumento da concentração de hidrocarbonetos mais pesados na corrente de retentado causado pela permeação de CO_2 .

A queda na temperatura do retentado, por sua vez, deve-se ao resfriamento causado pelo efeito Joule-Thompson. No entanto, essa diminuição não é suficiente para atingir o ponto de orvalho e formar a fase líquida no caso analisado, pois na extremidade do tubo a diferença entre as duas temperaturas é aproximadamente igual a 20°C , o que fornece uma boa margem de segurança para operação neste caso. O cenário pode mudar se as pressões, temperaturas de alimentação e composições forem alteradas.

Para ilustrar uma condição em que a temperatura do retentado atinge o ponto de orvalho da mistura gasosa, conseqüentemente formando gotículas de líquido na

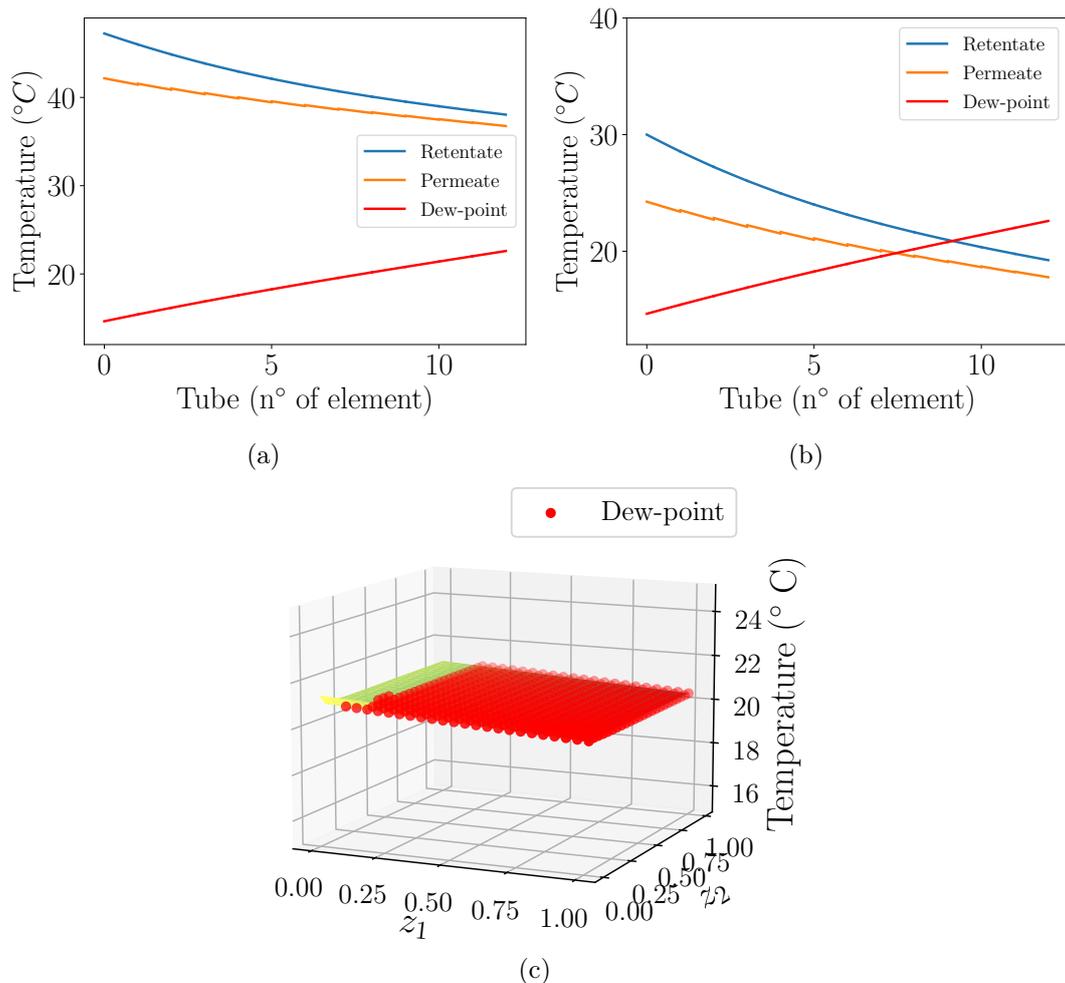


Figura 2.33: Perfis de temperatura do retentado, permeado e ponto de orvalho do retentado, obtidos com o modelo: (a) ao longo de um tubo para as condições apresentadas na Tabela 2.2; (b) ao longo de um tubo para temperatura de alimentação de 30 °C; (c) na folha de membrana para temperatura de alimentação de 30 °C. As bolinhas vermelhas representam os pontos de discretização onde as gotas se formam.

superfície da membrana, foi avaliada a condição de alimentação de baixa temperatura (30 °C). Como pode ser visto na Figura 2.33(b), a curva de temperatura do ponto de orvalho cruza as curvas de temperatura do retentado e do permeado, indicando que a partir desse ponto, em torno do nono elemento do tubo, a mistura gasosa sofre condensação, pois a temperatura da corrente do retentado torna-se menor do que a temperatura do ponto de orvalho.

O modelo 2-D aqui apresentado também permite o cálculo da temperatura do ponto de orvalho ao longo da superfície da camada de membrana, possibilitando a detecção dos pontos exatos onde ocorre a plastificação da membrana. Figura 2.33(c) mostra o perfil de temperatura do retentado na superfície de uma camada de membrana presente no nono elemento do tubo. Os pontos vermelhos marcam os pontos de discretização onde as gotas de líquido estão sendo formadas.

2.4 Conclusões

Neste capítulo foi apresentado o desenvolvimento de um modelo matemático bidimensional não isotérmico para descrever o processo de separação de gases através de membranas espiraladas. Nos balanços de massa, o fenômeno de transferência de massa foi descrito pelo modelo de solução difusão. Já o balanço de energia inclui o efeito Joule-Thomson e a troca de calor entre os fluxos de retentado e permeado.

O modelo descreveu adequadamente o processo de permeação de membranas de uma planta industrial *offshore* com boa concordância. Além disso, o modelo apresentou bom desempenho e robustez frente às mudanças nas condições operacionais, confirmadas por meio de análises de sensibilidade. O sistema de equações algébricas obtido após a discretização foi resolvido pelas formulações de Euler explícita e semi-implícita. Como esperado, a abordagem semi-implícita mostrou-se mais estável para a solução das equações do balanço de energia.

Em particular, foi mostrado como a estrutura de programação orientada a objetos pode constituir uma ferramenta poderosa para o escalonamento de processos caracterizados pela repetição exaustiva de unidades menores conectadas em arranjos em série e paralelo. No caso estudado, todo o módulo de membrana foi implementado em Python usando a programação orientada a objetos, incluindo pela primeira vez os diferentes níveis do esquema de separação: estágios, trens, bancos, tubos, elementos e folhas. O algoritmo constitui uma ferramenta valiosa para o projeto e escalonamento de processos de separação por membrana devido à sua flexibilidade e facilidade para simular diferentes cenários, com fácil modificação dos atributos geométricos da membrana. Para ilustrar este ponto, foi simulado um estudo de caso que considerou o uso de duas etapas (pré-membrana e membrana). Os resultados obtidos indicaram que a reciclagem da corrente de permeado é obrigatória para reduzir a perda de metano.

Capítulo 3

O reator de polimerização

Assim como em processos de separação por membranas, o escalonamento de polimerizações em suspensão pode ser desafiador, pois não há estudos na literatura sobre essas reações em diferentes escalas operacionais e não se sabe com profundidade e de forma sistemática como o efeito dessas escalas afeta as propriedades do produto final. Em particular, não existem modelos capazes de representar as reações de polimerização em suspensão nos vários tamanhos de reatores disponíveis. Tendo isso em vista, o objetivo desse capítulo é entender como parâmetros operacionais, como composição de alimentação, frequência de agitação e, principalmente, volume do reator influenciam as distribuições de massas molares e de tamanho de partículas do produto polimérico produzido em sistemas de polimerização em suspensão, assim como discutir que ferramentas de escalonamento devem ser usadas nesse caso. Como parte dessa estratégia, pretende-se desenvolver um modelo empírico capaz de representar as reações de polimerização em suspensão em diferentes escalas operacionais.

3.1 Fundamentação teórica e revisão bibliográfica

3.1.1 Polímero

Chamados de “materiais do século XX”, os polímeros sintéticos são mundialmente utilizados para diversas finalidades. Desde a segunda guerra mundial, a produção de polímeros cresceu rapidamente, sendo que, somente nas últimas duas décadas, viu-se sua produção triplicar (ver Figura 3.1). Esse enorme crescimento deve-se ao fato de que são materiais leves, atuam como isolante para eletricidade e calor, e abrangem uma ampla gama de propriedades úteis para a manufatura de produtos tão distintos que vão desde embalagens suaves a fibras mais fortes que o aço, ao mesmo tempo que são mais fáceis de trabalhar que outras alternativas, como ligas metálicas ou cerâmicas (MEYER e KEURENTJES, 2005; SANTOS JR., 2012; STATISTA, 2023).

Os polímeros são macromoléculas formadas a partir da reação entre unidades

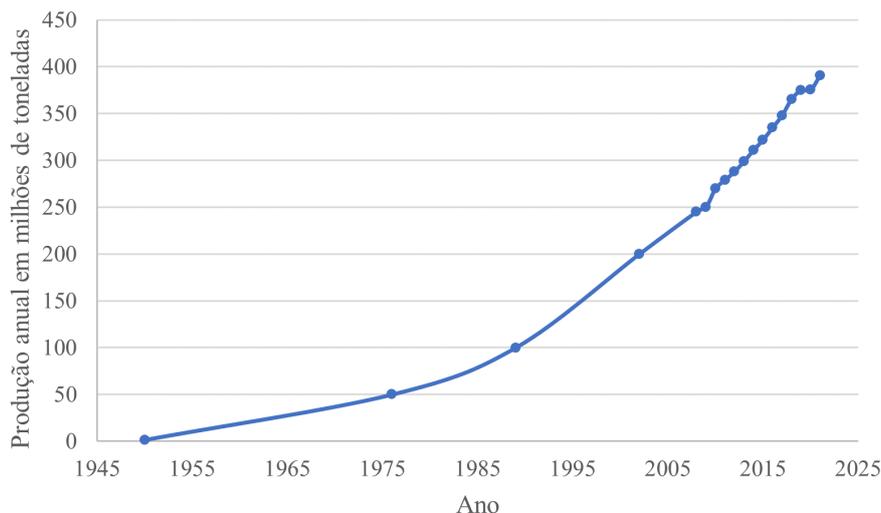


Figura 3.1: Produção anual de polímeros no mundo de 1950 a 2021 (STATISTA, 2023).

químicas menores conhecidas como monômeros. Estes por sua vez, por conta das reações, geram unidades características que formam as macromoléculas e são chamadas de meros (ODIAN, 2004). Os polímeros podem ser classificados quanto à sua composição química, à estrutura dos monômeros, ao mecanismo de crescimento da cadeia polimérica, ao processo de produção e à aplicação industrial (ODIAN, 2004; SANTOS JR., 2012).

Em relação à composição química, o polímero pode ser chamado de (i) homopolímero, quando o polímero é formado a partir de um único monômero, ou de (ii) copolímero, quando dois ou mais monômeros são utilizados. Em função da estrutura molecular dos monômeros, os polímeros podem ser classificados como polímeros de (i) condensação, quando os monômeros apresentam grupos multifuncionais reativos e a reação ocorre por condensação; ou de (ii) adição, quando a reação ocorre por um mecanismo de adição e os polímeros apresentam uma ou mais insaturações (CANEVAROLO JR., 2006; ODIAN, 2004).

No que diz respeito ao crescimento da cadeia polimérica, duas classificações são possíveis: (i) polimerização em cadeia, quando as moléculas de monômero são adicionadas à cadeia em crescimento em sequência, ou seja, uma por vez; (ii) polimerização em etapas, quando cadeias menores são incorporadas à cadeia em crescimento.

Quanto à utilização dos polímeros, eles podem ser termoplásticos ou termorrígidos. Os principais termoplásticos incluem polietileno de alta densidade (HDPE), polietileno de baixa densidade (LDPE), poli(tereftalato de etileno) (PET), polipropileno (PP), poliestireno (PS), poli(cloreto de vinila) (PVC), poliamida (PA), poli(metacrilato de metila) (PMMA) e copolímeros de estireno (como as resinas ABS, à base de acrilonitrila, butadieno e estireno). Os principais termorrígidos são

as borrachas e as resinas epóxis, fenólicas e poliuretanos (PU). As principais aplicações desses polímeros são resumidas na Tabela 3.1 (MEYER e KEURENTJES, 2005).

Tabela 3.1: Classificação dos polímeros e suas aplicações (MEYER e KEURENTJES, 2005).

Tipos	Polímero	Aplicações
Termoplásticos	LDPE	Paletes e filmes agrícolas, sacos, brinquedos, embalagens, recipientes, tubulações.
	PP	Filme, grades, peças automotivas, componentes elétricos, embalagens.
	PVC	Esquadrias, canos, pisos, papel de parede, garrafas, filme plástico, brinquedos, calhas, isolamento de cabos, cartões de crédito, produtos médicos.
	HDPE	Recipientes, brinquedos, utilidades domésticas, envolturas industriais e películas, tubulações.
	PET	Garrafas, fibras têxteis, embalagens de alimentos.
	PS/EPS	Aparelhos elétricos, isolamento térmico, copos e pratos, brinquedos.
	ABS/SAN	Molduras de aparelhos em geral.
	PMMA	Materiais transparentes, peças automotiva, resinas dentárias, cimento ósseo, partículas para embolização.
Termorrígidos	PU	Revestimentos, acabamentos, almofadas, colchões, assentos de veículos.
	Fenóis	Adesivos, aparelhos, peças automotivas, componentes elétricos.
	Resinas Epóxi	Adesivos, componentes automotivos, equipamentos esportivos, barcos.

3.1.2 Processos de polimerização

Em relação aos tipos de processo de polimerização, eles são classificados como homogêneos (processos de polimerização em massa e solução) ou heterogêneos (processos de polimerização em suspensão e emulsão). Dependendo da aplicação do material polimérico, utiliza-se um processo de polimerização diferente. Por exemplo, para obtenção de produtos para aplicações biotecnológicas e médicas, como no caso da preparação de cimento ósseo para tratamento de osteoporose, os processos de polimerização em suspensão são usualmente os mais apropriados (CANEVARO JR., 2006; MACHADO *et al.*, 2007; SANTOS JR., 2012). Apresenta-se a seguir os principais processos de polimerização utilizados comercialmente.

3.1.2.1 Polimerização em massa

O processo de polimerização em massa é homogêneo e ocorre na ausência de solvente, apenas com a adição do monômero e de um iniciador. A reação pode ser iniciada termicamente ou por radiação. Logo no início é verificado grande aumento

da viscosidade do meio, o que compromete a operação na maior parte dos sistemas reais. Apesar de ser uma técnica simples, econômica e produzir polímeros com alto grau de pureza, dificuldades com o controle da temperatura e da agitação do meio reacional limitam a utilização deste arranjo. Por ser uma reação altamente exotérmica, observa-se uma grande geração de calor ($\approx 20Kcal/mol$), o que pode gerar pontos quentes no reator e prejudicar as propriedades finais do material produzido. Apesar disso, alguns tipos de poliestireno e de materiais acrílicos usados para a fabricação de lentes plásticas amorfas e chapas são fabricados dessa maneira (CANEVAROLO JR., 2006).

3.1.2.2 Polimerização em solução

Com o objetivo de eliminar as desvantagens da polimerização em massa (controle da temperatura e da agitação), um líquido (solvente) é adicionado ao meio reacional, e a polimerização é então conduzida em solução. Nesse caso, os três componentes, monômero, iniciador e solvente, são solúveis entre si. Ao final do processo o polímero deve ser separado por destilação ou precipitado antes de uma etapa de filtração, necessária para separar o polímero formado do solvente. A escolha do solvente é muito importante, pois os principais inconvenientes dessa técnica estão relacionados ao custo do solvente e ao retardamento da reação, por conta das menores concentrações de monômero. Sendo assim, o solvente deve ser barato e de fácil remoção do polímero. Alguns tipos de poliolefinas e PVC podem ser obtidos por esse arranjo (CANEVAROLO JR., 2006).

3.1.2.3 Polimerização em emulsão

A polimerização em emulsão é uma reação heterogênea composta pela mistura de uma solução aquosa e um ou mais monômeros. Para manter o monômero disperso na água faz-se uso de emulsificantes (geralmente um sabão). Inicialmente, o sabão é adicionado à água sob forte agitação. Com isso, as moléculas de sabão formam micelas, com as porções hidrofóbicas e hidrofílicas organizadas espacialmente. Quando o monômero é adicionado ao meio aquoso, uma parte penetra nas micelas e o restante fica na forma de gotas. Em seguida, adiciona-se um iniciador solúvel em água, o qual promove a polimerização nas micelas. À medida que o polímero é formado nas micelas, a concentração de monômero nas micelas cai, gerando um gradiente de concentração (pressão osmótica) entre as gotas e as micelas, que promove a transferência de monômero das gotas para as micelas, dando continuidade à polimerização. Por fim, obtém-se um pó fino com granulometria da ordem de $50nm$ a $1\mu m$ (CANEVAROLO JR., 2006).

3.1.2.4 Polimerização em suspensão

O sistema de polimerização em suspensão é caracterizado, basicamente, pela mistura de uma solução aquosa e um ou mais monômeros contendo um iniciador solúvel na fase orgânica. A solução aquosa é composta de estabilizantes que, sob forte agitação, têm a função de manter as gotas de monômeros dispersas na solução (MACHADO *et al.*, 2007; ODIAN, 2004). A polimerização ocorre dentro das gotículas de monômeros que são lentamente convertidas de um estado líquido de alta mobilidade para uma mistura altamente viscosa e, finalmente, para uma partícula de polímero dura (MACHADO *et al.*, 2007). A temperatura do sistema é mantida pela retirada do calor gerado pela fase contínua (água). Por fim, obtém-se partículas de dimensão entre 20 a 500 μm , que são lavadas, secas e destinadas à aplicação final. Polímeros como PMMA, PVC e PS são obtidos industrialmente por esse processo (CANEVAROLO JR., 2006).

A técnica de polimerização em suspensão tem como objetivo reunir as vantagens e desvantagens dos processos em massa, solução e emulsão, eliminando, ao mesmo tempo, algumas de suas desvantagens (MACHADO *et al.*, 2007). A Tabela 3.2 apresenta uma comparação entre essas técnicas. Tendo em vista que o objeto de estudo desta tese é a polimerização em suspensão, serão detalhados a seguir os principais processos empregados para esse tipo de polimerização e suas aplicações.

Tabela 3.2: Resumo das vantagens e desvantagens dos diferentes processos de polimerização (MACHADO *et al.*, 2007).

Processo	Vantagens	Desvantagens
Massa	<ul style="list-style-type: none"> - Técnica simples; - Baixo custo; - Alto grau de pureza. 	<ul style="list-style-type: none"> - Difícil controle da temperatura.
Solução	<ul style="list-style-type: none"> - Fácil controle da temperatura. 	<ul style="list-style-type: none"> - Alto custo do solvente; - Utilização de solventes; - Mais etapas.
Emulsão	<ul style="list-style-type: none"> - Fácil controle da temperatura; - Polímero na forma de partículas; - Pequenos tamanhos de partículas. 	<ul style="list-style-type: none"> - Altos níveis de impureza e aditivação; - Utilização de emulsificantes; - Alto custo de separação.
Suspensão	<ul style="list-style-type: none"> - Fácil controle da temperatura; - Controle da DTP; - Polímero na forma de partículas; - Fácil separação. 	<ul style="list-style-type: none"> - Baixa produtividade; - Incrustação de polímero nas paredes do reator.

3.1.3 Processos de Polimerização em suspensão

De acordo com MACHADO *et al.* (2007), a natureza do processo de polimerização pode afetar o comportamento cinético, a microestrutura, a arquitetura molecular e a homogeneidade do produto formado. Sendo assim, é importante escolher de forma apropriada o processo de polimerização em suspensão a ser empregado. MACHADO *et al.* (2007) classificaram os principais processos de polimerização utilizados comercialmente em sete tipos, na forma descrita a seguir.

Polimerização em suspensão do tipo pérola

Na polimerização em suspensão do tipo pérola o polímero formado é solúvel no seu monômero de origem. Conforme a reação de polimerização ocorre, as gotas líquidas de monômero aumentam sua viscosidade até se tornarem esferas poliméricas sólidas. Uma aplicação para esse tipo de processo é o da polimerização do MMA em batelada. A distribuição final de tamanhos das pérolas de polímero é geralmente o resultado da distribuição do tamanho das gotas da dispersão inicial de monômero em água e de um processo de aglomeração controlada no primeiro estágio da polimerização. (KIPARISSIDES, 1996; MACHADO *et al.*, 2007; SANTOS JR., 2012).

Polimerização em suspensão do tipo granular

Na polimerização em suspensão do tipo granular o polímero formado é insolúvel no monômero de origem. Conforme a polimerização avança, o polímero precipita no meio. Nesse processo, a evolução da viscosidade da fase dispersa durante os primeiros estágios da polimerização é mais lenta, já que a fase dispersa contém apenas monômero. Os polímeros formados a partir dessa polimerização, como o PVC por exemplo, apresentam características de pós ou grãos opacos e irregulares (KIPARISSIDES, 1996; MACHADO *et al.*, 2007; SANTOS JR., 2012).

Polimerização em massa-suspensão ou semi-suspensão

A polimerização em semi-suspensão é conduzida em duas etapas. Inicialmente ocorre uma polimerização em massa até que a conversão alcance um determinado valor (por exemplo, 25 - 30%). Em seguida o meio reacional é vertido em um reator contendo água e estabilizante dissolvido, dando início à segunda etapa da reação (a polimerização em suspensão). A reação prossegue até a conversão desejada. Esta operação pode ser conduzida de forma contínua ou batelada, e permite a obtenção de distribuições de tamanhos de partícula (DTP) mais estreitas, devido à redução do segundo estágio. Resinas de ABS são obtidas com esse processo (MACHADO *et al.*, 2007; SANTOS JR., 2012).

Polimerização em suspensão inversa

Na polimerização em suspensão inversa os monômeros presentes na fase dispersa são solúveis em água e a fase contínua é uma solução na qual o monômero é insolúvel. Por isso é chamada de suspensão inversa, pois é conduzida de forma contrária à convencional. Esse processo requer agitação contínua e adição de agentes estabilizantes, pois a dispersão é termodinamicamente instável. A polimerização é iniciada pela decomposição do iniciador na fase orgânica, na fase aquosa ou em ambas as fases, dependendo da partição do iniciador nas duas fases. Quando é usado um par redox para iniciação, ao menos um dos componentes tem que ser segregado do monômero, para prevenir a polimerização antes da dispersão inversa ser estabelecida. O oxidante geralmente entra com o monômero na dispersão aquosa inversa inicial. O agente redutor é introduzido depois como uma solução aquosa, para começar a polimerização. Alternativamente, ambos os agentes oxidantes e redutores em solução aquosa podem ser introduzidos separadamente na dispersão aquosa do monômero na fase orgânica agitada (MACHADO *et al.*, 2007).

Polimerização em suspensão-emulsão

Este processo consiste na combinação do processos de polimerização em emulsão e em suspensão, para produção de partículas com morfologia casca-núcleo e/ou distribuição de massas molares bimodais. A polimerização é conduzida em duas etapas: primeiro um núcleo rígido é formado pelas partículas obtidas pela polimerização em suspensão; em seguida uma casca porosa é formada pelas partículas resultantes do processo em emulsão. Essas partículas podem ser usadas como suporte de enzimas em aplicações biotecnológicas. Da mesma forma, é possível obter materiais com distribuição de massas molares bimodais, uma vez que materiais de baixa massa molar são formados em suspensão, enquanto materiais de massa molar mais alta são obtidos em polimerizações em emulsão (MACHADO *et al.*, 2007).

Polimerização em dispersão

Diferentemente dos outros processos de polimerização em suspensão, a polimerização em dispersão consiste em um sistema inicialmente homogêneo, composto de monômero, solvente orgânico, iniciador e um agente estabilizante. Com o decorrer da polimerização, o polímero formado precipita no meio, pois é insolúvel no solvente. A estabilidade das partículas poliméricas é mantida graças à ação do estabilizante. A reação prossegue no meio contínuo e nas partículas, que absorvem monômeros e radicais presentes na fase contínua. A escolha do solvente é de extrema importância, pois o monômero, o iniciador e o agente estabilizante devem ser completamente miscíveis no solvente e o polímero formado totalmente imiscível. Tipicamente, álcoois

como o etanol e o metanol, em diferentes concentrações, são solventes apropriados para condução de polimerizações de monômeros como o estireno, o acrilato de butila e o metacrilato de metila (MACHADO *et al.*, 2007).

Polimerização em microssuspensão

Neste sistema o meio é submetido a forte agitação e é possível produzir partículas poliméricas com diâmetros da ordem de 0,1 a $10\mu m$. As características deste processo são essencialmente semelhantes às de um processo em suspensão clássica, porém também pode ocorrer a polimerização em emulsão na fase aquosa em pequenas quantidades. Isso pode levar a formação de partículas completamente diferentes das obtidas pelo processo em suspensão (MACHADO *et al.*, 2007).

3.1.4 Formação das partículas na polimerização em suspensão

A polimerização em suspensão é um processo industrial importante para obtenção de resinas poliméricas a baixo custo e é caracterizado, principalmente, pela formação de partículas esféricas na ordem de 20 a $500\mu m$. A DTP é uma das principais características do produto final, pois exerce influência fundamental sobre o transporte, armazenamento, processamento e desempenho das resinas nas aplicações finais. Partículas muito finas representam um risco ambiental e ocupacional, sendo necessário o uso de ciclones, caso o processo de produção do polímero possua alguma etapa de lavagem e secagem. Partículas muito grandes reduzem a homogeneidade da massa polimérica e podem gerar a presença de nódulos, que podem eventualmente constituir pontos de ruptura da peça quando submetida a tensão. Sendo assim, é de extrema importância entender o processo de formação dessas partículas e as variáveis que as afetam (MACHADO *et al.*, 2007; MAGGIORIS *et al.*, 2000; NOGUEIRA *et al.*, 2012; SANTOS JR., 2012).

Nos sistemas de polimerização em suspensão, o tamanho das partículas poliméricas é determinado pelo balanço entre as taxas de quebra e coalescência das gotas na fase dispersa (ALVAREZ *et al.*, 1994; JAHANZAD *et al.*, 2005). Segundo JAHANZAD *et al.* (2004) a formação da partícula de polímero ocorre em quatro estágios:

- **Estágio de transição:** durante esse estágio, o tamanho da gota diminui e a distribuição de tamanhos se estreita drasticamente, devido a uma taxa mais alta de quebra do que de coalescência da gota. Durante este estágio, as gotas são reduzidas em tamanho até atingirem um tamanho médio quase constante.

- **Estágio quase-estacionário:** durante este estágio, há uma diferença muito pequena entre as taxas de quebra e de coalescência das gotas, levando a um estado quase-estacionário da DTP e do tamanho médio da gota.
- **Estágio de crescimento:** durante este estágio, a taxa de quebra cai consideravelmente e se torna menor que a taxa de coalescência da gota, devido ao aumento da viscosidade na fase dispersa, levando ao alargamento da DTP e ao aumento do tamanho médio da gota. Nessa etapa o mecanismo de coalescência é prejudicado pelo aumento da viscosidade na região interfacial, pois as gotas perdem um pouco de mobilidade do filme da superfície, o que diminui a probabilidade de coalescência.
- **Estágio de identificação:** essa etapa começa quando a dispersão líquido-líquido se transforma em uma suspensão sólido-líquido com tamanho médio e DTP constantes. Nesse estágio, as gotas têm uma viscosidade muito alta e se comportam como partículas sólidas, de modo que deixam de quebrar e coalescer. Esse ponto é determinado principalmente pela temperatura de transição vítrea da mistura reacional, que é função da fração de polímeros na partícula e pouco depende das condições de mistura.

3.1.4.1 Variáveis que influenciam a formação das partículas

Na polimerização em suspensão a DTP do produto final é geralmente resultado das condições de operação e da distribuição de tamanhos das gotas da dispersão líquido-líquido inicial. Entender os fatores que afetam essa dispersão é determinante para o bom desempenho do processo. Esses fatores estão relacionados com as propriedades físicas das fases, mas também com a geometria do sistema e do conjunto de condições operacionais (JAHANZAD *et al.*, 2005; MAGGIORIS *et al.*, 2000; NOGUEIRA *et al.*, 2012).

De acordo com SANTOS JR. (2012), a geometria (e, particularmente, o volume) do sistema é determinada, principalmente, pela produtividade desejada. Já as condições operacionais são determinadas em função da cinética da reação e das características físicas das fases. A velocidade de agitação e o tipo e concentração do agente de suspensão afetam diretamente o controle da DTP e, por isso, serão detalhados a seguir.

3.1.4.2 Agentes de suspensão

Na polimerização em suspensão as partículas formadas na fase orgânica apresentam uma grande tensão interfacial com o meio aquoso. Como todos os sistemas tendem ao mínimo de energia, as partículas poliméricas tendem naturalmente a se

aglomerarem umas nas outras, tentando diminuir a tensão interfacial entre elas. A aglomeração das partículas, portanto, reduz a energia livre, promovendo uma menor relação área/volume, formando partículas maiores e mais estáveis termodinamicamente (SHINNAR, 1961).

Entretanto, a aglomeração descontrolada de partículas pode comprometer todo o sistema reacional, provocando consequências indesejadas ao processo, tais como: aumento da viscosidade, perda do controle de temperatura no reator e incrustação de polímeros no reator, podendo ocasionar parada da operação, perda de material e custo operacional. É nesse cenário que o agente de suspensão entra, com o intuito de reduzir a tensão interfacial da gota com o meio aquoso e evitar que as partículas se aglomerem de forma descontrolada (SANTOS JR., 2012; SHINNAR, 1961). Os agentes de suspensão são adsorvidos na interface, formando uma película protetora de proporções moleculares. Isto é ilustrado esquematicamente na Figura 3.2. O estabilizante afeta o tamanho e a forma das partículas, bem como a cristalinidade e a transparência finais das pérolas.

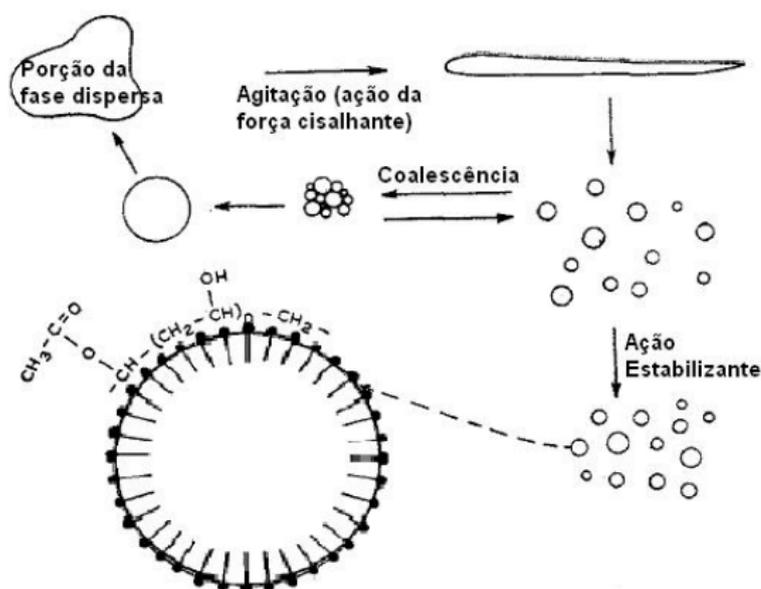


Figura 3.2: Esquema ilustrativo do efeito da película de filme na superfície da gota sob ação cisalhante na presença de PVA (WINSLOW e MATREYEK, 1951, adaptado).

O poli(álcool vinílico) (PVA) é um dos agentes em suspensão mais empregado comercialmente, por apresentar solubilidade parcial em água, promover o aumento da viscosidade da solução e adsorver na interface óleo-água, o que permite exercer importante papel de agente interfacial e estabilizar as gotas de óleo suspensas no meio aquoso (MACHADO *et al.*, 2007).

3.1.4.3 Velocidade de agitação

A velocidade de agitação influencia fortemente a formação das partículas e respectiva DTP na reação de polimerização em suspensão, pois ela possibilita uma melhor homogeneização da mistura e uma troca de calor mais eficiente. Isto ocorre porque a agitação promove a quebra e coalescência tanto das gotas da dispersão líquido-líquido, quanto das partículas de monômero-polímero (NOGUEIRA *et al.*, 2012; SHINNAR, 1961).

O efeito da quebra das partículas pode agir de forma positiva, aumentando as taxas de transferência de calor e massa no meio devido à elevada área interfacial das partículas menores, como também pode impactar de forma negativa, uma vez que as partículas formadas podem demandar uma quantidade de estabilizantes muito maior do que a disponível no meio, aumentando a possibilidade de aglomeração das partículas e desestabilização do sistema (SHINNAR, 1961). Além disso, a formação de partículas pequenas pode perturbar a operação, causando entupimentos, incrustação e dificuldades para manipulação e processamento do produto final.

Estudos de modelagem feitos por ALVAREZ *et al.* (1994) mostraram que o aumento da velocidade de agitação favorece a estabilização das gotas menores e uma baixa polidispersão (DTPs estreitas), quando a fração da fase dispersa não é muito elevada. JAHANZAD *et al.* (2005) mostraram experimentalmente que a velocidade de agitação não afeta a taxa de polimerização, mas impacta significativamente a DTP. Em particular, esses autores verificaram que o aumento da velocidade de agitação retardou o estágio de crescimento da partícula e antecipou o estado quase-estacionário.

3.1.4.4 Fração da fase dispersa

A concentração da fase dispersa é usualmente expressa em termos da fração volumétrica das fases, ω_o . Os fenômenos de coalescência, dispersão e quebra são afetados significativamente pela concentração da fase dispersa. Por exemplo, resultados experimentais de JAHANZAD *et al.* (2005) mostraram que o aumento de ω_o causa alargamento da DTP e deslocamento para tamanhos maiores. Isto ocorre devido ao aumento da frequência de colisão e a mudanças nas propriedades da mistura, que permitem que intervalos de contato mais longos sejam obtidos. Uma alta concentração de fase dispersa também afeta os vórtices turbulentos da pequena escala de Kolmogorov, reduzindo sua intensidade e tornando-os menos capazes de dispersar gotas (PAUL *et al.*, 2004a). Em sistemas de polimerização em suspensão, em que $\omega_o \geq 0.2$, as taxas de coalescência e quebramento variam com a região no reator, o que torna o escalonamento desses sistemas uma tarefa ainda mais difícil.

3.1.5 Modelagem da Polimerização em suspensão

Em décadas anteriores, os estudos sobre a modelagem da polimerização em suspensão objetivaram descrever a cinética de polimerização e a caracterização da dispersão como função das condições de operação (KALFAS e RAY, 1993; KIPARISIDES, 1996). O modelo cinético é capaz de prever as características básicas do polímero, como a distribuição de massas molares (DMM), a composição ou a polidispersão. Um exemplo de modelo cinético usado para descrever a polimerização em suspensão do PMMA é apresentado em detalhes no Apêndice A. Porém, esses modelos não fornecem informações sobre os fenômenos relacionados à formação da DTP ou à presença do agente de suspensão na superfície da partícula.

Modelos mais sofisticados, que representam os fenômenos de quebra e coalescência na dispersão, foram formulados por (RAMKRISHNA, 1985), que introduziu o conceito de equações de balanço populacional (PBE, do inglês *Population Balance Equations*) na descrição das características da dispersão. Porém, naquele momento pouco se sabia sobre os fenômenos que aconteciam durante a reação, de modo que os efeitos da reação eram costumeiramente negligenciados. Apenas estudos sobre dispersões líquido-líquido estavam disponíveis, como no trabalho pioneiro de SHINNAR (1961), que estudou o comportamento de dispersões líquidas em vasos agitados.

A teoria desenvolvida SHINNAR (1961) admite que existem diâmetros máximos e mínimos das gotas, d_{max} e d_{min} , de forma que abaixo ou acima desses diâmetros não existem gotas estáveis devido ao processo de quebra e coalescência (ver Figura 3.3). É possível definir um diâmetro máximo de estabilidade, quando se considera a energia cinética das oscilações de uma gota submetida a um campo turbulento. O fenômeno de quebra usualmente pode ocorrer enquanto o comprimento característico da escala turbulenta é menor que o diâmetro da gota, embora escalas maiores de turbulência possam também levar à quebra. O tamanho mínimo de estabilidade para coalescência depende muito das características superficiais de partículas e do filme líquido que deve ser vencido para que a coalescência ocorra (SHINNAR, 1961).

Outro trabalho clássico que trata das dispersões líquido-líquido foi desenvolvido por COULALOGLOU e TAVLARIDES (1977), que propuseram expressões para as taxas de quebra e coalescência das gotas em dispersões líquido-líquido invíscidas para regimes na faixa inercial das escalas de Kolmogorov. Seguindo estratégia similar e com o intuito de introduzir esses conceitos na descrição das reações de polimerização em suspensão, ALVAREZ *et al.* (1994) propuseram o uso de PBE com equações para as taxas de quebra e coalescência das gotas considerando dois efeitos, as propriedades viscoelásticas da mistura e a turbulência do meio, para descrever a polimerização em suspensão do PS. Esse modelo têm sido amplamente citado na literatura.

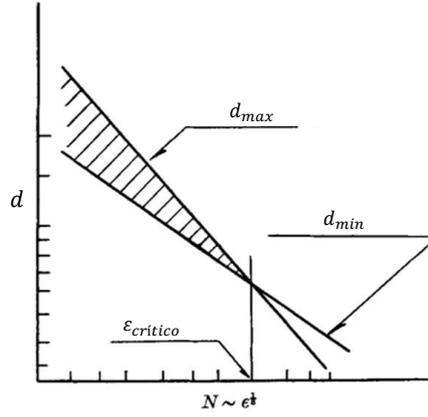


Figura 3.3: Gráfico logarítmico do diâmetro das gotículas em função da velocidade de agitação. d_{max} : d controlado pela quebra; d_{min} : d controlado pela prevenção da coalescência (SHINNAR, 1961, adaptado).

A PBE usada para descrever a evolução da DTP no processo de polimerização em suspensão pode ser formulada da seguinte forma:

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial f(m, t)}{\partial t} + \frac{\partial(\dot{M}f(m, t))}{\partial m} = & \frac{1}{2} \int_0^m K_c(m - m', m') f(m, t) f(m - m', t) dm' \\
 & - \int_0^\infty K_c(m, m') f(m, t) f(m', t) dm' \\
 & + \int_m^\infty \beta(m') P(m, m') K_q(m') f(m', t) dm' \\
 & - K_q f(m, t)
 \end{aligned} \tag{3.1}$$

em que os dois primeiros termos do lado direito da equação representam o aparecimento e desaparecimento das partículas com massa m devido à coalescência e os dois últimos termos representam o aparecimento e desaparecimento das partículas de massa m devido à quebra. $K_c(m, m')$ é a constante da taxa de coalescência, $P(m, m')$ é a probabilidade de formação de partículas com massa m' depois da quebra de partículas de massa m , $K_q(m')$ é a constante da taxa de quebra, $\beta(m')$ é a média das novas gota geradas depois da quebra de gotas de massa m e $f(m)$ é a função de densidade da DTP.

Segundo ALVAREZ *et al.* (1994), as taxas de quebra e coalescência podem ser expressas em função dos termos de frequência e eficiência, conforme mostrado abaixo:

$$K_q(m) = w_b(m) e^{-\lambda_b(m)} \tag{3.2}$$

$$K_c(m, m') = w_c(m, m') e^{-\lambda_c(m, m')} \tag{3.3}$$

em que w_b e w_c são as frequências de quebra e coalescência, respectivamente, e $\lambda_b(m)$ e $\lambda_c(m, m')$ são as eficiências dos processos de quebra e coalescência. A abordagem

por PBEs leva a equações integro-diferenciais, as quais podem ser resolvidas por diversas técnicas numéricas (RAMKRISHNA, 2000).

Note que o modelo cinético pode ser facilmente acoplado ao balanço populacional assim como já foi feito em vários trabalhos na literatura, por meio da mudança das características físico-químicas do meio disperso (ALVAREZ *et al.*, 1994; JAHANZAD *et al.*, 2004; KOTOULAS e KIPARISSIDES, 2006). Dessa forma, é possível obter informações tanto sobre a reação quanto sobre a evolução da DTP nas reações de polimerização em suspensão. Porém, a maioria desses trabalhos não detalha as condições da fase contínua e suas particularidades. Para isso, modelos de fluido dinâmica computacional (CFD, do inglês *Computational Fluid Dynamics*) têm sido também acoplados ao estudo das reações de polimerização (ALEXOPOULOS *et al.*, 2002; MAGGIORIS *et al.*, 1998; NOGUEIRA *et al.*, 2012).

No fim dos anos 1990 e início dos anos 2000, Kiparissides e colaboradores desenvolveram vários estudos de CFD envolvendo polimerizações em tanques de mistura. Esses estudos foram direcionados para a predição das DTPs em polimerizações em suspensão (ALEXOPOULOS *et al.*, 2002; KOTOULAS e KIPARISSIDES, 2006; MAGGIORIS *et al.*, 1998).

Em 2009 POUBEL (2009) estudou os efeitos das heterogeneidades do campo de temperatura desenvolvidas em reatores de mistura em batelada e semi-contínuos em escala piloto sobre as taxas de conversão de reações em suspensão, concluindo que, para os sistemas estudados, a fluidodinâmica não interfere relativamente no perfil de concentração.

NOGUEIRA *et al.* (2012) avaliaram a distribuição espacial da taxa de dissipação da energia cinética turbulenta (ε) e sua influência sobre as taxas de quebra e coalescência das gotas em dispersões líquido-líquido mantidas em tanques agitados em reações de polimerização em suspensão. Os autores concluíram que a quebra das gotas ocorre principalmente em um volume muito próximo ao do impelidor, com fortes gradientes de ε na direção radial, indicando que a quebra pode ser relacionada mais com uma condição de contorno do que com uma propriedade de um determinado compartimento do vaso. A principal conclusão desse trabalho foi a demonstração numérica de que existe uma grande assimetria de ε no vaso de reação e de que a abordagem multifásica de CFD pode ser muito útil para determinar os valores da taxa de dissipação em sistemas de polimerização em suspensão.

ROUDSARI *et al.* (2013) usaram CFD para estudar a influência de parâmetros operacionais na polimerização em solução do MMA em um tanque de mistura. O modelo utilizado era constituído por equações de balanços de massa, energia e *momentum* acoplados ao modelo cinético da polimerização em massa do MMA, tendo sido validado com dados experimentais. Os autores concluíram que a abordagem adotada nesse estudo revelou o impacto do padrão de fluxo interno e da condição

de fluxo externo no desempenho do reator de polimerização.

POUBEL *et al.* (2014) analisaram, com o auxílio de modelos de CFD, a possível influência das inevitáveis flutuações de temperatura e concentração que ocorrem em reatores de mistura heterogêneos de polimerização sobre a evolução de variáveis cinéticas. Os autores verificaram que partículas de sistemas heterogêneos típicos podem responder quase imediatamente a mudanças na operação, ou seja, que os efeitos causados pelas inevitáveis flutuações de temperatura e concentração no interior do vaso não podem ser negligenciados em condições usuais de reação de sistemas heterogêneos de polimerização.

Em 2015, VONKA e SOOS (2015) usaram modelos combinados de CFD e PBE para prever características de dispersões líquidas, como viscosidade, tamanho médio das gotas e tensão interfacial em reações de polimerização em suspensão conduzidas em tanques agitados. O PBE utilizado levou em consideração tanto as taxas de coalescência da gota quanto as de quebra. Com o aumento da viscosidade da gota, a resistência à quebra também aumenta, o que foi considerado por meio de critérios locais para quebra da gota na forma do número Webber crítico local (We_c). A dependência de We_c na viscosidade da gota foi derivada dos dados experimentais disponíveis na literatura. Com o modelo foi possível fazer a previsão do tamanho médio das gotas como função da viscosidade, tensão interfacial e velocidade de agitação.

Recentemente, XIE *et al.* (2018) investigaram a influência da não-homogeneidade nos campos de concentração e temperatura da fase dispersa na reação de polimerização em suspensão do MMA. Estudaram também a influência de parâmetros operacionais sobre as características da cinética de polimerização e da dispersão líquida. Os autores desenvolveram um modelo multiescala tridimensional (3D), incluindo o modelo $k - \varepsilon$ de turbulência, modelo cinético de polimerização, modelo PBE e alguns outros modelos constitutivos, para descrever os fenômenos na micro e macro escalas durante a polimerização.

3.1.6 Escalonamento de processos de polimerização

Desde os anos 60 a taxa de produção de polímeros cresceu rapidamente, sendo que um dos fatores que tornou isso possível foi a tecnologia de escalonamento dos processos químicos. Em alguns cenários, o aumento direto da escala pode ser simples; porém na maioria dos casos, as diferenças de escala podem afetar drasticamente na qualidade do produto final e no rendimento das reações. Em sistemas envolvendo misturas heterogêneas com múltiplas fases, os experimentos em escala de bancada podem não ser suficientes para observar as limitações existentes nas escalas maiores (PAUL *et al.*, 2004b). Particularmente, a geometria dos vasos agitados interferem

muito no processo de mistura. Por exemplo, a presença de chicanas, frequentes em reatores maiores, pode modificar a homogeneidade do sistema, bem como as taxas de transferência de calor e massa no meio.

Nas polimerizações em suspensão, um debate sobre a capacidade de manter as gotas em suspensão e a qualidade da dispersão das gotas deve ser considerado. Em particular, o aumento da velocidade leva em geral à diminuição do tamanho das gotas, mas também pode aumentar o tamanho das gotas que podem ser suspensas (PAUL *et al.*, 2004a).

Existem técnicas básicas de escalonamento aplicáveis ao desenvolvimento de novos polímeros e novos processos de polimerização. Usualmente, utilizam-se as regras de similaridade para manter as características físicas e operacionais dos sistemas em ambas as escalas (MEYER e KEURENTJES, 2005; NOGUEIRA *et al.*, 2012). Os princípios de similaridade são aplicados habitualmente para o escalonamento de misturadores industriais. Em 1978 foram propostas as primeiras regras de semelhança -geométrica, cinemática e dinâmica- para o escalonamento de misturadores rotativos, como descrito no Capítulo 1 (PAUL *et al.*, 2004a).

A similaridade geométrica mantém constante as proporções espaciais dos vasos. A semelhança cinemática requer que a relação de velocidades entre os pontos correspondentes nos dois sistemas (laboratorial e piloto, por exemplo) seja constante, mantendo a similaridade geométrica. E a semelhança dinâmica determina que a relação de forças nos pontos correspondentes nos dois sistemas seja constante. Normalmente, utilizam-se números adimensionais para calcular essas forças, como por exemplo o número de Reynolds e o número de Weber. Quando as equações não são conhecidas, esses números podem ser derivados de uma análise dimensional (Teorema PI de Buckingham¹) (MEYER e KEURENTJES, 2005; NOGUEIRA *et al.*, 2012; PAUL *et al.*, 2004a). As cinco principais regras de similaridade usadas para o escalonamento de reatores do tipo tanque agitado estão descritas na Tabela 3.3.

Apesar de existirem essas regras, NOGUEIRA *et al.* (2012) mostraram que não é possível manter constante todas as relações entre as forças desenvolvidas no vaso agitado. Além disso, manter as grandezas médias constantes não garante que as distribuições espaciais se manterão fixas (NOGUEIRA *et al.*, 2012). A ?? ilustra um exemplo dessas relações. Note que, quando se mantém a razão P/V constante, nenhuma outra semelhança é mantida. O mesmo acontece com as outras regras de similaridade.

Este exemplo expõe um problema muito importante para a etapa de escalonamento: a impossibilidade de manter todas as grandezas que caracterizam o escoamento constantes nas distintas escalas. Então, é preciso desenvolver uma outra

¹O teorema PI de Buckingham é um procedimento formalizado para deduzir grupos adimensionais apropriados para um dado problema de engenharia (FOX e PRITCHARD, 2004)

Tabela 3.3: Regras de similaridade para reatores do tipo tanque agitado (NOGUEIRA *et al.*, 2012).

Similaridade	Correlação	Nota
Geométrica	$\frac{h}{H} = \frac{d}{D}$	Mantém a proporção das mediadas espaciais. A velocidade de agitação pe obtida com o uso de alguma das regras seguintes.
Dinâmica	$N = \left(\frac{d}{D}\right)^2 n$	Mantém as características do escoamento constantes, ou seja, mesmo Re. Descreve melhor os sistemas dominados pelas grandes escalas, macromistura.
Relação P/V	$N = \left(\frac{d}{D}\right)^{0,667} n$	Mantém a taxa de dissipação de potência por unidade de volume constante. Descreve bem os sistemas dominados pelas micro-mistura.
Velocidade de borda do impelidor	$N = n \frac{d}{D}$	Mantém a velocidade máxima desenvolvida no impelidor constante. Usada para manter constante a relação de torque/volume.
Superfície	$N = n \left(\frac{d}{D}\right)^{1,5}$	Mantém We constante, ou seja, mantém a similaridade das tensões sobre a gota constante.

metodologia que possibilite o escalonamento dos processos. Para isso, simulações mais complexas que estejam baseadas no campo de escoamentos dentro do reator, considerando as DTPs e DMMS, podem ser necessárias.

3.1.7 Polimetilmetacrilato (PMMA)

O polimetilmetacrilato (PMMA) é um polímero termoplástico completamente amorfo a temperatura ambiente. Possui alta resistência química e mecânica e excelente estabilidade dimensional, devido às suas cadeias poliméricas rígidas, que apresentam alternadamente um grupamento metila ligado aos átomos de carbono da cadeia principal. Apresenta boas propriedades ópticas e resistência a intempéries, ao impacto e a vários produtos químicos (ODIAN, 2004). Sua excelente bio-

compatibilidade é uma de suas principais características e também merece destaque (SANTOS JR., 2012).

Os materiais de PMMA encontram aplicações na medicina e na área da saúde na forma de cimento ósseo, lentes, substitutos ósseos e sistemas de liberação de medicamentos, e são comercializados na forma de microesferas. Devido a sua excelente estabilidade dimensional e resistência à abrasão, o torna ideal para o uso na indústria automotiva em janelas de carros, pára-brisas, painéis interiores e exteriores (INSIGHTS, 2023).

O PMMA tem sido utilizado como biomaterial desde 1930. Seu uso na ortopedia como cimento ósseo teve início nos anos 1940, sendo aplicado como suporte interno da coluna vertebral e preenchimento de cavidades ósseas. É amplamente utilizado na fixação de próteses, bem como no preenchimento e reconstrução de segmentos ósseos. O cimento ósseo é colocado como interface entre o implante e a superfície óssea endosteal, preenchendo os espaços vazios e proporcionando uma conexão resistente e definitiva (WILTSE *et al.*, 1957). A comercialização de cimentos ósseos em geral se dá na forma de um kit, como apresentado na Figura 3.4, esterilizado contendo a fase sólida em um frasco separado da fase líquida, e a mistura deve ser realizada no momento da operação pelo próprio médico (MADEU e MARQUES, 2011).



Figura 3.4: Kit comercial de cimento ósseo

O mercado global de microesferas de PMMA espera alcançar US\$ 346 milhões até 2030, com uma taxa de crescimento anual composta (CAGR) de 7,8% de 2022 a 2030. O crescimento do mercado de microesferas de PMMA será impulsionado pelo aumento da aplicação dessas microesferas na medicina e saúde, eletrônicos e várias outras indústrias. O aumento na demanda por cirurgias estéticas para remover cicatrizes e rugas, facilitado pelo aumento da renda disponível da população, também contribuirá significativamente para o crescimento do mercado de microesferas de PMMA(INSIGHTS, 2023).

O PMMA é obtido através da polimerização em suspensão via radicais livres

do MMA, iniciada pela decomposição do peróxido de benzoíla (BPO), ativado por uma reação redox com a amina terciária N,N dimetil-p-toluidina (DMPT) (ELVIRA, 1996; VAZQUEZ *et al.*, 1998). No Apêndice A é apresentado uma breve descrição da cinética de polimerização em suspensão do PMMA.

Devido à sua forma de comercialização, o tamanho e a distribuição de tamanhos das partículas são variáveis de extrema importância na aplicação final do polímero. Partículas com tamanho uniforme e distribuição bem controlada podem aprimorar a fluidez e facilitar a mistura durante o processamento. Além disso, a forma das partículas pode influenciar significativamente a resistência mecânica e a estabilidade do produto final. Portanto, compreender e controlar essas características das partículas de polímero é fundamental para otimizar sua produção e alcançar as propriedades desejadas nos produtos finais SANTOS JR. (2012).

Usando o cimento ósseo como exemplo, as propriedades das partículas de PMMA afetam consideravelmente a preparação e o desempenho do cimento ósseo. Por exemplo, o estudo de LIU *et al.* (2003) mostrou que menores tamanhos e massa molar do PMMA resultaram em maiores massas molares no material curado, ao passo que maiores partículas e massa molar do PMMA tiveram o efeito contrário. Santos Jr e colaboradores, demonstraram que o tamanho das partículas de PMMA afeta o perfil térmico da reação de preparação do cimento ósseo e a homogeneidade da mistura aplicada (SANTOS *et al.*, 2006, 2011; SANTOS JR., 2012).

Outro exemplo, que podemos citar a importância das propriedades das partículas de PMMA é no uso desse polímero como agente de embolização vascular². AZEVEDO (2019) mostrou que o tamanho das partículas influencia fortemente o desempenho do procedimento de embolização vascular, pois partícula fora da faixa de especificação podem gerar problemas para ambos médico e paciente. Ele mostrou que partículas de copolímeros de PVA/PVAc produzidas por polimerização em suspensão seguida de hidrólise alcalina são materiais promissores para utilização como agentes embólicos, pois apresentam morfologia regular e grau de inchamento em meio aquoso controlado.

É evidente que as propriedades do polímero final, como DTP e DMM, são extremamente importantes para a aplicação a que se destina. Então, entender como as partículas são formadas e como as variáveis operacionais influenciam nas características do polímero é de extrema importância. Por isso, o foco principal do desse capítulo é entender como os parâmetros operacionais como composição de alimentação, frequência de agitação e, principalmente, o volume do reator influenciam nas características do polímero final.

²A embolização vascular (EV) é uma técnica não-cirúrgica que bloqueia o fluxo sanguíneo em um vaso usando agentes embólicos injetados com um cateter. É usada para tratar mal-formações arteriovenosas, hemorragias e tumores, como miomas uterinos, reduzindo seu tamanho ao interromper o fornecimento de sangue (AZEVEDO, 2019).

3.2 Metodologia Experimental

Nesta seção descrevem-se os materiais e métodos empregados nas reações de polimerização em suspensão conduzidas na presente tese. Apresenta-se também uma descrição das unidades experimentais em que foram conduzidos os experimentos em diferentes escalas de operação, além das técnicas de caracterização dos produtos finais gerados. Destaca-se que para cada escala operacional foi proposto um planejamento experimental diferente, com base nos critérios apresentados nas próximas seções.

3.2.1 Reagentes

A não ser que explicitamente descrito em contrário, os reagentes utilizados nas reações de polimerização em suspensão não passaram por qualquer etapa extra de purificação antes da utilização e foram usados como recebido. A seguir é apresentada uma lista com estes reagentes.

1. **Água destilada**, usada nas reações de polimerização como fase contínua e nas análises de distribuição de tamanhos de partículas;
2. **Acetona P.A.**, fornecida pela Vetec Química Fina (Rio de Janeiro, Brasil) com 99,5% de pureza, usada para limpeza das vidrarias;
3. **Etilenoglicol**, fornecido pela Vetec Química Fina (Rio de Janeiro, Brasil) com 99,5% de pureza, utilizado como fluido de troca térmica nos banhos termostáticos;
4. **Hidroquinona**, fornecida pela Vetec Química Fina (Rio de Janeiro, Brasil) com 99% de pureza, utilizada como inibidor das reações de polimerização;
5. **Metacrilato de metila (MMA)**, fornecido pela Vetec Química Fina (Rio de Janeiro, Brasil) com pureza mínima de 99,5%, utilizado como monômero nas reações de polimerização;
6. **Peróxido de Benzoíla (BPO)**, fornecido pela Vetec Química Fina (Rio de Janeiro, Brasil) com 99% de pureza e 25% de umidade, utilizado como iniciador das reações de polimerização;
7. **Poli(álcool vinílico) (PVA)**, fornecido pela Vetec Química Fina (Rio de Janeiro, Brasil) com 98% de pureza, grau de hidrólise de 88% e massa molar ponderal média de $2,5 \cdot 10^4 g/gmol$, utilizado como agente de suspensão das reações de polimerização;

8. **Tetrahidrofurano (THF)**, fornecido pela Vetec Química Fina (Rio de Janeiro, Brasil) com grau HPLC/Spectro, utilizado como fase móvel e na solubilização das amostras para as análises de GPC.

3.2.2 Equipamentos e acessórios

Os equipamentos e acessórios utilizados para conduzir experimentos e fazer caracterizações dos materiais obtidos são apresentados a seguir.

1. **Analizador de tamanho de partículas** (Malvern modelo Mastersizer[®] 2000, Reino Unido), usado para determinação das distribuições de tamanhos de partículas;
2. **Balança analítica**(BEL Equipamentos Analíticos LTDA), com precisão de $1,0 \cdot 10^{-4}$ g e capacidade para pesar materiais de 100 mg até 210 g, utilizadas para pesagem dos reagentes das reações em escala de bancada;
3. **Balança analítica**, com precisão de $1,0 \cdot 10^{-1}$ g e capacidade para pesar materiais de 1g até 30kg, utilizadas para pesagem dos reagentes das reações em escala piloto;
4. **Banho térmico**(Julabo F32) utilizado para o controle da temperatura da reação e no resfriamento do condensador de refluxo;
5. **Bécheres** de diferentes capacidades (10 mL a 2 L), usados para preparo de soluções e pesagem dos reagentes e das amostras de GPC;
6. **Cromatógrafo de Permeação em Gel (GPC)** (Viscotek, modelo GPC Max VE 2001, Malvern, Reino Unido), usado para determinação das distribuições de massas molares dos polímeros gerados;
7. **Estufa de circulação** (Quimis), usada para a secagem das amostras;
8. **Funil de vidro**, usado para auxiliar na alimentação dos reagentes no reator;
9. **Mini-reator de vidro** (EasyMax 102[®] - Mettler Toledo, Columbus, Estados Unidos), com capacidade de 100 mL e encamisado, usado nas reações em escala de bancada 1;
10. **Reator de vidro borossilicato**, com capacidade de 1 L e encamisado, usado nas reações em escala de bancada 2;
11. **Reator de aço inoxidável**, com capacidade de 12 L, encamisado e equipado com um sistema de aquisição de dados, usado nas reações em escala piloto.

12. **Placa de agitação** (IKA, modelo C-MAG HS7), utilizada na homogeneização das soluções.

3.2.2.1 Unidade em escala de bancada 1 - 100 mL

As reações de polimerização em suspensão em escala de bancada 1 foram conduzidas na unidade de reação apresentada na Figura 3.5. O aparato experimental era composto de (1) um reator de vidro de 100 mL (**Reator 1**), (2) uma tampa de vidro com 6 orifícios, (3) uma haste metálica, (4) um impelidor do tipo hélice com seis pás, (5) um anel de vedação, (6) um cinto metálico, (7) um suporte para encaixe da haste metálica na tampa do reator, (8) um anel de proteção para a haste e (9) tampas de vidro para vedação dos orifícios inutilizados na tampa do reator.

Acoplados ao reator conectavam-se o motor do impelidor, o termopar e o condensador de refluxo (usado para evitar a perda de monômero por evaporação durante a reação). O aparato era então colocado no compartimento de controle automático de temperatura, o qual contava com uma camisa de aquecimento e um computador com *software* proprietário que comandava o andamento da reação, controlando a temperatura, a velocidade de agitação e o tempo de reação. Para esse controle dois banhos térmicos eram utilizados, usando como fluido de resfriamento uma mistura de água e etilenoglicol na proporção 1:1 em volume.

3.2.2.2 Unidade em escala de bancada 2 - 1 L

As reações de polimerização em suspensão em escala de bancada 2 foram conduzidas em um reator de vidro borossilicato (**Reator 2**) encamisado com capacidade de 1,0 L e (1) tampa metálica de aço inoxidável contendo orifícios para condensador de refluxo, (2) haste metálica do impelidor (do tipo hélice com 5 pás), termopar e retirada de amostras. Com o auxílio de (4) um cinto metálico e (5) um anel de vedação, a tampa era fixada ao reator. Em seguida, eram acoplados ao reator o condensador, o termopar e o motor do impelidor. Dois banhos termostáticos eram conectados à camisa de aquecimento do reator e ao condensador para controle da temperatura, contendo como fluido de resfriamento uma mistura de água e etilenoglicol na proporção 1:1 em volume. Por fim, colocava-se o reator sobre um suporte de madeira. A Figura 3.6 apresenta essa unidade experimental.

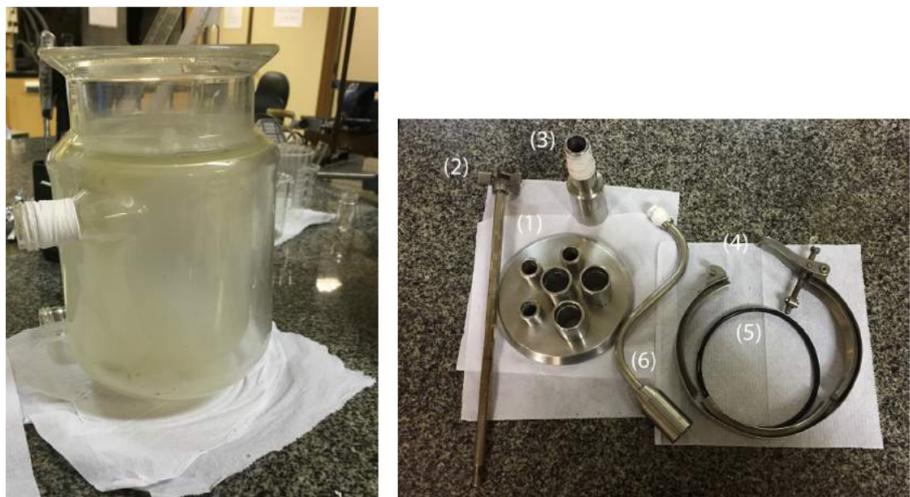


(a)



(b)

Figura 3.5: Unidade experimental em escala de bancada 1 (Reator 1).



(a)



(b)

Figura 3.6: Unidade experimental em escala de bancada 2 (Reator 2).

3.2.2.3 Unidade em escala piloto - 10 L

As reações de polimerização em suspensão em escala piloto foram conduzidas na planta piloto do EngePol. Diferentemente dos reatores utilizados nas escalas anteriores, o reator da planta piloto (**Reator 3**) é pressurizado e equipado com três sensores de temperatura, localizados no fundo do reator e na entrada e saída da camisa de resfriamento. Para a medição da pressão estava acoplado um manômetro posicionado no topo do reator. A Figura 3.7 mostra o esquema utilizado nas reações em escala piloto. O reator era agitado por um agitador equipado com dois impelidores de quatro pás inclinadas em 45° cada uma, um orifício para alimentação dos reagentes e um segundo orifício para alívio de pressão, usado apenas quando necessário. É importante ressaltar que o volume útil do reator era de 12 L, embora para os estudos feitos o volume reacional tenha sido de apenas 10 L.

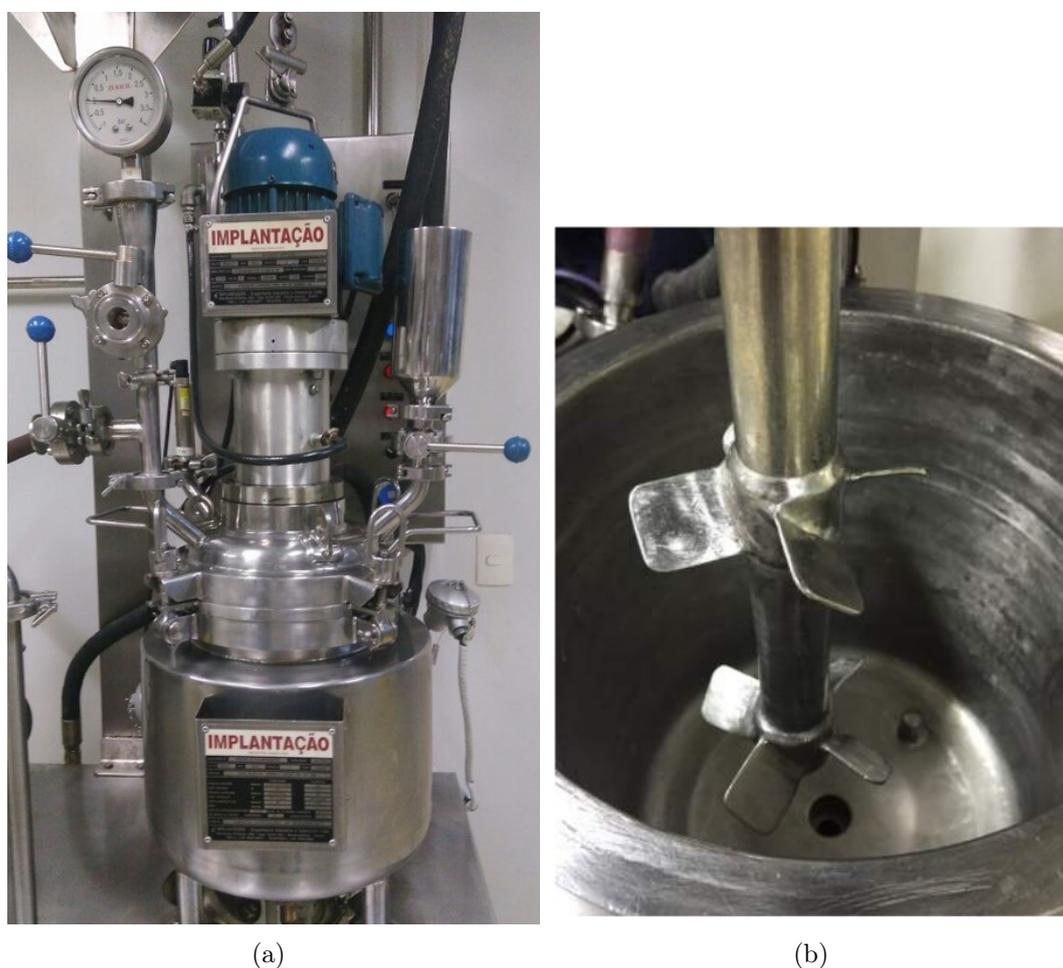


Figura 3.7: Unidade experimental em escala piloto (Reator 3).

3.2.2.4 Geometria dos reatores

Com o intuito de facilitar o entendimento da geometria dos reatores utilizados, apresenta-se na Figura 3.8 um esquema ilustrativo das dimensões características de reatores de mistura e na Tabela 3.4 encontram-se os valores das dimensões de cada reator. Destaca-se que apenas o reator 3 estava equipado com dois agitadores. É muito importante ressaltar que a realidade experimental não permite manter todas as dimensões características constantes nos diferentes equipamentos por questões construtivas, de fornecimento de tecnologia e de funcionamento. Por isso, não foi feito qualquer esforço para manter essas proporções constantes, de maneira a ilustrar os problemas reais de escalonamento enfrentados na prática. Além disso, como descrito por NOGUEIRA *et al.* (2012), ainda que as dimensões geométricas relativas fossem mantidas constantes, não seria possível manter todos os números adimensionais constantes, como descrito nas seções anteriores.

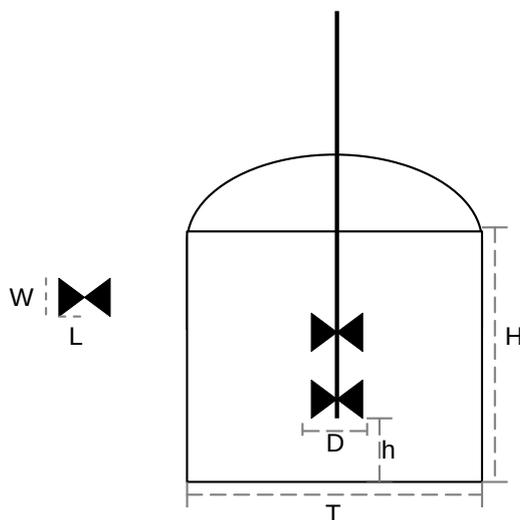


Figura 3.8: Ilustração esquemática dos reatores utilizados.

Tabela 3.4: Dimensões dos reatores utilizados.

Reator			
Dimensões (cm)	1	2	3
H	7	18	30,2
D	1,3	3,2	80
T	5	10,5	25
h	2,5	2,5	4,8
W	0,7	0,8	2,0
L	0,5	2	5,0

3.2.3 Planejamento experimental

Os experimentos foram divididos em três grupos: reações em escala de bancada 1 e 2, e em escala piloto. As reações de polimerização em suspensão do MMA foram realizadas a 80°C em batelada com duração total de 90 minutos. A Tabela 3.5 apresenta a receita base das reações de polimerização do MMA.

Tabela 3.5: Receita base para obtenção de PMMA

	Componente	Quantidade (%)
Fase aquosa	Água	99,6
	PVA	0,4
Fase orgânica	MMA	98,4
	BPO	1,6

Tendo em vista que o objetivo do presente trabalho é entender a influência das condições operacionais sobre as características dos produtos finais obtidos em diferentes escalas, duas variáveis de operação variadas em operações reais para controlar as distribuições de tamanhos de partícula foram manipuladas: frequência de agitação (S) e razão das fases orgânica e aquosa (ω_o). Deve ser ressaltado que o escalonamento das distribuições de tamanho de partícula constitui desafio teórico e prático ainda muito importante na área de sistemas de polimerização em suspensão (AZEVEDO, 2019; NOGUEIRA *et al.*, 2012). Para isso, três planejamentos experimentais fatoriais completos a dois níveis com triplicata no ponto central foram feitos e são apresentados na Tabela 3.6 (PINTO e SCHWAAB, 2011).

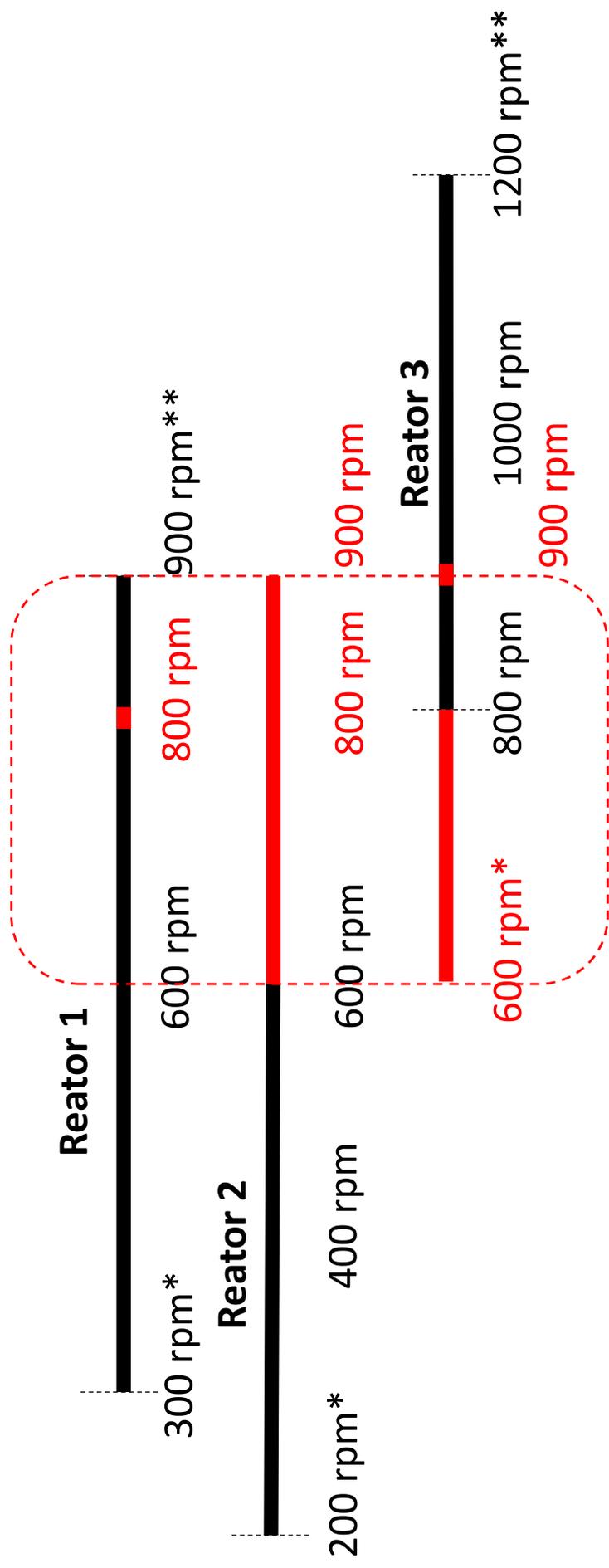
A Tabela 3.7 descreve cada uma das reações realizadas nos três planejamentos experimentais. É importante ressaltar que cada escala apresenta limitações intrínsecas ao tamanho do reator (por exemplo, os impelidores operam em diferentes frequências de agitação) e, por isso, não foi possível realizar o mesmo planejamento experimental para os três casos. Esse é um ponto relevante e frequentemente ignorado em estudos de escalonamento, embora os números adimensionais sejam frequentemente utilizados como referência para definição dos intervalos experimentais. Porém, para que as análises posteriores fossem feitas em um mesmo intervalo de frequências de agitação, outras reações foram incluídas no planejamento experimental, como mostrado na Tabela 3.6. A Figura 3.9 ilustra de forma mais clara as limitações impostas por cada escala e a faixa comum a todos utilizada. Estratégias similares poderiam ser usadas em escalas maiores, embora a interseção das faixas experimentais seja eventualmente impossível se as diferenças de volume forem muito grandes.

Tabela 3.6: Planejamento experimental proposto para cada escala de reação.

Reator 1		Reator 2		Reator 3	
0,1 L		1 L		10 L	
ω_o	S	ω_o	S	ω_o	S
0,2	300	0,2	200	0,2	600
0,3	600	0,3	400	0,3	800
0,4	800	0,4	800	0,4	900
	900		600		1000
			900		1200

Tabela 3.7: Descrição dos ensaios realizados em cada escala de reação.

	Ensaio	Wo (-)	S (rpm)
Reator 1	R100-1	0,2	300
	R100-2	0,3	600
	R100-3	0,4	300
	R100-4	0,3	600
	R100-5	0,4	900
	R100-6	0,3	600
	R100-7	0,2	900
	R100-8	0,2	800
	R100-9	0,4	800
Reator 2	R1-1	0,2	200
	R1-2	0,3	400
	R1-3	0,4	200
	R1-4	0,3	400
	R1-5	0,4	800
	R1-6	0,3	400
	R1-7	0,2	800
	R1-8	0,3	600
	R1-9	0,2	900
	R1-10	0,4	900
Reator 3	R10-1	0,2	800
	R10-2	0,3	1000
	R10-3	0,4	800
	R10-4	0,3	1000
	R10-5	0,4	1200
	R10-6	0,3	1000
	R10-7	0,2	1200
	R10-8	0,3	600
	R10-9	0,2	900
	R10-10	0,4	900



* Limites mínimos de operação;

** Limites máximos de operação;

----- Faixa de operação em comum entre as escalas;

■ Reações fora do planejamento experimental.

Figura 3.9: Ilustração esquemática do planejamento experimental proposto em cada escala de reação.

3.2.4 Reações de Polimerização

As reações de polimerização em suspensão do MMA foram conduzidas com base em procedimentos descritos na literatura e seguindo a receita apresentada anteriormente na Tabela 3.5. Inicialmente, preparou-se uma solução aquosa de PVA, que foi mantida sob agitação constante durante 24 horas, para garantir total solubilização do PVA. Em seguida, essa solução foi adicionada ao reator, ligando-se o banho de aquecimento e a agitação, configurados a 80 °C e frequência de agitação correspondente à reação em andamento.

A fase orgânica foi preparada dissolvendo o iniciador (BPO) no monômero (MMA). Quando a temperatura de reação foi atingida, a fase orgânica foi adicionada ao reator e o cronômetro lançado, dando início à reação. Depois de 90 minutos, a temperatura do banho foi reduzida para 30 °C. Ao atingir essa temperatura, a agitação foi desligada e o conteúdo do reator foi transferido para um frasco plástico. Após o término da reação, as partículas seguiram para as etapas de lavagem, filtração e secagem. O material final foi então armazenado para posteriores análises. Esse procedimento foi seguido para as três escalas em estudo.

3.2.5 Caracterização do produto final

3.2.5.1 Distribuição de Tamanhos de Partículas (DTP)

As distribuições de tamanho de partículas foram determinadas no equipamento Mastersize 2000, modelo Master Sizer Hydro 2000S, fornecido pela empresa Malvern Instruments, que faz uso da técnica de espalhamento de luz. O sistema conta com um sistema de detectores com luz vermelha, que detectam o espalhamento frontal, lateral e posterior. A fonte de luz vermelha é o Laser néon de Hélio, cujo comprimento de onda (λ) define a faixa de tamanho de partícula que o aparelho mede, ou seja, de 0,1 a 1000 μm . Após a lavagem do polímero final, com água destilada sob leve agitação, uma pequena porção era colocada no equipamento até que o nível de opacidade atingisse, aproximadamente, 15%. Logo após as três leituras, o equipamento fornecia automaticamente a média dos resultados obtidos.

3.2.5.2 Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

Para caracterização das massas molares médias e da distribuição das massas molares da amostra utilizou-se a técnica de cromatografia de permeação em gel, também conhecida como cromatografia por exclusão de tamanho (SEC). Para isso, o polímero era previamente solubilizado em um solvente apropriado, para em seguida ser injetado em uma coluna de gel poroso. A porosidade do gel é tal que permite a separação das moléculas de diferentes tamanhos de cadeia. As moléculas de cadeia

maior não penetram a coluna e são eluídas primeiro. Já as moléculas menores precisam que um volume maior de solvente percorra a coluna para que sejam eluídos, tendo em vista que penetram nos poros do gel (CANEVAROLO JR., 2006).

Para a análise, foram preparadas soluções de concentração igual a 1 mg/mL, pesando-se aproximadamente 4 mg do polímero e diluindo-o com 4 mL de solvente tetrahidrofurano (THF). Em seguida, as soluções eram injetadas no equipamento para análise. O equipamento utilizado foi o cromatógrafo Viscotek GPC Max VE 2001 (Reino Unido), calibrado com padrões de poliestireno de massas molares entre $5 \cdot 10^3$ e $1 \cdot 10^6$ Da, equipado com três colunas Shodex (Tóquio, Japão), juntamente com um detector refratométrico Viscotek VE 3580. As análises foram conduzidas a uma temperatura de 40 °C.

3.2.6 Análise estatística dos dados experimentais

Para descrição dos resultados experimentais das reações de polimerização, utilizou-se modelos empíricos. O uso de modelos empíricos se justifica pela simplicidade destes modelos, que facilita a estimação dos parâmetros e tem demonstrado resultar em melhores ferramentas para o controle e otimização de complexos mecanismos reacionais (SCHWAAB e PINTO, 2007). Assim, dados experimentais do diâmetro médio de partícula (\bar{D}_p) e da massa molar ponderal média (\bar{M}_w) foram ajustados por modelos do tipo representado pela Equação (3.4).

$$y_m(z, \alpha, \beta, \gamma, \delta) = \alpha_0 + \sum_{j=1}^{NX} \beta_j z_j + \sum_{i=1}^{NX} \sum_{j=1}^{NX} \gamma_{ij} z_i z_j + \sum_{i=1}^{NX} \sum_{j=1}^{NX} \sum_{k=1}^{NX} \delta_{ijk} z_i z_j z_k \quad (3.4)$$

Na Equação (3.4), y_m representa o valor calculado pelo modelo para a variável dependente (neste caso, o diâmetro médio de partícula ou a massa molar ponderal média) e z_j representa o efeito singular da variável independente sobre a variável dependente. No presente estudo apenas três variáveis independentes foram consideradas, a frequência de agitação, a razão das fases orgânica e aquosa e o volume reacional. Ainda na Equação (3.4), α_j , β_j , γ_{ij} e δ_{ijk} representam os parâmetros que foram estimados a partir dos dados experimentais.

As variáveis experimentais representando as condições experimentais de frequência de agitação, razão das fases e volume reacional, K_i , foram normalizadas, dentro do intervalo $[-1, +1]$, de acordo com a Equação (3.5), em que K_i denota os valores experimentais, os subíndices *max* e *min* representam os valores máximos e mínimos destas variáveis e z_i é o valor da variável normalizada.

$$z_i = \frac{K_i - \left(\frac{K_{max} + K_{min}}{2}\right)}{\frac{K_{max} - K_{min}}{2}} \quad (3.5)$$

A estimação dos parâmetros da Equação (3.4) foi realizada através da minimização da soma dos quadrados dos resíduos entre os valores experimentais e os dados preditos pelo modelo, utilizando o software comercial MATLAB®v.R2018a em um computador equipado com intel core i7-8770K 3.5 GHz e 8CG RAM rodando Linux. Para o procedimento de minimização, o método Levenberg-Marquadt foi usado. O teste estatístico t de *Student* foi usado para avaliar a significância dos parâmetros, de acordo com a Equação (3.6)

$$\alpha_i - t \cdot \sigma_\alpha < \alpha_i < \alpha_i + t \cdot \sigma_\alpha \quad (3.6)$$

em que α_i é o valor do parâmetro estimado, σ_α é o desvio padrão do parâmetro e t é o valor do parâmetro normalizado conforme a distribuição t -*Student*, o qual depende do número de graus de liberdade, definido como a diferença entre o número de medidas experimentais e o número de parâmetros estimados. Sempre que o zero tornou-se incluído no intervalo de confiança do parâmetro, com 95% de confiança, o parâmetro e o respectivo efeito foram removidos da Equação (3.4). Além disso, o valor do nível - p (p -*level*) também foi avaliado, aceitando-se 5% de probabilidade de erro ($p \geq 0,05$) como limite para caracterizar a significância dos parâmetros (SCHWAAB e PINTO, 2007).

Além da análise de qualidade do modelo empírico, uma matriz de correlação das variáveis independentes e dependentes foi montada. A matriz de correlação é uma ferramenta útil para entender as relações entre variáveis dependentes e independentes, identificar padrões e auxiliar na seleção de variáveis relevantes em modelos estatísticos e analíticos. Correlações altas entre variáveis independentes podem indicar multicolinearidade, que é quando as variáveis independentes são altamente interdependentes e podem levar a problemas na interpretação dos resultados da análise. Correlações positivas entre variáveis independentes e dependentes indicam que, à medida que a variável independente aumenta, a variável dependente também tende a aumentar (e vice-versa para correlações negativas) (SCHWAAB e PINTO, 2007).

3.3 Resultados e discussões

Nesta seção são apresentados e discutidos os resultados obtidos para cada sistema de polimerização estudados nas diferentes análises de caracterizações explicadas anteriormente na Seção 3.2. Em seguida, uma análise sobre a influência do tamanho do reator nas reações de polimerização em suspensão será feita.

3.3.1 Reações em escala de bancada 1

Como já mencionado anteriormente na Seção 3.1.7, a distribuição de tamanho de partículas e a massa molar são fatores essenciais para garantir a qualidade do polímero final de acordo com sua aplicação. Portanto, ao avaliar a influência dos parâmetros operacionais nas reações em escala de bancada, foram selecionadas duas variáveis de resposta: (i) a DTP, e em particular o diâmetro médio de partícula (\bar{D}_p) e (ii) a DMM, e em particular a massa molar ponderal média (\bar{M}_w). A Tabela 3.8 apresenta os valores médios das distribuições de tamanho de partículas e massa molar ponderal média obtidos para cada uma das reações de polimerização em suspensão conduzidas no reator 1.

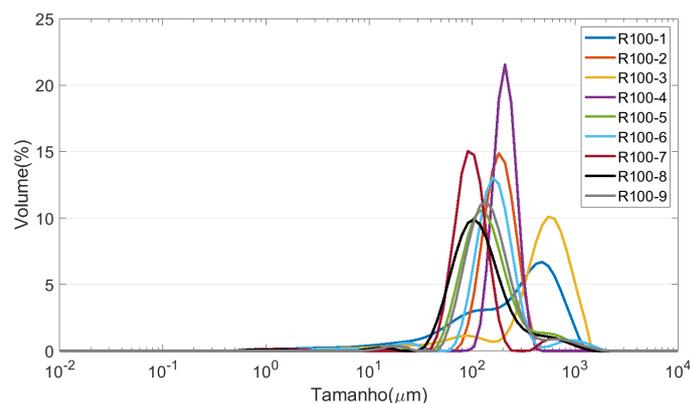
Tabela 3.8: Diâmetro médio das partículas (\bar{D}_p) e massa molar ponderal média em cada experimento nas reações de polimerização em suspensão conduzidas no reator 1.

	Ensaio	ω_o (-)	S (rpm)	$\bar{D}_p \pm 29,81(\mu m)$	$\bar{M}_w \pm 5,845E+04(Da)$
Reator 1	R100-1	0,2	300	324,55	7,09E+05
	R100-2	0,3	600	185,52	4,11E+05
	R100-3	0,4	300	517,41	3,78E+05
	R100-4	0,3	600	213,94	4,83E+05
	R100-5	0,4	900	184,23	4,71E+05
	R100-6	0,3	600	207,53	5,25E+05
	R100-7	0,2	900	129,92	4,20E+05
	R100-8	0,2	800	159,42	2,82E+05
	R100-9	0,4	800	191,02	2,90E+05

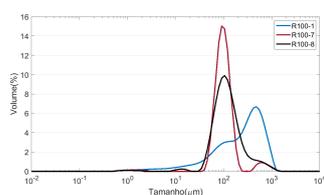
3.3.1.1 Distribuição de Tamanhos de Partículas (DTP)

Apresentam-se na Figura 3.10(a) as DTPs obtidas nas reações de polimerização em suspensão conduzidas no reator 1. Observa-se que o formato das distribuições varia bastante de uma reação para outra. Nas reações conduzidas com a mesma composição de alimentação, reações 1, 7 e 8 ($\omega_o = 0,2$), reações 2, 4 e 6 ($\omega_o = 0,3$) e reações 3, 5 e 9 ($\omega_o = 0,4$), e diferentes frequências de agitação, as distribuições mais estreitas e com menor valor de diâmetro médio foram obtidas nas reações conduzidas com maior valor de S , reações 5 e 7 ($S = 900 rpm$) (ver Figuras 3.10(b) a 3.10(d)), o que está de acordo com o reportado na literatura, que sugere que para maiores velocidades de agitação, e conseqüentemente maior frequência de quebra das gotas, tendem a ser formadas menores partículas de polímeros (ALVAREZ *et al.*, 1994; SHINNAR, 1961).

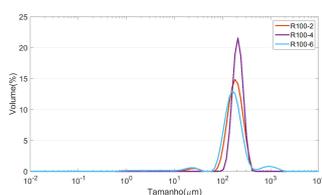
Quando se comparam as reações conduzidas com a mesma frequência de agitação, reações 1 e 3 ($S = 300 rpm$), reações 2, 4 e 6 ($S = 600 rpm$), reações 5 e 7



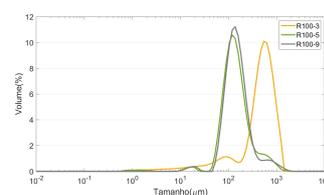
(a)



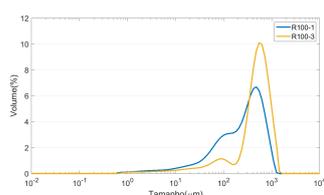
(b) $\omega_o = 0, 2$



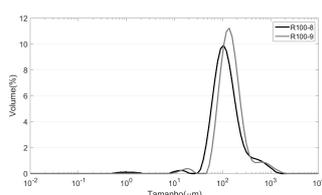
(c) $\omega_o = 0, 3$ e $S = 600 \text{ rpm}$



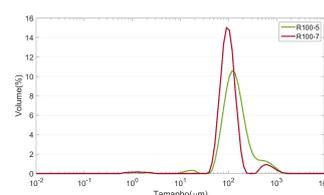
(d) $\omega_o = 0, 4$



(e) $S = 300 \text{ rpm}$



(f) $S = 800 \text{ rpm}$



(g) $S = 900 \text{ rpm}$

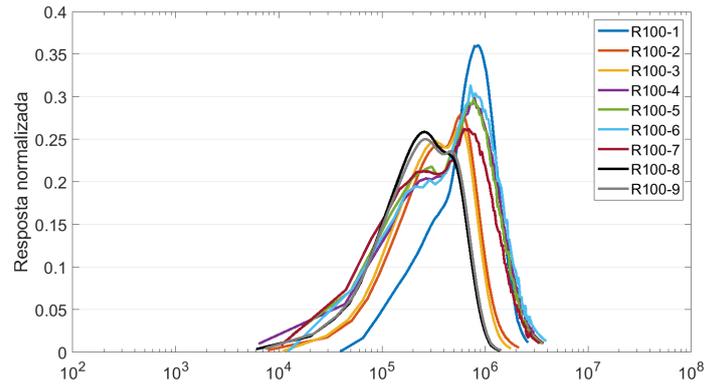
Figura 3.10: DTPs das partículas poliméricas obtidas nas reações de polimerização em suspensão conduzidas no reator 1. (a) DTP de todas as reações; DTPs para reações com a mesma razão de fases: (b) $\omega_o = 0, 2$, (c) $\omega_o = 0, 3$ e $S = 600 \text{ rpm}$ e (d) $\omega_o = 0, 4$; DTPs para reações com a mesma frequência de agitação: (e) $S = 300 \text{ rpm}$, (f) $S = 800 \text{ rpm}$ e (g) $S = 900 \text{ rpm}$.

($S = 900 \text{ rpm}$) e reações 8 e 9 ($S = 800 \text{ rpm}$) e diferentes ω_o , verifica-se que as distribuições foram muito parecidas (ver Figuras 3.10(e) a 3.10(g)), ou seja, que as DTPs foram pouco afetadas pelas mudanças na carga de monômero.

3.3.1.2 Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

Apresentam-se na Figura 3.11(a) as DMMs dos produtos obtidos nas reações de polimerização em suspensão do MMA conduzidas no reator 1. Nas reações conduzidas com a mesma frequência de agitação - reações 1 e 3 ($S = 300 \text{ rpm}$), reações 5 e 7 ($S = 900 \text{ rpm}$) e reações 8 e 9 ($S = 800 \text{ rpm}$)- é possível verificar, conforme mostrado nas Figuras 3.11(e) a 3.11(g), que as reações conduzidas com as maiores velocidades de agitação apresentam DMMs semelhantes.

No entanto, nas reações conduzidas com menor velocidade de agitação ($S =$



(a)

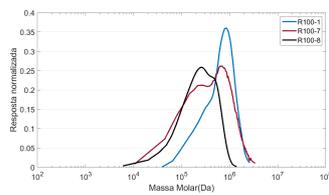
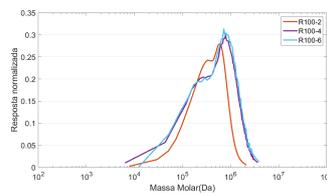
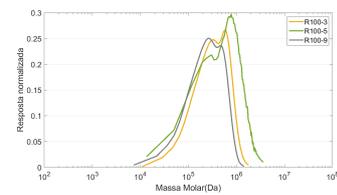
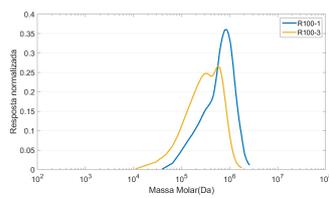
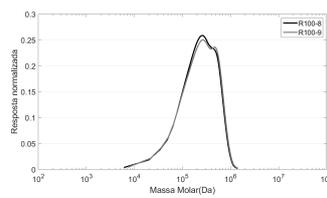
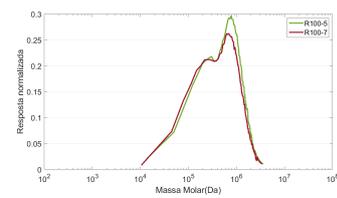
(b) $\omega_o = 0,2$ (c) $\omega_o = 0,3$ e $S = 600 \text{ rpm}$ (d) $\omega_o = 0,4$ (e) $S = 300 \text{ rpm}$ (f) $S = 800 \text{ rpm}$ (g) $S = 900 \text{ rpm}$

Figura 3.11: DMMs dos produtos obtidos nas reações de polimerização em suspensão conduzidas no reator 1. (a) DMM de todas as reações; DMMs para reações com a mesma razão de fases: (b) $\omega_o = 0,2$, (c) $\omega_o = 0,3$ e $S = 600 \text{ rpm}$ e (d) $\omega_o = 0,4$; DMMs para reações com a mesma frequência de agitação: (e) $S = 300 \text{ rpm}$, (f) $S = 800 \text{ rpm}$ e (g) $S = 900 \text{ rpm}$.

300, rpm), as DMMs são bastante diferentes, sendo a DMM da reação 1 mais estreita que da reação 3, o que indica que para essa frequência de agitação o efeito da carga é mais significativo. Embora alguns autores afirmem que essas condições de operação (frequência de agitação e razão de carga) não afetam a cinética de polimerização (DOWDING e VINCENT, 2000), acredita-se que esse comportamento possa ser justificado pelo baixo nível de mistura no reator em menores frequências de agitação, pois nesses casos os diâmetros das gotas na suspensão são maiores, os quais armazenam uma maior quantidade total de monômero na gota, levando ao maior crescimento da cadeia polimérica, uma vez que quanto maior o número de moléculas, maior a possibilidade de crescimento da cadeia. Uma análise detalhada do nível de mistura será apresentada na Seção 3.3.4.1.

Comportamento semelhante pode ser observado para as reações conduzidas com as mesmas composições de alimentação — reações 1, 7 e 8 ($\omega_o = 0,2$), reações

2, 4 e 6 ($\omega_o = 0,3$) e reações 3, 5 e 9 ($\omega_o = 0,4$) — e diferentes frequências de agitação. Observando a Tabela 3.8, é possível verificar mais uma vez, que \bar{M}_w está inversamente correlacionada com a frequência de agitação e com a carga de monômero.

3.3.1.3 Modelagem empírica

Adicionalmente, foi construído um modelo empírico para os valores de \bar{D}_p e \bar{M}_w nas condições de operação utilizadas. Destaca-se que, para a obtenção desse modelo, utilizou-se a metodologia descrita na Seção 3.2.6. O modelo desenvolvido é do tipo representado pela Equação (3.4), na qual y^m representa o valor calculado pelo modelo para as variáveis dependentes, em particular o diâmetro médio de partícula e a massa molar ponderal média e z_j representa o efeito singular da variável independente sobre a variável dependente, em particular a razão das fases orgânica e aquosa, $j = 1$, e a frequência de agitação, $j = 2$. Ainda na Equação (3.4), α_j , β_j , γ_{ij} e δ_{ijk} representam os parâmetros que foram estimados a partir dos dados experimentais.

As Equações (3.7) e (3.8) representam os modelos empíricos para o diâmetro médio das partículas e a massa molar ponderal média obtidos com os resultados das reações conduzidas na escala de bancada 1. Observa-se que os formatos das curvas obtidas apresentam as mesmas tendências observadas anteriormente nos gráficos de distribuições. As Figuras 3.12 e 3.13 apresentam os resultados gráficos da modelagem empírica.

$$\begin{aligned} \bar{D}_p^{mod,1} = & (202,29 \pm 9,77) - (55,14 \pm 11,35)z_1 + (40,5 \pm 9,65)z_1^2 - \\ & (132 \pm 8,46)z_2 + (46,16 \pm 9,52)z_2^2 - (39,07 \pm 8,46)z_1z_2 \end{aligned} \quad (3.7)$$

$$\begin{aligned} \bar{M}_w^{mod,1} = & [(5,03 \pm 0,19) - (0,67 \pm 0,024)z_1 - (3,19 \pm 0,22)z_1^2 - \\ & (0,49 \pm 0,025)z_2 + (3,09 \pm 0,22)z_2^2 - (0,98 \pm 0,024)z_1z_2] \times 10^5 \end{aligned} \quad (3.8)$$

A partir dos modelos desenvolvidos é possível identificar os valores precisos das variáveis operacionais que levam à produção de uma partícula polimérica com tamanho e massa molar específicos, otimizando assim o processo de produção. Essa forma de avaliação não apenas oferece uma compreensão profunda dos fatores que influenciam as propriedades do polímero, mas também permite uma produção mais eficiente e personalizada, atendendo às exigências específicas de diferentes aplicações industriais.

Usando como exemplo o trabalho de SANTOS *et al.* (2006), que apresentou a importância das propriedades das partículas de PMMA na preparação de cimentos ósseos, para produzir uma partícula de PMMA real de diâmetro médio de $150 \mu m$ e massa molar média ponderal de $486000 Da$ na escala de bancada 1, é necessário operar o reator com frequência de agitação de aproximadamente $703 rpm$ e razão entre

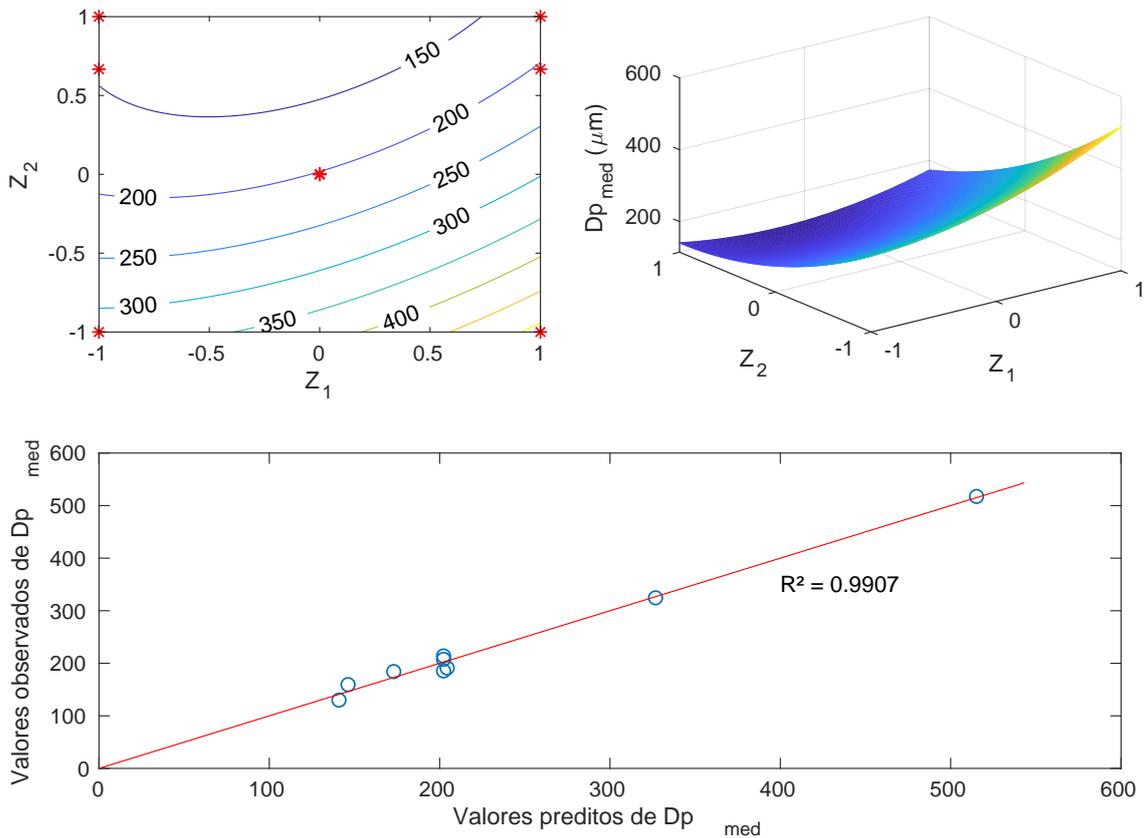


Figura 3.12: Resultados obtidos com o modelo empírico do \bar{D}_p nas reações conduzidas no reator 1. (a) Curvas de nível entre as variáveis normalizadas; (b) representação tridimensional do modelo com as variáveis manipuladas; e(c) Valores preditos versus valores observados do \bar{D}_p .

as fases orgânica e aquosa de 0,32. Destaca-se que para obtenção desses valores foi necessário resolver o sistema não linear de equações compostos pelas Equações (3.7) e (3.8). Para isso o método de Newton-Raphson não linear foi utilizado no software comercial MATLAB®v.R2018a em um computador equipado com intel core i7-8770K 3.5 GHz e 8GB RAM rodando Linux.

3.3.2 Reações em escala de bancada 2

De modo semelhante ao apresentado na seção anterior duas variáveis de resposta foram selecionadas para avaliar a influência dos parâmetros operacionais nas reações em escala de bancada 2: (i) a DTP, e em particular o diâmetro médio de partícula (\bar{D}_p) e (ii) a DMM, e em particular a massa molar ponderal média (\bar{M}_w). A Tabela 3.9 apresenta os valores médios das distribuições de tamanho de partículas e massa molar ponderal média obtidos para cada uma das reações de polimerização em suspensão conduzidas no reator 2. É importante destacar que devido a um erro experimental na pesagem dos reagentes, a reação R7 ficou com carga de monômero um pouco maior que a prevista no planejamento experimental.

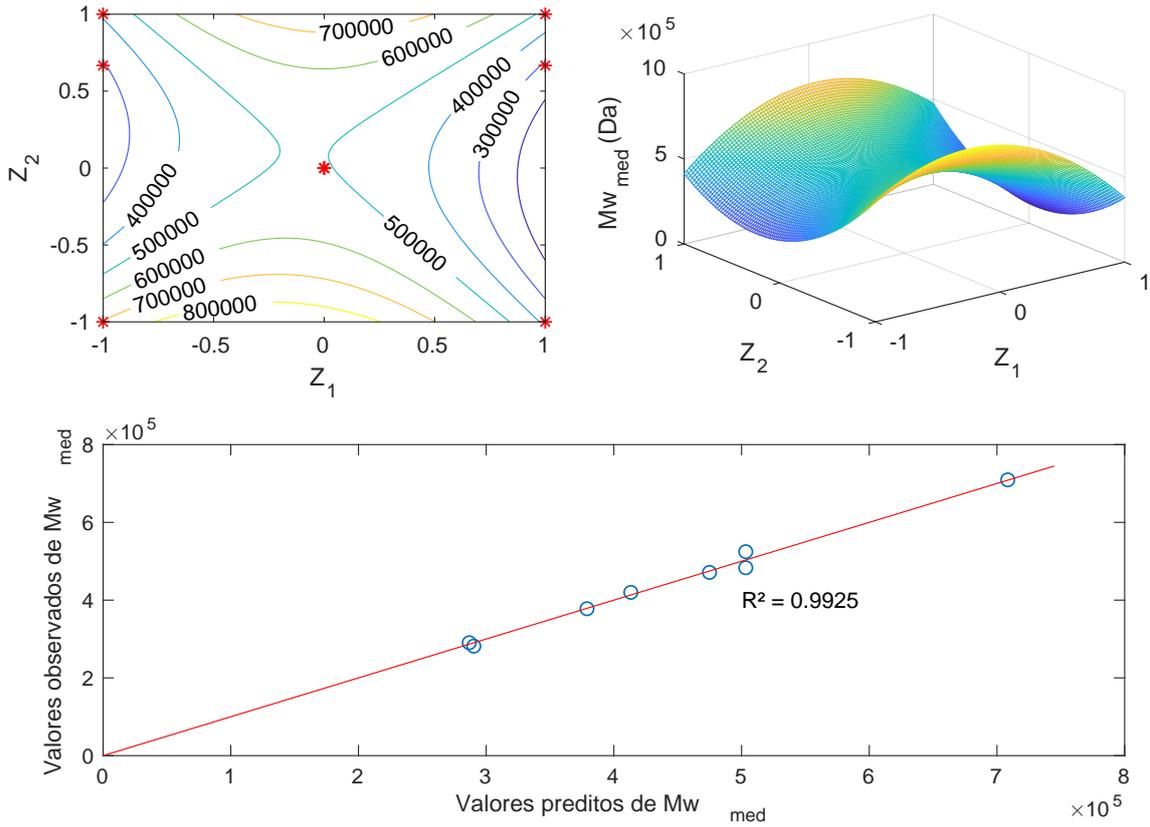


Figura 3.13: Resultados obtidos com o modelo empírico do \bar{M}_w nas reações conduzidas no reator 1. (a) Curvas de nível entre as variáveis normalizadas; (b) Representação tridimensional do modelo com as variáveis manipuladas. (c) Valores preditos versus valores observados do \bar{M}_w .

Tabela 3.9: Diâmetro médio das partículas (\bar{D}_p) e massa molar ponderal média em cada experimento nas reações de polimerização em suspensão conduzidas no reator 2.

	Ensaio	ω_o (-)	S (rpm)	$\bar{D}_p \pm 24,13(\mu m)$	$\bar{M}_w \pm 3,51E+03(Da)$
Reator 2	R1-1	0,2	200	122,6107	8,72E+05
	R1-2	0,3	400	112,3292	5,52E+05
	R1-3	0,4	200	166,3660	6,97E+05
	R1-4	0,3	400	124,7484	7,49E+05
	R1-5	0,4	800	91,2010	7,03E+05
	R1-6	0,3	400	136,4524	5,50E+05
	R1-7	0,27	800	89,6463	3,67E+05
	R1-8	0,3	600	114,6216	3,41E+05
	R1-9	0,2	900	69,1830	3,15E+05
	R1-10	0,4	900	79,4330	3,71E+05

3.3.2.1 Distribuição de Tamanhos de Partículas (DTP)

Na Figura 3.14, são apresentadas as DTPs obtidas nas reações de polimerização em suspensão conduzidas no reator 2. De maneira semelhante ao que foi obser-

vado nas reações conduzidas em escala de bancada 1, nota-se que o formato das distribuições em escala de bancada 2 variou ligeiramente de uma reação para outra. Nas reações realizadas com a mesma composição de alimentação - reações 1 e 9 ($\omega_o = 0,2$), reações 2, 4, 6 ($\omega_o = 0,3$) e reações 3, 5 e 10 ($\omega_o = 0,4$) - e diferentes frequências de agitação, as distribuições são mais estreitas, e o diâmetro médio é menor para aquelas conduzidas com maior velocidade de agitação, como nas reações 9 e 10 ($S = 900 \text{ rpm}$). Como já comentado anteriormente, esse comportamento está de acordo com o observado na literatura, uma vez que em maiores frequências de agitação a taxa de quebra das gotas é maior levando a menores tamanhos de partículas (ALVAREZ *et al.*, 1994).

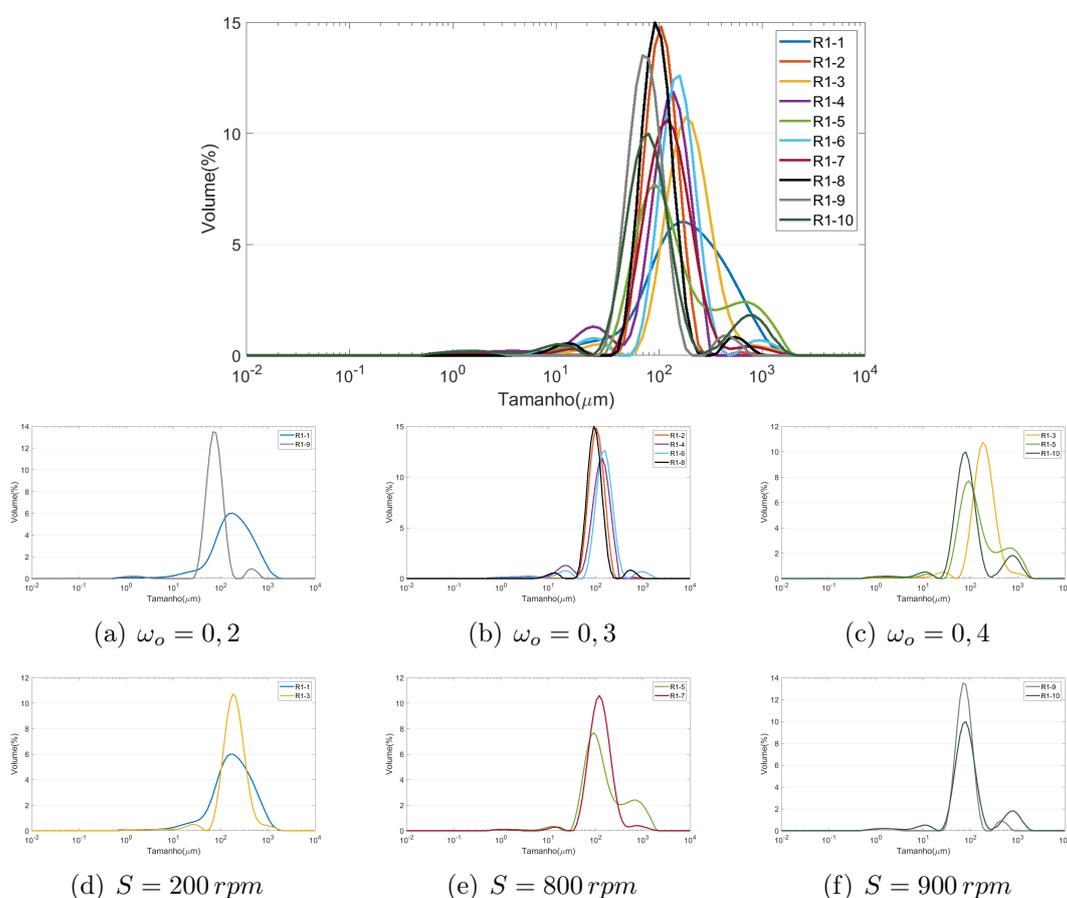


Figura 3.14: DTPs das partículas poliméricas obtidas nas reações de polimerização em suspensão conduzidas no reator 2. (a) DTP de todas as reações; DTPs para reações com a mesma razão de fases: (b) $\omega_o = 0,2$, (c) $\omega_o = 0,3$ e (d) $\omega_o = 0,4$; DTPs para reações com a mesma frequência de agitação: (e) $S = 200 \text{ rpm}$, (f) $S = 800 \text{ rpm}$ e (g) $S = 900 \text{ rpm}$.

Apesar de observarmos comportamentos semelhantes, é importante destacar que a variabilidade nos valores de diâmetro médio para essa escala (reator 2) é menor se comparada à escala anterior (reator 1), o que indica que a frequência de agitação pode ter um efeito menos significativo na variabilidade do diâmetro médio das

partículas na escala de bancada 2.

3.3.2.2 Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

Apresentam-se na Figura 3.15(a) as DMMs dos produtos obtidos nas reações de polimerização em suspensão do MMA conduzidas no reator 2. Nas reações conduzidas com a mesma frequência de agitação — reações 1 e 3 ($S = 200 \text{ rpm}$), reações 5 e 7 ($S = 900 \text{ rpm}$) e reações 8 e 9 ($S = 800 \text{ rpm}$) — é possível verificar, que as reações conduzidas com as maiores velocidades de agitação apresentam DMMs semelhantes.

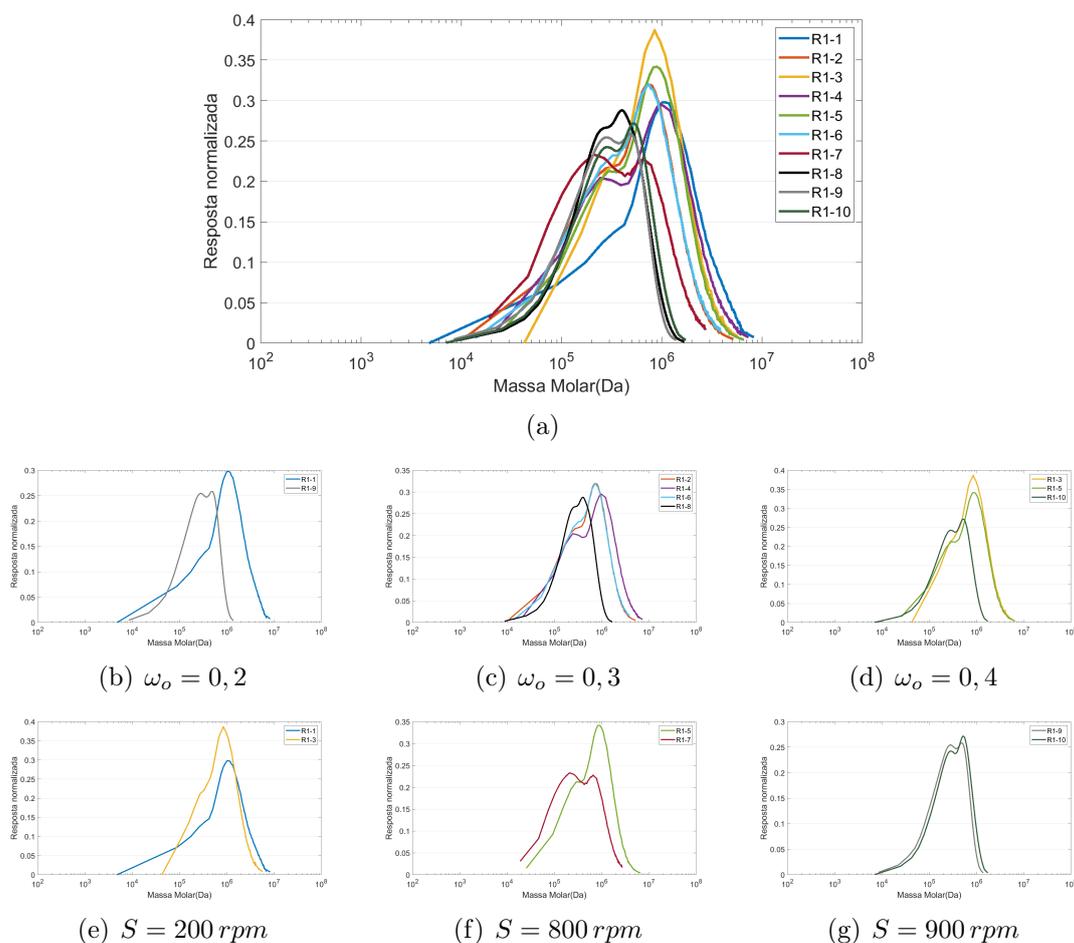


Figura 3.15: DMMs dos produtos obtidos nas reações de polimerização em suspensão conduzidas no reator 2. (a) DMM de todas as reações; DMMs para reações com a mesma razão de fases: (b) $\omega_o = 0, 2$, (c) $\omega_o = 0, 3$ e (d) $\omega_o = 0, 4$; DMMs para reações com a mesma frequência de agitação: (e) $S = 200 \text{ rpm}$, (f) $S = 800 \text{ rpm}$ e (g) $S = 900 \text{ rpm}$.

As Figuras 3.15(e) a 3.15(g) evidenciam que, independentemente dos valores variados de carga de monômero utilizados nas reações, as distribuições de massas molares permaneceram notavelmente similares. Isso sugere que a variação na quantidade de monômero introduzida nas reações não exerce um efeito pronunciado sobre

as características do produto formado. No entanto, assim como foi observado na escala anterior, destaca-se que nas reações conduzidas com frequências de agitação mais baixas — reações 1 e 3, é possível notar uma leve variação nas DMMs entre elas. Isso indica que, nesse cenário particular de menor agitação, outros fatores ou interações podem estar desempenhando um papel mais proeminente na determinação das características das partículas formadas, gerando uma pequena variação nas distribuições de massas molares.

Um padrão semelhante é encontrado quando direcionamos nossa atenção para as reações conduzidas com as mesmas cargas iniciais de monômero — reações 1 e 9 ($\omega_o = 0, 2$), reações 2, 4, 6 e 8 ($\omega_o = 0, 3$) e reações 3, 5 e 10 ($\omega_o = 0, 4$). É notável que, nas situações em que se empregam as cargas de monômero mais reduzidas, ocorre uma maior variabilidade nos valores médios de massa molar. Isso ressalta a influência significativa da frequência de agitação em condições de cargas de monômero mais baixas, onde as diferenças nas condições de agitação parecem ter um impacto mais pronunciado nas características das partículas formadas.

3.3.2.3 Modelagem empírica

Adicionalmente, foi construído um modelo empírico para os valores de \bar{D}_p e \bar{M}_w nas condições de operação utilizadas. As Equações (3.9) e (3.10) representam os modelos empíricos para o diâmetro médio das partículas e a massa molar ponderal média obtidos com os resultados das reações conduzidas na escala de bancada 2. Os resultados gerados pelo modelo e a qualidade do seu ajuste são apresentados nas Figuras 3.16 e 3.17. De acordo com o R^2 verificamos que o modelo representa bem os dados. Adicionalmente, verifica-se que os formatos das curvas obtidas apresentam as mesmas tendências observadas anteriormente nos gráficos de distribuições. Destaca-se que as etapas de desenvolvimento dos modelos empíricos foram rigorosamente as mesmas que as apresentadas na Seção 3.2.6.

$$\begin{aligned} \bar{D}_p^{mod,2} = & (112, 12 \pm 28, 93) - (33, 17 \pm 11, 35)z_1 + (25, 24 \pm 9, 13)z_1^2 \\ & - (10, 99 \pm 2, 52)z_1z_2 \end{aligned} \quad (3.9)$$

$$\begin{aligned} \bar{M}_w^{mod,2} = & [(4, 14 \pm 0, 42) - (0, 19 \pm 0, 054)z_1 + (0, 86 \pm 0, 03)z_1^2 - \\ & (2, 38 \pm 0, 005)z_2 + (0, 81 \pm 0, 28)z_2^2 + (0, 42 \pm 0, 014)z_1z_2] \times 10^5 \end{aligned} \quad (3.10)$$

De maneira análoga à abordagem aplicada na escala de bancada 1, foram realizadas investigações nas condições operacionais necessárias para a produção de partículas reais de PMMA com um diâmetro médio de $150, \mu m$ e uma massa molar média ponderal de 486000, Da na escala de bancada 2. Ao resolver o sistema não-linear de equações derivado das equações empíricas desenvolvidas para as reações

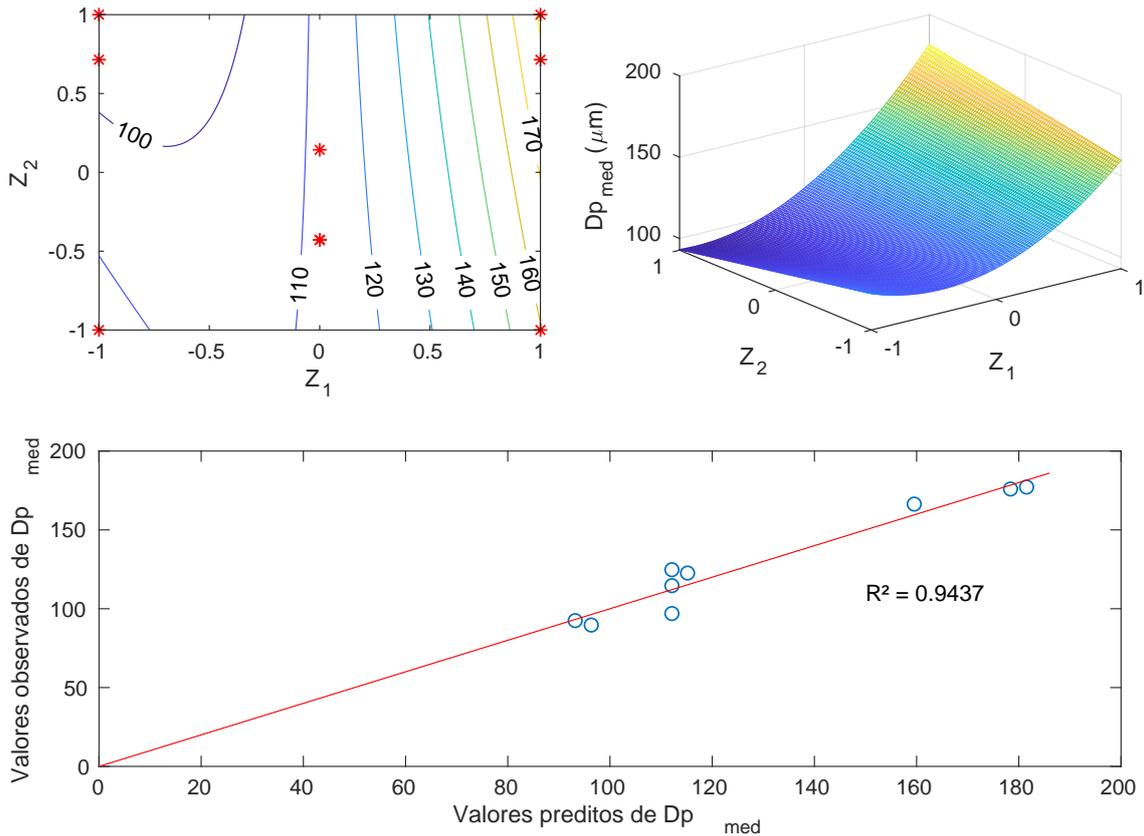


Figura 3.16: Resultados obtidos com o modelo empírico do \bar{D}_p nas reações conduzidas no reator 2. (a) Curvas de nível entre as variáveis normalizadas; (b) representação tridimensional do modelo com as variáveis manipuladas; e(c) Valores preditos versus valores observados do \bar{D}_p .

realizadas no reator 2 (Equações (3.9) e (3.10)), foi determinado que para alcançar essas características desejadas, o reator deveria operar a uma frequência de agitação de aproximadamente $503\ rpm$ e uma razão entre as fases orgânica e aquosa de 0,23.

3.3.3 Reações em escala piloto

Para avaliar a influência dos parâmetros operacionais em reações em escala piloto, foram selecionadas duas variáveis de resposta: (i) a DTP, e em particular o diâmetro médio de partícula (\bar{D}_p) e (ii) a DMM, e em particular a massa molar ponderal média (\bar{M}_w). A Tabela 3.10 apresenta os valores médios das distribuições de tamanho de partículas e massa molar ponderal média obtidos para cada uma das reações de polimerização em suspensão conduzidas no reator 3.

3.3.3.1 Distribuição de Tamanhos de Partículas (DTP)

Apresentam-se na Figura 3.18, as DTPs obtidas nas reações de polimerização em suspensão conduzidas no reator 3. Nota-se que essas curvas são muito parecidas e estreitas para todas as frequências de agitação. Isso indica que o menor valor

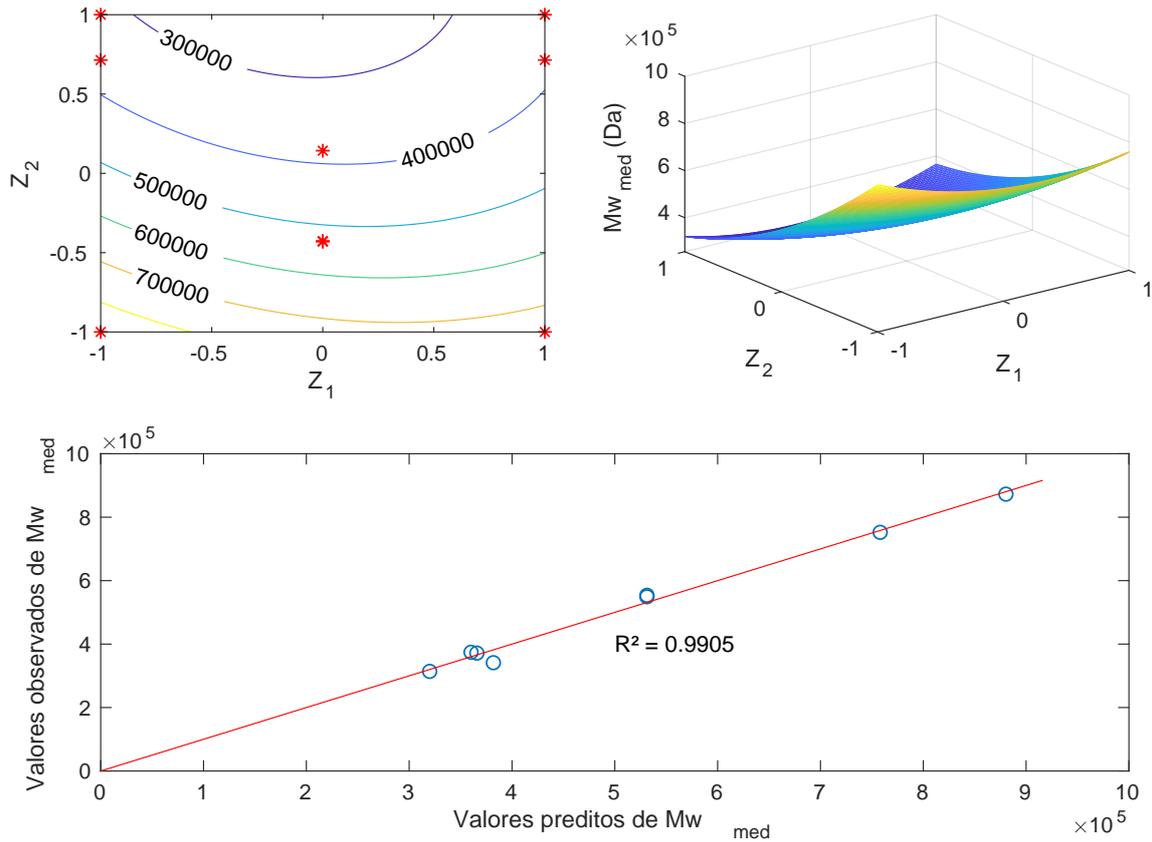


Figura 3.17: Resultados obtidos com o modelo empírico do \bar{M}_w nas reações conduzidas no reator 2. (a) Curvas de nível entre as variáveis normalizadas; (b) Representação tridimensional do modelo com as variáveis manipuladas. (c) Valores preditos versus valores observados do \bar{M}_w .

Tabela 3.10: Diâmetro médio das partículas (\bar{D}_p) e massa molar ponderal média (\bar{M}_w) em cada experimento nas reações de polimerização em suspensão conduzidas no reator 3.

	Ensaio	ω_o (-)	S (rpm)	$\bar{D}_p \pm 13,99(\mu m)$	$\bar{M}_w \pm 3.234E + 04(\text{Da})$
Reator 3	R1	0,2	800	95,50	1,61E+05
	R2	0,3	1000	121,33	1,94E+05
	R3	0,4	800	143,63	2,25E+05
	R4	0,3	1000	108,56	2,26E+05
	R5	0,4	1200	189,65	1,60E+05
	R6	0,3	1000	119,89	2,09E+05
	R7	0,2	1200	95,86	2,19E+05
	R8	0,3	600	81,14	3,06E+05
	R9	0,2	900	85,02	2,19E+05
	R10	0,4	900	145,12	2,11E+05

utilizado nesse caso (600 rpm) já seria o suficiente para minimizar o efeito da razão entre as fases orgânica e aquosa na DTP. O que está de acordo com o observado nas escalas anteriores. No entanto, devido a limitações operacionais específicas dessa

escala, não foi possível realizar ensaios abaixo do valor de 600 rpm para confirmar o ponto de transição em que essa variável deixa de ser relevante.

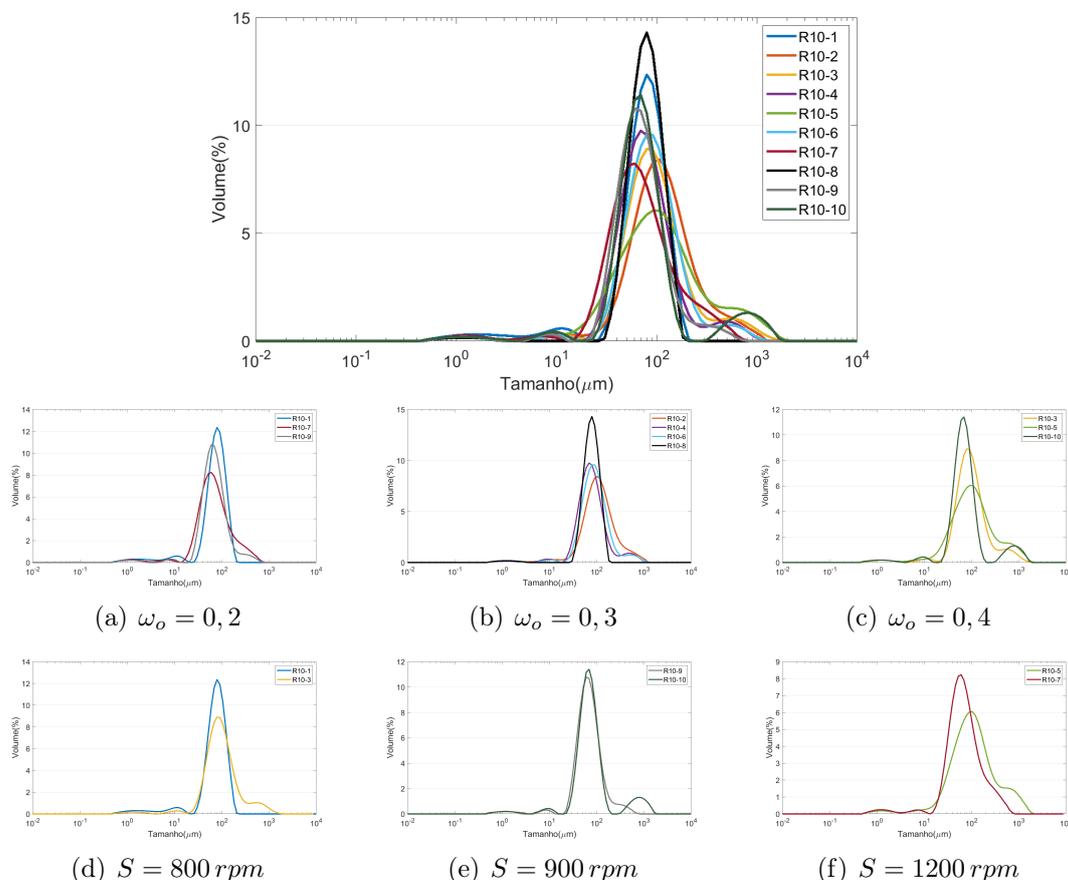


Figura 3.18: DTPs das partículas poliméricas obtidas nas reações de polimerização em suspensão conduzidas no reator 3. (a) DTP de todas as reações; DTPs para reações com a mesma razão de fases: (b) $\omega_o = 0, 2$, (c) $\omega_o = 0, 3$ e (d) $\omega_o = 0, 4$; DTPs para reações com a mesma frequência de agitação: (e) $S = 800 \text{ rpm}$, (f) $S = 900 \text{ rpm}$ e (g) $S = 1200 \text{ rpm}$.

3.3.3.2 Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

De forma semelhante, nota-se que as curvas de distribuição de massas molares obtidas nas reações de polimerização em suspensão conduzidas no reator 3, conforme apresentadas na Figura 3.19, são similares para todas as frequências de agitação, reforçando o padrão observado nas escalas anteriores. É importante ressaltar que, devido às limitações operacionais específicas da escala piloto, não foi viável realizar ensaios com frequências de agitação abaixo de 600 rpm para confirmar o ponto de transição em que a razão entre as fases orgânica e aquosa deixa de ser relevante.

Ao analisarmos a massa molar média, \bar{M}_w , na Tabela 3.10, percebe-se que os valores de massa molar médios são muito próximos, com baixa variabilidade. Essa observação ressalta que as variações nas condições operacionais, dentro do contexto

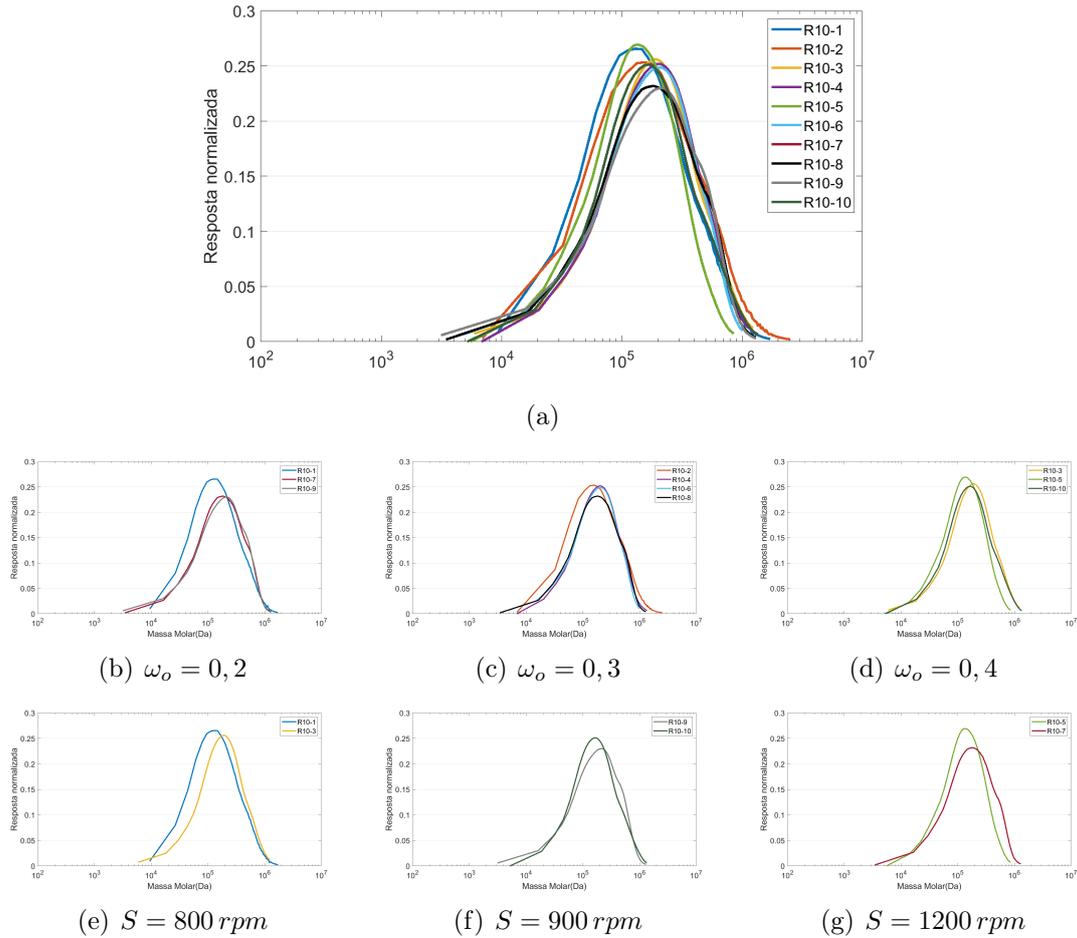


Figura 3.19: DMMs dos produtos obtidos nas reações de polimerização em suspensão conduzidas no reator 3. (a) DMM de todas as reações; DMMs para reações com a mesma razão de fases: (b) $\omega_o = 0, 2$, (c) $\omega_o = 0, 3$ e (d) $\omega_o = 0, 4$; DMMs para reações com a mesma frequência de agitação: (e) $S = 800 \text{ rpm}$, (f) $S = 900 \text{ rpm}$ e (g) $S = 1200 \text{ rpm}$.

dessa escala, não exercem uma influência significativa sobre a massa molar média das partículas produzidas no reator 3.

3.3.3.3 Modelagem empírica

Adicionalmente, foi desenvolvido um modelo empírico para os valores de \bar{D}_p e \bar{M}_w nas condições operacionais específicas. As Equações 3.11 e 3.12 representam os modelos empíricos para o diâmetro médio das partículas e a massa molar ponderal média, respectivamente, obtidos a partir dos resultados das reações conduzidas na escala piloto. Os dados gerados pelo modelo e a precisão do ajuste podem ser observados nas Figuras 3.20 e 3.21. Destaca-se o coeficiente de determinação (R^2), que atesta a qualidade do ajuste do modelo aos dados experimentais. Além disso, é evidente que as curvas obtidas seguem as mesmas tendências identificadas nos gráficos de distribuição, reforçando a validade do modelo proposto. Novamente, ressalta-se

que as etapas de desenvolvimento dos modelos empíricos foram conduzidas rigorosamente, seguindo o mesmo procedimento detalhado na 3.2.6.

$$\begin{aligned} \bar{D}_p^{mod,3} = & (99, 97 \pm 23, 53) - (34, 01 \pm 14, 38)z_1 + (29, 78z_1 \pm 7, 77)z_1^2 \\ & + (17, 45 \pm 8, 12)z_2 - (17, 58 \pm 2, 52)z_1z_2 \end{aligned} \quad (3.11)$$

$$\begin{aligned} \bar{M}_w^{mod,3} = & [(2, 22 \pm 1, 40) - (0, 407 \pm 0, 14)z_2 - (0, 271 \pm 0, 016)z_1^2 + \\ & (0, 364 \pm 0, 019)z_2^2 - (0, 361 \pm 0, 017)z_1z_2] \times 10^5 \end{aligned} \quad (3.12)$$

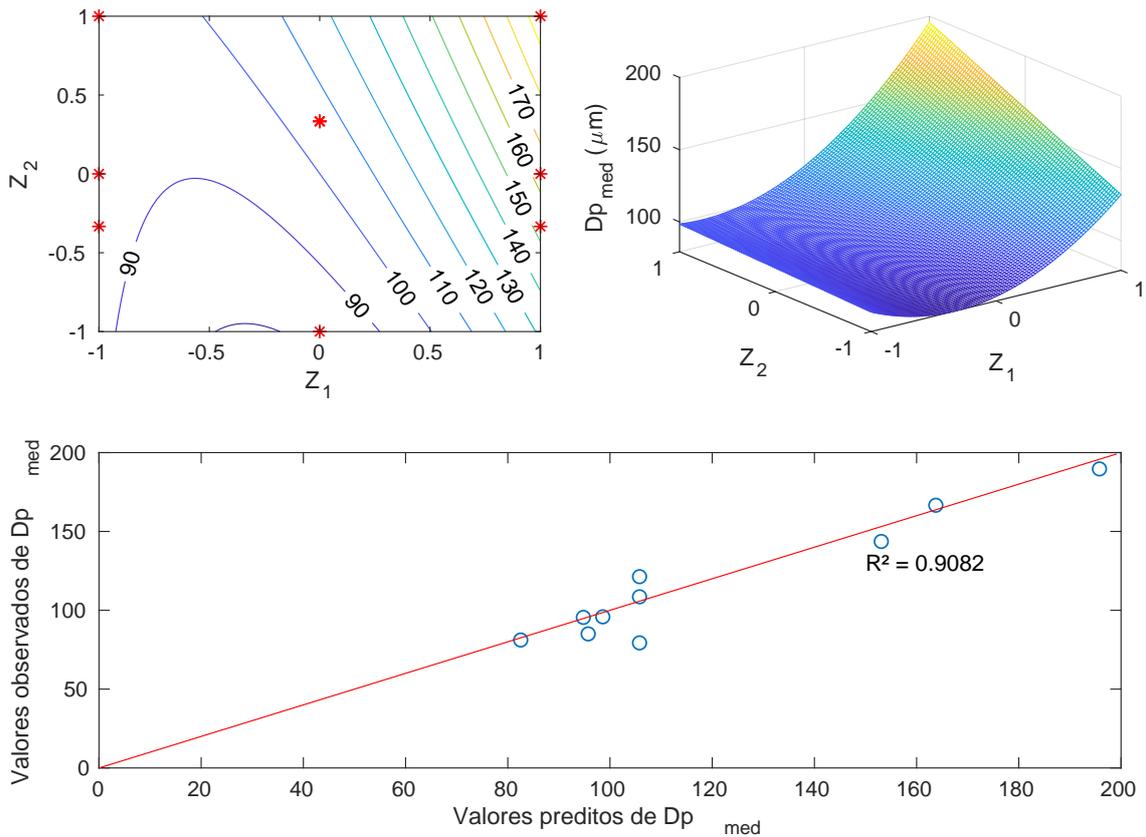


Figura 3.20: Resultados obtidos com o modelo empírico do \bar{D}_p nas reações conduzidas no reator 3. (a) Curvas de nível entre as variáveis normalizadas; (b) representação tridimensional do modelo com as variáveis manipuladas; e(c) Valores preditos versus valores observados do \bar{D}_p .

De forma semelhante à estratégia adotada nas outras escalas, foram conduzidas investigações para determinar as condições operacionais necessárias na produção de partículas reais de PMMA, com um diâmetro médio de $150 \mu m$ e uma massa molar média ponderal de $486000 Da$ na escala piloto. Ao resolver o sistema não-linear de equações originado das equações empíricas estabelecidas para as reações ocorridas no reator 3 (Equações (3.11) e (3.12)), concluiu-se que para atingir essas características desejadas, o reator deveria operar a uma frequência de agitação aproximada de $1910 rpm$ e manter uma razão entre as fases orgânica e aquosa de 0,31.

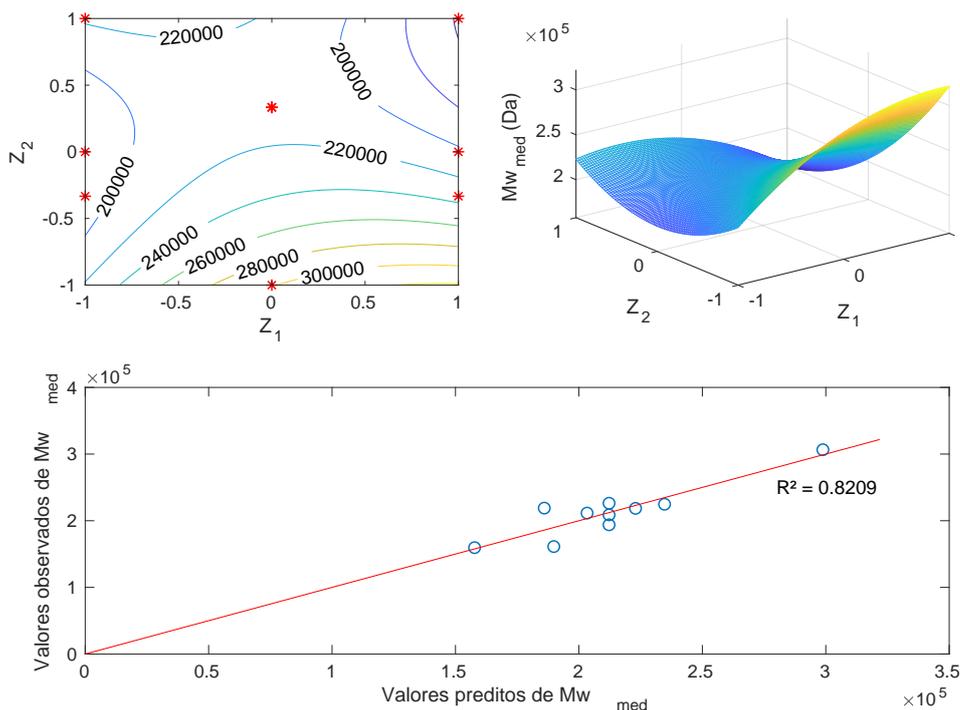


Figura 3.21: Resultados obtidos com o modelo empírico do \bar{M}_w nas reações conduzidas no reator 3. (a) Curvas de nível entre as variáveis normalizadas; (b) Representação tridimensional do modelo com as variáveis manipuladas. (c) Valores preditos versus valores observados do \bar{M}_w .

3.3.4 Influência da escala

Conforme visto nos resultados apresentados anteriormente, é notável que as distribuições e propriedades médias finais do polímero podem variar de um reator para outro. Por exemplo, nas reações realizadas no reator 1, observa-se que os valores de \bar{D}_p diminuem à medida que a frequência de agitação aumenta, enquanto nas reações conduzidas no reator 3, pouca ou nenhuma variabilidade no valor do diâmetro médio foi observado. Além disso, constatou-se que para obter uma partícula de PMMA com características idênticas em todas as três escalas, diferentes condições operacionais precisam ser empregadas.

Para que se entenda melhor a influência do volume nas propriedades do polímero, foi construída uma matriz de correlações entre as variáveis respostas e manipuladas, incluindo o volume. Na Tabela 3.11 observa-se que os valores de \bar{D}_p são inversamente influenciados pelo volume, ou seja, nas reações realizadas em reatores maiores o \bar{D}_p tende a ser menor que o obtido nas reações em escalas menores. A Figura 3.22 ilustra bem esse efeito. Acredita-se que isso ocorre devido às baixas frequências de agitação utilizadas nos menores reatores, as quais geram diâmetros maiores, como já foi reportado na literatura (SHINNAR, 1961).

Tabela 3.11: Matriz de correlações entre as variáveis analisadas nas reações de polimerização em suspensão do MMA

	Carga	Agitação	Volume	\bar{D}_p	\bar{M}_w
Carga	1	0	0	0,364890	-0,001671
Agitação	0	1	0,446148	-0,401136	-0,776752
Volume	0	0,446148	1	-0,548564	-0,481919
\bar{D}_p	0,364890	-0,401136	-0,548564	1	0,216378
\bar{M}_w	-0,001671	-0,776752	-0,481919	0,216378	1

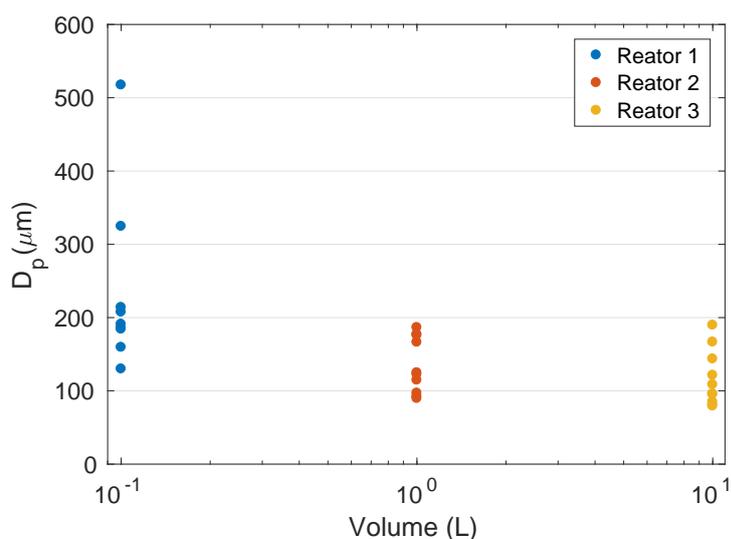


Figura 3.22: Variação do \bar{D}_p com o volume dos reatores.

Nas mesmas condições de frequência de agitação e carga de monômero, observa-se que o diâmetro médio tende a aumentar à medida que o volume do reator diminui. Essa tendência também é observada nas distribuições de massa molar, como pode ser verificado na Figura 3.23. A Figura 3.23 apresenta as curvas de distribuição de tamanho de partícula e de massa molar obtidas nas reações de polimerização conduzidas com as mesmas condições operacionais, variando, apenas, o volume do reator.

Acredita-se que esse comportamento ocorre devido a uma série de fatores, incluindo uma maior misturabilidade nos reatores maiores. Além disso, é interessante notar que a razão entre as fases orgânica e aquosa parece ter o mesmo efeito na polimerização, independentemente da escala do reator. Isso era esperado, já que essa variável é adimensional e parece influenciar de maneira consistente o processo de polimerização em diferentes escalas.

Assim como foi feito para as escalas individuais, foi desenvolvido um modelo empírico para os valores de \bar{D}_p e \bar{M}_w na faixa de operação comum entre todas as três escalas (região destacada na Figura 3.9), incorporando o volume do reator como

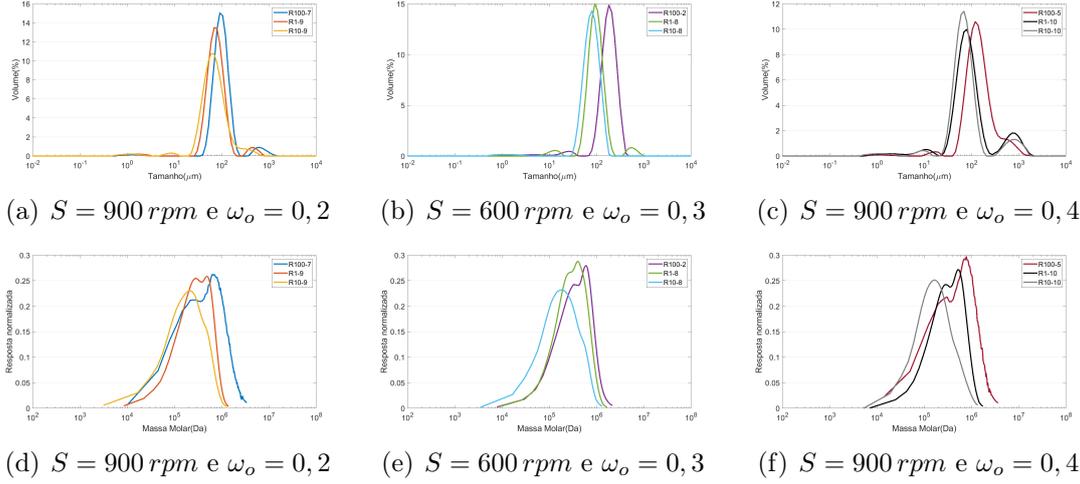


Figura 3.23: Distribuições de tamanho de partículas e de massas molares dos produtos obtidos nas reações de polimerização em suspensão conduzidas nos três reatores em condições semelhantes. (a-c) DTPs e (d-f) DMMs.

uma nova variável independente, z_3 . Seguindo o mesmo procedimento discutido anteriormente na Seção 3.2.6, obtiveram-se as equações 3.13 e 3.14 para os modelos empíricos de \bar{D}_p e \bar{M}_w , respectivamente. Os dados gerados pelos modelos e a precisão do ajuste podem ser observados nas Figura 3.24 e 3.25. Destaca-se o coeficiente de determinação (R^2), que atesta a qualidade do ajuste do modelo aos dados experimentais.

$$\begin{aligned} \bar{D}_p^{mod,geral} = & (134,95 \pm 33,45) + (28,84 \pm 8,32)z_1 + (3,88z_1 \pm 0,87)z_1^2 \\ & - (44 \pm 13,41)z_3 + (25,84 \pm 10,12)z_2z_3 + (5,86 \pm 1,26)z_3z_2^2 \\ & - (12,86 \pm 2,52)z_1z_2z_3 \end{aligned} \quad (3.13)$$

$$\begin{aligned} \bar{M}_w^{mod,geral} = & [(1,82 \pm 0,26) + (-0,186 \pm 0,078)z_3]z_3 + \\ & [(-0,1292 \pm 0,029) + (0,1764 \pm 0,056)z_3]z_1 \\ & + [(-0,5642 \pm 0,023) + (-0,1973 \pm 0,015)z_3]z_2 + \\ & (0,7876 \pm 0,056)z_1^2 + [(1,39 \pm 0,19) + (-0,9051 \pm 0,017)z_3]z_2^2 \\ & + [(0,3894 \pm 0,094) + (-0,4599 \pm 0,06)z_3]z_1z_2 \times 10^5 \end{aligned} \quad (3.14)$$

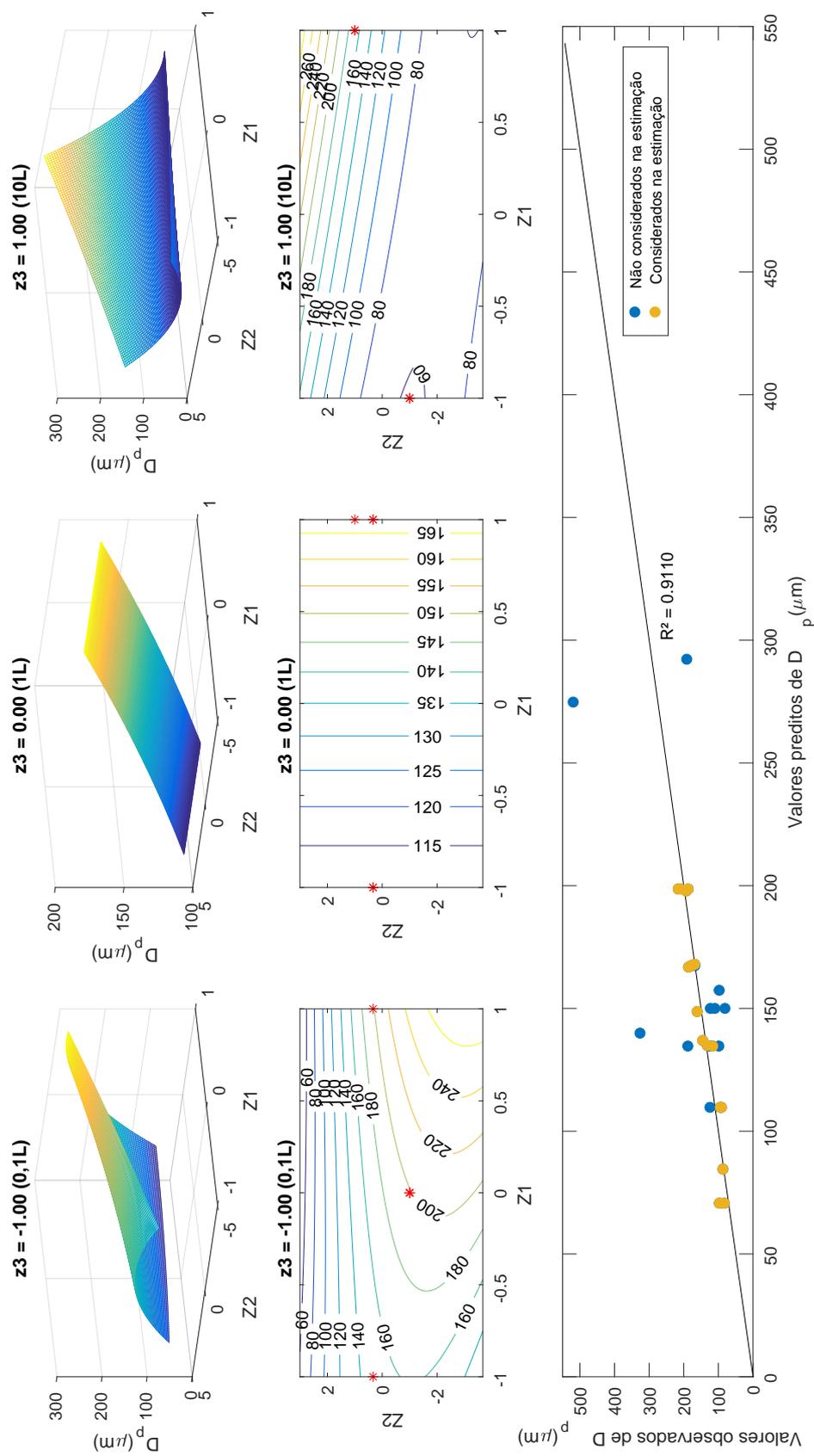


Figura 3.24: Resultados obtidos com o modelo empírico do \bar{D}_p para todos os reatores na faixa de operação em comum. (a) Representação tridimensional do modelo com as variáveis manipuladas; (b) Curvas de nível entre as variáveis normalizadas; (c) Valores preditos versus valores observados do \bar{D}_p .

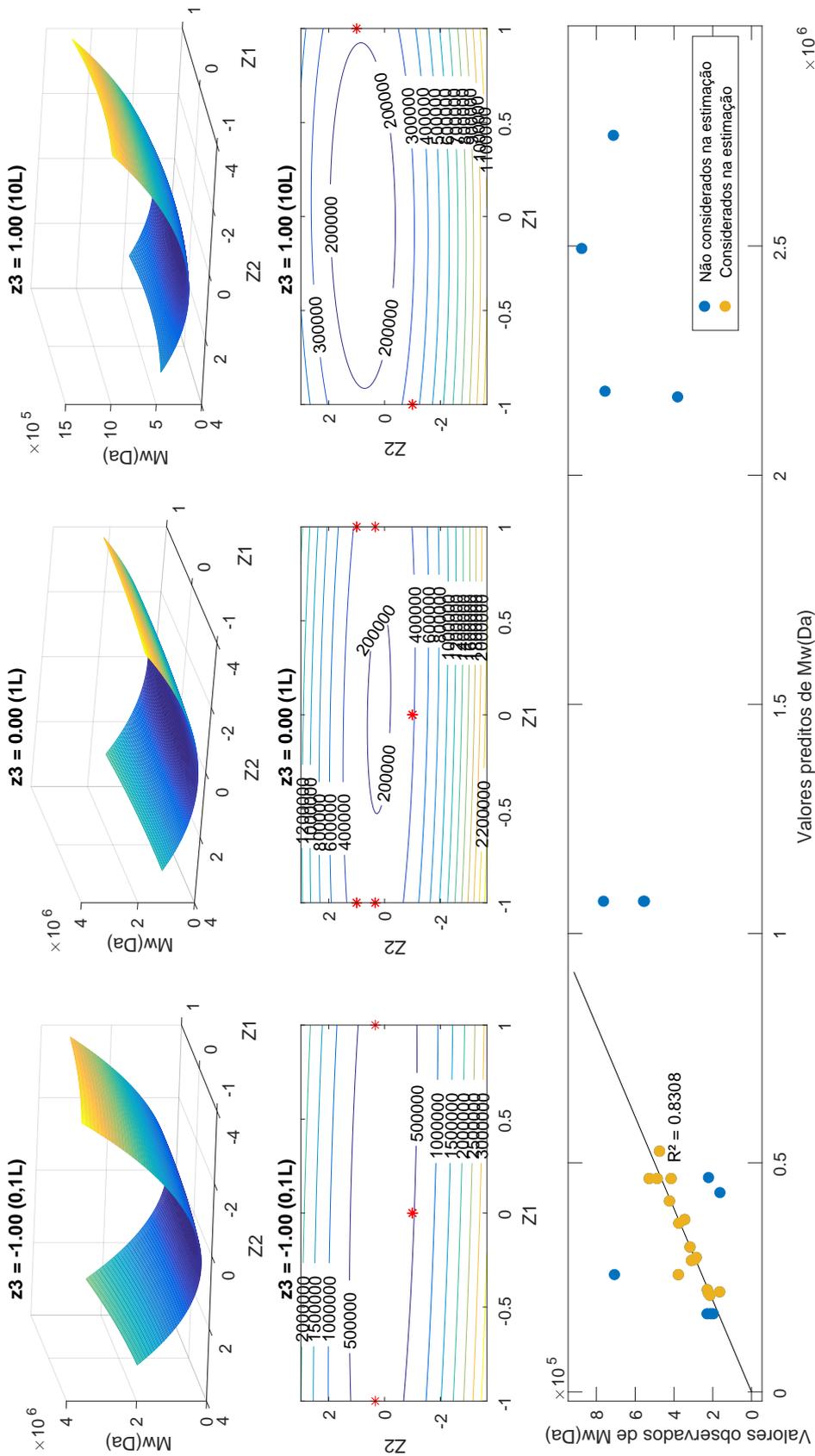


Figura 3.25: Resultados obtidos com o modelo empírico do \bar{M}_w para todos os reatores na faixa de operação em comum. (a) Representação tridimensional do modelo com as variáveis manipuladas; (b) Curvas de nível entre as variáveis normalizadas; (c) Valores preditos versus valores observados do \bar{M}_w .

Uma vez mais, é clara a forte influência da frequência de agitação no diâmetro médio das partículas. Em relação à carga de monômero, observa-se que ela tem um impacto mais pronunciado no diâmetro quando frequências de agitação mais baixas são utilizadas. No que diz respeito a \bar{M}_w , a análise da Tabela 3.11 revela que o volume não afeta tanto a massa molar quanto afeta o \bar{D}_p , apesar de haver uma correlação positiva entre o volume e \bar{M}_w . É interessante notar que as superfícies de resposta apresentam padrões semelhantes, assemelhando-se a parábolas. Em todos os três cenários, a carga da alimentação não demonstra uma influência significativa sobre \bar{M}_w .

3.3.4.1 Análise do nível de mistura

Tendo em vista, o comportamento observado nos resultados das reações em diferentes escalas, pretende-se aqui mostrar como esse comportamento está relacionado ao nível de mistura e capacidade térmica do sistema. Para isso, uma análise preliminar baseada nos grupos adimensionais clássicos (Reynolds (Re), Weber (We), Froude (Fr) e Nusselt (Nu)) foi feita.

Em estudos de vasos de agitação, o número de Reynolds é calculado em termos do diâmetro do impelidor (D) e da velocidade de agitação (S) na forma da Equação (3.15), na qual ρ e μ são a densidade e viscosidade da mistura, respectivamente. Assim, esse número mede a relação entre as forças inerciais e as forças viscosas (NOGUEIRA *et al.*, 2012; PAUL *et al.*, 2004a; SPOGIS, 2006).

$$Re = \frac{\rho S D^2}{\mu} \quad (3.15)$$

Já o número de Weber mede a relação entre as forças inerciais e a tensão superficial (σ_{int}), sendo calculado pela Equação (3.16) (NOGUEIRA *et al.*, 2012; PAUL *et al.*, 2004a; SPOGIS, 2006).

$$We = \frac{\rho S^2 D^3}{\sigma_{int}} \quad (3.16)$$

O número de Froude representa a relação entre as forças inerciais e gravitacionais, sendo definido para os vasos agitados em termos da Equação (3.17), na qual g representa a aceleração gravitacional (NOGUEIRA *et al.*, 2012; PAUL *et al.*, 2004a; SPOGIS, 2006).

$$Fr = \frac{S^2 D}{g} \quad (3.17)$$

Por fim, o número de Nusselt relaciona as transferências de calor por convecção e condução. Esse número adimensional é bastante usado para determinar o coeficiente

de transferência de calor por convecção e é definido pela Equação (3.18), em que h é o coeficiente de transferência de calor por convecção em $\frac{W}{m^2K}$; T é o diâmetro do vaso em metros; k é a condutividade térmica do reator em $\frac{W}{mK}$ e Pr é o número de Prandtl (NOGUEIRA *et al.*, 2012; PAUL *et al.*, 2004a; SPOGIS, 2006).

$$Nu = \frac{hT}{k} = 2 + 0,6Re^{1/2}Pr^{1/3} \quad (3.18)$$

Adicionalmente, o número de potência (N_p) de cada sistema foi calculado em termos do número de Reynolds e das características geométricas do sistema. Nesse trabalho, correlações empíricas para o cálculo do N_p apresentadas no trabalho de SPOGIS (2006) foram usadas na forma geral da Equação (3.19):

$$N_p = \frac{A}{Re} + B \left(\frac{10^3 + 0.6f_{imp}Re^\alpha}{10^3 + 1.6f_{imp}Re^\alpha} \right)^P \quad (3.19)$$

em que A e B são constantes, α e f_{imp} são parâmetros geométricos relacionados ao impelidor e P é um parâmetro que pondera os comportamentos do impelidor na região de transição entre o regime laminar e turbulento (NOGUEIRA *et al.*, 2012).

A Figura 3.26 apresenta a variação do número de potência dos sistemas com os quatro grupos adimensionais apresentados anteriormente. É possível verificar, nos quatro gráficos, que os dois reatores em escala de bancada (1 e 2) encontram-se em uma região com menores valores Re , We , Fr e Nu , indicando que nesses reatores as forças viscosas são mais significativas quando comparadas ao reator 3. Isto pode justificar a maior variabilidade da DMM e da DTP dos reatores 1 e 2, uma vez que a viscosidade do sistema influencia fortemente as taxas de quebra e coalescência das gotas, e, conseqüentemente, as propriedades finais da partícula de polímero obtida.

Além disso, pode-se inferir da Figura 3.27 que o reator 3 apresenta um maior nível de mistura e uma temperatura mais homogênea, quando comparado aos outros reatores, pois ele apresenta os maiores valores de Re e Nu , os quais caracterizam o sistema pelo grau de mistura e pela importância da convecção térmica, respectivamente.

3.3.4.2 Escalonamento do reator *versus* regras de similaridade

No decorrer da Seção 3.1, foi apresentado o uso comum de regras de similaridade no escalonamento de misturadores industriais, conforme as regras mostradas na Tabela 3.3. A maioria dessas regras tradicionalmente depende da igualdade de números adimensionais clássicos para preservar as características físicas e operacionais dos sistemas em diferentes escalas, como documentado em estudos anteriores (MEYER e KEURENTJES, 2005; NOGUEIRA *et al.*, 2012). No entanto, ao analisarmos as

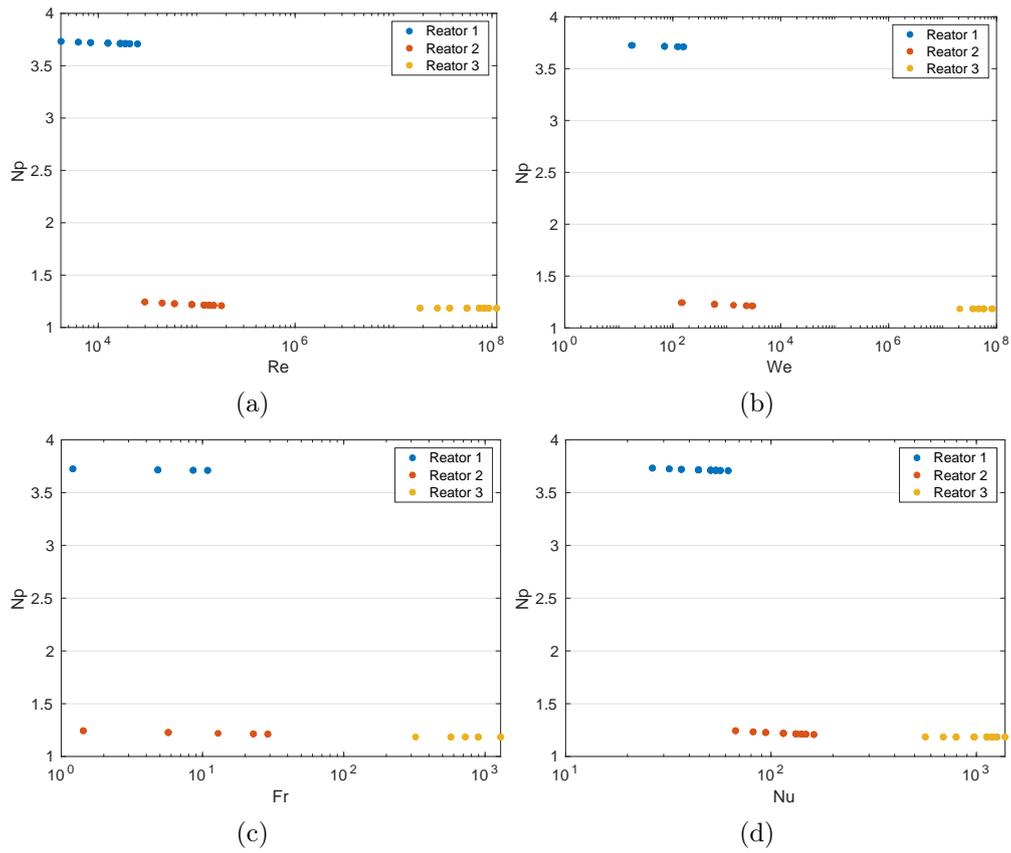


Figura 3.26: Variação do número de potência para cada sistema com diferentes grupos adimensionais. (a) - N_p versus Re ; (b) - N_p versus We ; (c) - N_p versus Fr ; (d) - N_p versus Nu ;

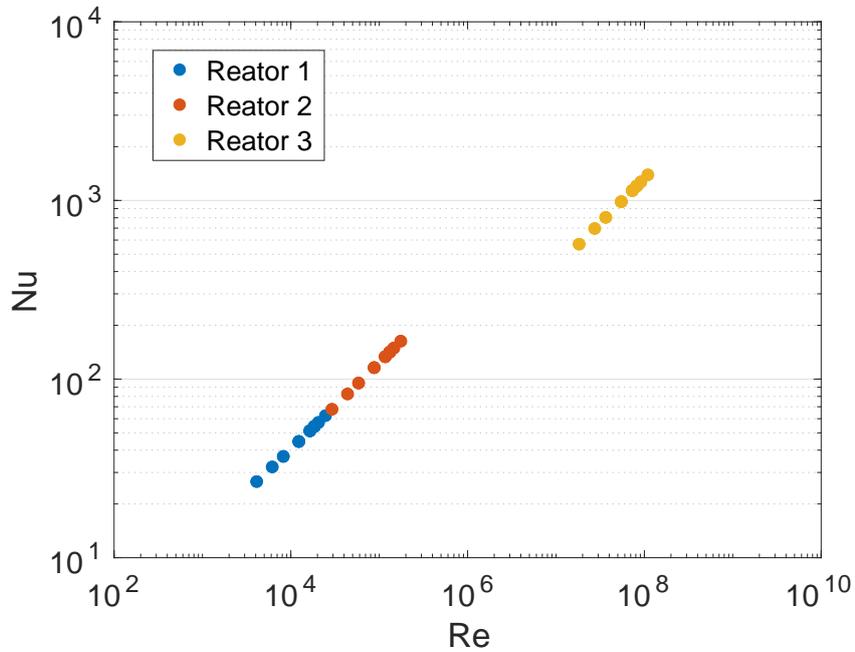


Figura 3.27: Variação do número de Nusselt com o número de Reynolds.

reações de polimerização em suspensão do metacrilato de metila (MMA) realizadas em escalas variadas, os dados apresentados na Tabela 3.12 revelam uma dinâmica surpreendentemente distinta. Neste contexto específico, torna-se evidente que as regras de similaridade tradicionais não são aplicáveis. Contrariamente às expectativas, nenhum número adimensional se manteve constante ao buscar a produção da mesma partícula de PMMA em diferentes escalas. A obtenção de partículas com propriedades consistentes em diferentes escalas, portanto, não apenas exige uma revisão cuidadosa das estratégias de escalonamento, mas também uma compreensão mais aprofundada dos mecanismos específicos que governam as reações de polimerização do MMA em suspensão.

Estes resultados não apenas levantam questões instigantes para pesquisas futuras, mas também têm implicações práticas significativas. Os desafios identificados neste estudo provocam uma reavaliação crítica das práticas industriais convencionais, estimulando a exploração de abordagens inovadoras e adaptadas para o escalonamento de processos complexos, como as reações de polimerização em suspensão.

Tabela 3.12: Resultados com os valores dos números adimensionais calculados em cada escala para obtenção de uma partícula real de PMMA com um diâmetro médio de $150 \mu m$ e uma massa molar média ponderal de $486000 Da$.

Reator volume	S (rpm)	ω_o	Re	We	Fr	Np
100ml	703	0,32	2,8109E+05	3,5116E+04	6,0475E+02	3,6949
1L	503	0,23	1,4256E+06	3,4673E+05	8,2560E+02	1,1906
10L	1910	0,31	3,3930E+09	7,7013E+10	2,9761E+05	1,1838

3.4 Conclusões

Reações de polimerização em suspensão de MMA foram conduzidas em três reatores do tipo tanque agitado operados em batelada, com o propósito de avaliar a influência das condições operacionais, como a frequência de agitação e a razão entre as fases orgânica e aquosa.

Foi observado que o tamanho do reator exerce uma influência significativa nas propriedades finais do polímero, assim como as condições operacionais empregadas. Notou-se que a variação na quantidade de monômero introduzida nas reações pode ter um efeito pronunciado nas características do produto formado, especialmente quando as reações são conduzidas com frequências de agitação mais baixas. Isso resultou em uma maior variabilidade nas distribuições de tamanho de partícula (DTPs) e nas distribuições de massa molar (DMMs) obtidas nas reações realizadas nos reatores menores, que operam com uma frequência de agitação inferior.

Para uma compreensão mais aprofundada das causas dessa variabilidade, realizamos uma análise com base em grupos adimensionais clássicos. Constatamos que as regiões de operação dos reatores 1 e 2 estão significativamente afastadas da região de operação do reator 3, indicando que este último operava em condições de maior turbulência e, conseqüentemente, com uma melhor misturabilidade.

Além disso, observamos que os valores de \bar{D}_p (diâmetro médio de partícula) são inversamente influenciados pelo volume do reator. Ou seja, nas reações realizadas em reatores maiores, o \bar{D}_p tende a ser menor do que o obtido nas reações em escalas menores. Acreditamos que esse fenômeno ocorre devido às baixas frequências de agitação utilizadas nos reatores menores, que geram diâmetros maiores, como já foi relatado na literatura (SHINNAR, 1961).

Adicionalmente, notamos que a razão entre as fases orgânica e aquosa parece ter um efeito consistente na polimerização, independentemente da escala do reator. Essa observação estava em conformidade com as expectativas, uma vez que essa variável é adimensional e parece influenciar de maneira uniforme o processo de polimerização em diferentes escalas.

Por fim, foi visto que é impossível usar as regras de similaridade tradicionais para realizar o escalonamento do reator, pois nenhum número adimensional se manteve constante ao buscar a produção da mesma partícula de PMMA em diferentes escalas.

Em resumo, os experimentos de polimerização em suspensão de MMA em diferentes tamanhos de reatores demonstraram claramente a influência do volume do reator, das frequências de agitação e da razão entre as fases orgânica e aquosa nas características finais do polímero. Os desafios identificados neste estudo provocam uma reavaliação crítica das práticas industriais convencionais, estimulando a exploração de abordagens inovadoras e adaptadas para o escalonamento de processos complexos, como as reações de polimerização em suspensão.

Capítulo 4

O reator OCM

Diferentemente dos processos apresentados anteriormente, que já contam com aplicações industriais bem estabelecidas, a reação de acoplamento oxidativo do metano para a produção de eteno não conta atualmente com plantas industriais em operação, uma vez que a complexidade do sistema reacional e as baixas conversão e seletividade a eteno têm impossibilitado a aplicação industrial. O problema de escalonamento aqui torna-se ainda mais complexo do que aqueles já mencionados, pois aspectos relacionados às dimensões do reator, como o formato e arranjo do catalisador, por exemplo, variam inevitavelmente entre as escalas, trazendo limitações de transporte de massa e energia aos fenômenos de transporte interno e externo de reagentes e calor no catalisador, evidenciando fortemente a necessidade de uso de ferramentas de modelagem e simulação para a resolução desse problema. Sendo assim, faz-se uso neste capítulo de algumas ferramentas numéricas que podem ser utilizadas para possibilitar o desenvolvimento de projetos e o escalonamento de reatores catalíticos, como os reatores de acoplamento oxidativo do metano.

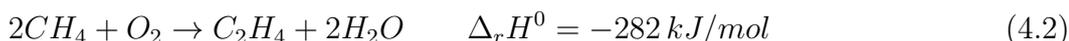
4.1 Fundamentação teórica e revisão bibliográfica

4.1.1 O acoplamento oxidativo do metano: Reações, mecanismos e cinéticas

A conversão do metano para a produção de eteno representa uma alternativa interessante ao processo petroquímico convencional, em que o eteno é tipicamente obtido a partir do craqueamento térmico da nafta ou etano. Em particular, o processo de acoplamento oxidativo do metano (OCM) para produção de eteno tem despertado especial interesse da indústria e da comunidade científica nos últimos anos, devido à descoberta de reservas de gás natural nos Estados Unidos, que levou ao aumento da produção de gás natural e, conseqüentemente, à redução do seu preço. Assim, devido à disponibilidade de metano a baixo preço, o acoplamento oxi-

dativo do metano representa uma potencial alternativa para a produção de diversos produtos químicos, usando eteno como intermediário (DA ROS *et al.*, 2021).

O mecanismo que descreve o sistema de reações envolvidas no processo OCM é constituído por uma rede complexa de reações homogêneas e heterogêneas, no qual o metano é transformado em etano e etileno de acordo com as reações globalmente exotérmicas mostradas abaixo (OBRADOVIĆ *et al.*, 2016).



A rede de reações envolve reações em ambas as fases, no catalisador e no gás, o que dificulta a descrição do modelo cinético. Por isso, a maioria dos autores concentra-se no desenvolvimento de mecanismos simplificados que consideram apenas as reações estequiométricas entre macroespécies, ou seja, não explicitando a formação de radicais ou espécies de superfície. Entre eles, o mecanismo de reação com 10 etapas desenvolvido por STANSCH e BAERNS (1997) tem sido amplamente utilizado na literatura (ver Figura 4.1). Mecanismos de reação microcinética que envolvem espécies de fase gasosa e de superfície foram desenvolvidos por ALEXIADIS *et al.* (2014); COUWENBERG *et al.* (1996a); KECHAGIOPOULOS *et al.* (2014).

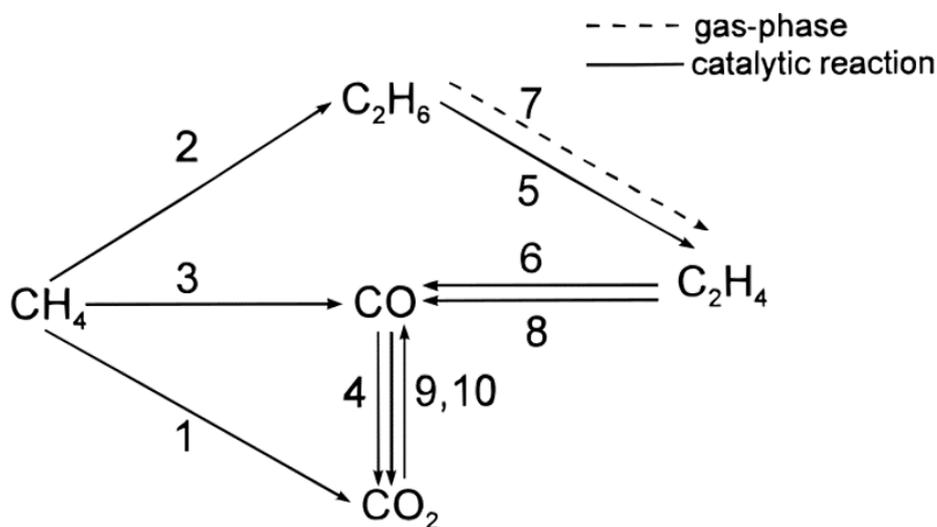


Figura 4.1: Principais etapas de reação envolvidas no processo OCM (STANSCH e BAERNS, 1997)

O etano pode ser desidrogenado em eteno via oxidação catalítica heterogênea ou em fase gasosa por via térmica (reações 5 e 7). As reações de oxidação parcial e completa do metano são as principais vias competitivas que levam ao CO e ao CO₂ (reações 1 e 3). Reações consecutivas são responsáveis pela conversão de CO a CO₂ (reação 4) e oxidação do eteno a CO (reação 6 e 8). Além disso, a reação de

deslocamento água-gás (em ambas as direções, reações 9 e 10) e a reforma a vapor de eteno também foram relatadas como vias importantes (STANSCH e BAERNS, 1997).

Já foi demonstrado na literatura que nenhum modelo cinético parece ser capaz de descrever completamente os conjuntos de dados experimentais disponíveis, indicando que os modelos propostos até agora podem estar incompletos (LOMONOSOV e SINEV, 2016; SINEV e GORDIENKO, 2009). Apesar disso, desenvolvimentos pioneiros em modelos de cinética catalítica OCM fizeram uso de experimentos realizados em regiões operacionais onde as reações em fase gasosa poderiam ser minimizadas e, portanto, negligenciadas (STANSCH e BAERNS, 1997). Da mesma forma, a cinética de reação em fase gasosa foi inicialmente investigada na ausência de catalisadores (CHEN *et al.*, 1991, 1994a).

4.1.1.1 Cinética na ausência de catalisadores

Um dos estudos pioneiros sobre a rede de reação do OCM em fase gasosa na ausência de um catalisador heterogêneo foi descrito por ZANTHOFF e BAERNS (1990). Esses autores fizeram um modelo envolvendo um conjunto de 164 reações elementares em um mecanismo de radicais livres usando constantes cinéticas de combustão disponíveis na literatura. Mais tarde, CHEN *et al.* (1994a), investigaram as reações em fase gasosa do OCM à pressão atmosférica, entre 600 e 850°C, usando razões de alimentação de metano/oxigênio entre 4 e 10, com diferentes níveis de diluição de inerte e tempo de residência, e conseguiram reduzir a rede de reações para 33 reações elementares em um mecanismo de radicais livres.

No entanto, a rede de reações composta por 33 etapas não foi adequada para descrever observações experimentais em condições de pressões mais altas (próximas de 1000 *kPa*), levando ao desenvolvimento de uma rede de reações modificada e expandida onde algumas das reações foram substituídas e etapas adicionais foram incluídas. As modificações e expansões levaram em conta o efeito da pressão e a produção de propano e propeno, resultando em um sistema de 38 reações elementares em um mecanismo de radicais livres (CHEN *et al.*, 1994b).

O modelo cinético atualizado para o sistema de reação em fase gasosa do OCM compreendia treze equações diferenciais, uma para cada molécula j (O_2 , H_2O , H_2O_2 , H_2 , CH_4 , CH_2O , CO , CO_2 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_3H_6) e admitiu que o comportamento do reator pode ser descrito por um modelo de fluxo pistonado no estado estacionário (Equação (4.3)), em que os gradientes espaciais de temperatura e pressão podem ser desprezados. Na Equação (4.3), F_j é a taxa de fluxo molar do composto j , d_i é o diâmetro interno do reator, v_{ij} é o coeficiente estequiométrico do composto j na reação i , e r_i é a taxa de reação da reação i , descrita de acordo com a Equação (4.4). Na Equação (4.4), k_i e k_{-i} são as constantes de velocidade da

reação direta e inversa, respectivamente, C_j é a concentração molar da espécie j e α_{ij} representa o fator estequiométrico dos reagentes. As concentrações de radicais foram definidas com a ajuda da aproximação do quase estado estacionário (CHEN *et al.*, 1991).

$$\frac{dF_j}{dz} = \frac{p_i(z)}{4} \times \frac{d^2}{dz^2} \sum_{i=1}^{NR} v_{ij} r_i \text{ com } F_j(z=0) = F_{j,0} \quad (4.3)$$

$$r_i = k_i \prod_j C_j^{\alpha_{ij}} - k_{-i} \prod_j C_j^{\alpha_{ij}} \quad (4.4)$$

A rede de reações usada para descrever a cinética do OCM na ausência de catalisador foi posteriormente modificada e expandida de 38 (CHEN *et al.*, 1994a) para 39 (CHEN *et al.*, 1994b) etapas de reação, embora essas modificações não mudassem significativamente as interpretações anteriores do modelo. Esses estudos pioneiros contribuíram para o entendimento dos efeitos das variáveis operacionais sobre os valores alcançáveis de conversões e distribuição de produtos. Por exemplo, foi demonstrado que as conversões de CH_4 chegam a aproximadamente 33%, dependendo da composição da alimentação de O_2 . No entanto, tempos espaciais maiores podem levar a uma redução nas seletividades de eteno e etano, enquanto as produções de CO e CO_2 podem aumentar consideravelmente. O efeito linear da temperatura, por sua vez, também se mostrou positivo para aumentar as conversões de CH_4 e O_2 e as seletividades de CO e CO_2 , enquanto as seletividades de eteno e etano são reduzidas.

Pressões mais altas foram relatadas como promotoras de altas conversões de CH_4 e O_2 , enquanto seu efeito sobre as seletividades de produtos carbonáceos foi menos pronunciado e dependente da conversão de O_2 (CHEN *et al.*, 1994a). Esses resultados sugerem que os rendimentos em C2 podem ser aumentados em pressões mais altas, pois conversões de metano mais altas podem ser alcançadas, mantendo a seletividade de C2 quase constante, pelo menos para condições de altas conversões de oxigênio. Um efeito semelhante da pressão foi relatado por EKSTROM *et al.* (1990) e BECK *et al.* (2014), que mostraram o efeito benéfico da pressão para os rendimentos de C2 e C3 na presença de catalisador até 10 bar.

4.1.1.2 Cinética na presença de catalisadores

Na presença de catalisador, e admitindo que as reações em fase gasosa não são tão significativas (como sugerido por experimentos realizados na ausência de catalisador), um modelo unidimensional pseudo-homogêneo de fluxo pistonado abrangendo 10 etapas de reação, conforme apresentado na Tabela 4.1, foi capaz de descrever razoavelmente bem os dados experimentais obtidos sobre um catalisador La_2O_3/CaO

em um reator catalítico de leito fixo (STANSCH e BAERNS, 1997). O modelo foi construído usando dados experimentais adquiridos sob pressão entre 1 e 1,3 atm, temperatura máxima do reator entre 700 e 955 °C, razão molar CH_4/O_2 de alimentação entre 5 e 10, conversão de CH_4 entre 1 e 32% e conversão de O_2 entre 15-100%. O modelo completo continha 52 parâmetros que foram estimados com um total de 135 experimentos. Segundo os autores, a principal desvantagem desse modelo reside na suposição de que as reações em fase gasosa não são importantes, limitando sua aplicação a reatores com pequenos volumes de fase gasosa.

Na Figura 4.2 é possível ver o efeito do tempo espacial sobre as conversões de CH_4 e O_2 , e os rendimentos dos principais produtos contendo carbono, a 700 e 830°C, usando um catalisador La_2O_3/CaO (STANSCH e BAERNS, 1997). Nenhum aumento adicional da conversão de CH_4 com tempo espacial foi observado quando O_2 foi totalmente consumido. Além disso, o comportamento do rendimento de etano apoiou a hipótese de que o etano é um produto primário, conforme evidenciado pela observação de um máximo em função do tempo espacial. O eteno também foi considerado como um composto intermediário, tendo em vista que seu rendimento atinge um plateau. Finalmente, CO e CO_2 também foram considerados como produtos primários. O rendimento de CO atinge um máximo em temperaturas mais altas, indicando sua provável conversão a CO_2 . A conversão catalítica de CO a CO_2 também foi suportada por experimentos nos quais apenas esses compostos foram usados na alimentação com um catalisador Li/MgO (AL-ZAHRANI *et al.*, 1994).

Tabela 4.1: Etapas de reação consideradas no modelo cinético proposto por STANSCH e BAERNS (1997) para descrever a reação de OCM na presença de um catalisador La_2O_3/CaO .

Etapa	Reação
1	$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$
2	$2CH_4 + 0,5O_2 \rightarrow C_2H_6 + H_2O$
3	$CH_4 + O_2 \rightarrow CO + H_2O + H_2$
4	$CO + 0,5O_2 \rightarrow CO_2$
5	$C_2H_6 + 0,5O_2 \rightarrow C_2H_4 + H_2O$
6	$C_2H_4 + 2O_2 \rightarrow 2CO + 2H_2O$
7	$C_2H_6 \rightarrow C_2H_4 + H_2$
8	$C_2H_4 + 2H_2O \rightarrow 2CO + 4H_2$
9	$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$
10	$CO_2 + H_2 \rightarrow CO + H_2O$

As reações de reforma a vapor de CH_4 e C_2H_6 foram descartadas nos experimentos realizados usando apenas metano e água. Além disso, etano e água foram

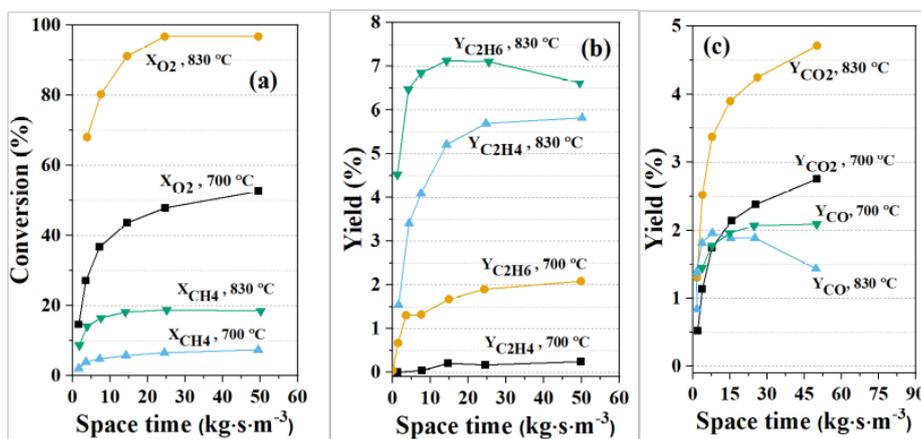


Figura 4.2: Efeito do tempo espacial na: (a) conversão de CH_4 e O_2 , (b) rendimentos a C_2H_4 e C_2H_6 e (c) rendimentos a CO_2 e CO (STANSCH e BAERNS, 1997).

alimentados quando o catalisador La_2O_3/CaO foi utilizado. Mesmo em altas temperaturas (testadas entre 800 e 880 °C) e tempos espaciais, a conversão do metano foi muito pequena, enquanto o etano foi convertido principalmente em eteno, indicando sua conversão a eteno via desidrogenação. Por outro lado, uma alimentação composta apenas de eteno e água produziu principalmente CO e CO_2 , sugerindo que o eteno pode ser convertido por reforma a vapor (Tabela 4.1, reação 8) e implicando na importância das reações de reforma a vapor no mecanismo (Tabela 4.1, reação 9-10). Observou-se, também, que a taxa de formação de C2 aumentou linearmente com a pressão parcial de metano, enquanto passou por um máximo em função da pressão parcial de O_2 . Por outro lado, o aumento das pressões parciais de CH_4 e O_2 causou um efeito linear positivo na taxa de formação de CO_x (STANSCH e BAERNS, 1997).

Seguindo o modelo cinético proposto por STANSCH e BAERNS (1997), COUWENBERG *et al.* (1996a) propuseram um modelo estendido no qual a presença de reações em fase gasosa também foi considerada. Essa abordagem considerou inicialmente 10 etapas de reação catalítica, sendo posteriormente expandida para 14 (SUN, 2008) e finalmente para 26 (KECHAGIOPOULOS *et al.*, 2014) etapas de reação catalítica, que foram acopladas ao sistema de 39 etapas de reação em fase gasosa descrito na Seção 4.1.1.1. De acordo com essa rede de reações, acredita-se que a formação de radicais metila ocorra de acordo com o mecanismo de Eley-Rideal, em que o metano presente na fase gasosa reage com espécies ativas de oxigênio na superfície do catalisador (COUWENBERG *et al.*, 1996a; LUO, 2013; NIBBELKE, 1995; SCHWACH, 2017).

Por fim, a rede de reações acima foi apoiada por estudos experimentais conduzidos a pressões atmosféricas. Por exemplo, a degradação de compostos C2 envolvendo etapas de superfície catalítica está de acordo com o efeito positivo que tempos es-

paciais curtos apresentam nas seletividades de C₂ (ARNDT, 2011; KUS, 2003). No entanto, o tipo de reator dentro do qual a rede de reações acima é considerada também pode desempenhar um papel importante sobre os resultados obtidos. Abaixo são discutidas as principais abordagens adotadas para a modelagem para de reatores OCM.

4.1.2 Modelagem matemática de reatores usados no OCM

Diferentes reatores foram considerados para o processo OCM, incluindo reatores de leito fluidizado (FBR do inglês *Fluidized Bed Reactor*) (JAŠO *et al.*, 2010; PANNEK e MLECZKO, 1996; SALEHI *et al.*, 2016), reatores de membrana (MR do inglês *Membrane Reactor*) (GODINI, 2014; HOLST, 2012; ONOJA, 2019) e leito fixo (PBR do inglês *Packed-Bed Reactor*) (COUWENBERG *et al.*, 1996b; KECHAGIOPOULOS *et al.*, 2014; MANUNDAWEE, 2017; OBRADOVIĆ *et al.*, 2016; SUN, 2020; SUN *et al.*, 2018; VANDEWALLE *et al.*, 2019a; YAGHOBI e GHOREISHY, 2008), com suas vantagens, desvantagens e desempenhos catalíticos tendo sido recentemente revisados por CRUELLAS (2017). Conforme enfatizado por esses autores, PBR e FBR representam as configurações mais comuns usadas em estudos de OCM, devido ao seu amplo uso na indústria química, fácil escalabilidade, fácil controle da temperatura no caso de reatores de leito fluidizado e ampla disponibilidade em escala laboratorial. Das publicações científicas focada na modelagem e simulação de reatores OCM, a grande maioria (48% de uma amostra de 30 artigos) dos estudos disponíveis foi dedicada ao PBR, enquanto 26 % foram para FBR, 9% para MR e os 17% restantes relacionados a outros tipos de reatores, incluindo reatores de vórtice gás-sólido (GSVR) e reatores de leito de jorro (Figura 4.3).

Os modelos desenvolvidos utilizaram principalmente uma abordagem homogênea (ou pseudo-homogênea) em seus estudos, considerando que esta abordagem é mais simples para descrever reações OCM do que modelos heterogêneos mais complexos. Também foi possível verificar que a grande maioria desses trabalhos utilizou o mecanismo cinético desenvolvido por (STANSCH e BAERNS, 1997) (Tabela 4.1), devido à simplicidade e aplicabilidade, tendo sido considerado para diferentes tipos de catalisadores. Com relação ao balanço de energia, a maioria dos estudos considerou que as reações são adiabáticas ou isotérmicas, o que pode ser uma grande desvantagem para a interpretação de reatores industriais de maior escala e, de certa forma, ocultar importantes efeitos de transferência de calor que ocorrem no leito do catalisador. Nos próximos parágrafos, alguns desses modelos e características são discutidos.

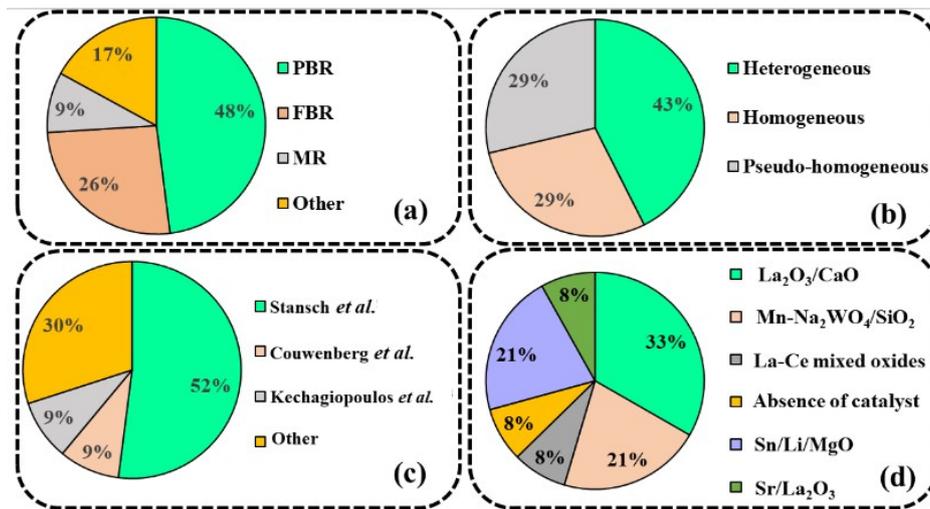


Figura 4.3: Distribuição dos tipos de reatores (a), modelos (b), mecanismos cinéticos (c) e catalisadores (d) utilizados em estudos de modelagem do OCM. As porcentagens foram calculadas a partir de uma amostra de 30 artigos (DA ROS *et al.*, 2021).

4.1.2.1 Modelagem de reatores de leito fluidizado

Reatores de leito fluidizado (FBRs) foram propostos como uma alternativa de reator OCM para facilitar o controle do calor produzido e evitar variações de temperatura (DAUTZENBERG, 1992; JAŠO, 2011; PANNEK e MLECZKO, 1996). Além disso, de acordo com PANNEK e MLECZKO (1996), conversões de metano comparáveis ou superiores e seletividades C₂ podem ser alcançadas em uma configuração FBR quando comparada com a configuração PBR mais usual, embora esses resultados possam ser fortemente influenciados pelas condições operacionais.

Para descrever este reator, conforme ilustrado na Figura 4.4, deve-se observar que a corrente gasosa escoar pelo leito na emulsão e na forma de bolhas. PANNEK e MLECZKO (1996) consideraram um modelo baseado na teoria bifásica da fluidização e de acordo com o modelo de aglomerado de bolhas (BAM) (KATO, 1969), admitindo uma porosidade de emulsão constante. A velocidade mínima de fluidização (u_{mf}), a altura do leito na velocidade mínima de fluidização (H_{mf}), o diâmetro da bolha (d_b), o crescimento da bolha e a velocidade da bolha foram calculados com correlações empíricas. O leito fluidizado foi discretizado em vários domínios ao longo da distância acima do distribuidor de gás, representado por h na Figura 4.4. Em cada um desses domínios, as fases bolha e emulsão foram modeladas como reatores de mistura perfeita. Para a rede de reações, tanto a fase gasosa quanto as etapas de reação na superfície catalítica foram consideradas. As principais equações do modelo são brevemente ilustradas pelas Equações (4.5) e (4.6), onde F e f são as frações volumétricas do gás nas fases de bolha e emulsão, respectivamente; C_i é a concentração do reagente na fase i ; D_i é o coeficiente de dispersão axial na fase i ; u é a velocidade superficial do gás; F_0 é o coeficiente de troca gasosa por unidade

de volume de bolha; F_s é a fração volumétrica do sólido na fase bolha; γ é o fator de vazão, que representa as vazões na fase emulsão; u_e é a velocidade superficial do gás na fase emulsão; e os subscritos “b” e “e” representam as fases bolha e emulsão, respectivamente.

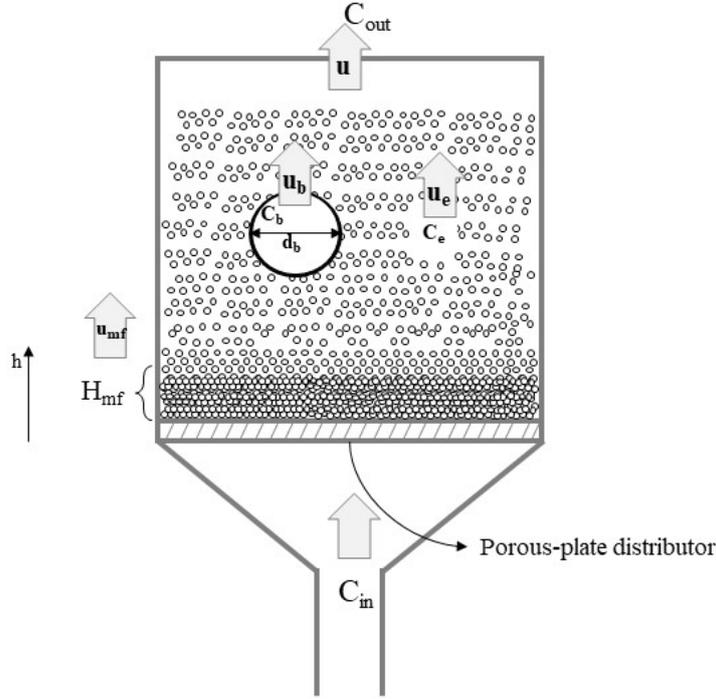


Figura 4.4: Representação de um reator de leito fluidizado (PANNEK e MLECZKO, 1996).

$$F \frac{\partial C_b}{\partial t} - F D_b \frac{\partial^2 C_b}{\partial h^2} + F u \frac{\partial C_b}{\partial h} + F_0 (C_b - C_e) + F_s \gamma = 0 \quad (4.5)$$

$$f \frac{\partial C_e}{\partial t} - f D_e \frac{\partial^2 C_e}{\partial h^2} + f u_e \frac{\partial C_e}{\partial h} + F_0 (C_b - C_e) + f_s \gamma = 0 \quad (4.6)$$

PANNEK e MLECZKO (1996) mostraram por meio de simulações que as seletividades de C2 foram afetadas por limitações de transferência de massa entre as fases e que, como esperado, as seletividades e rendimentos de C2 podem ser uma função da temperatura e velocidade do gás.

Em outro estudo, ferramentas de modelagem e simulação de fluidodinâmica computacional (CFD) foram usadas para estudar o desempenho do reator e as vias de reação (SALEHI *et al.*, 2016). Nesse caso, os autores associaram a descrição da fluidodinâmica do reator com a rede de reações catalíticas com dez etapas. As simulações foram realizadas usando a abordagem do modelo Euler-Euler (EE) com base na teoria cinética do fluxo granular. Na abordagem EE, as fases gasosa e sólida são

fluidos interpenetrantes (UGLIETTI, 2018). Para cada fase gasosa e sólida, o modelo compreende equações de conservação de momento; equações de conservação de energia, incluindo uma transferência de calor por radiação entre a parede do reator e a alimentação; e equações de conservação de massa para cada composto. Os autores mostraram que seus resultados para a seletividade de C2 e conversão de metano concordaram bem com os dados experimentais disponíveis e que as limitações de transferência de massa entre as fases afetam as etapas de reação.

4.1.2.2 Modelagem de reatores de membranas

As configurações do reator de membrana, que podem permitir a separação das correntes de alimentação de CH_4 e O_2 , atraíram muita atenção, pois o contato limitado entre O_2 e CH_4 e as baixas concentrações de oxigênio podem limitar a conversão de metano, aumentando a seletividade para etano e etileno (CRUELLAS, 2017; GODINI, 2014; HOLST, 2012; JAŠO, 2011; ONOJA, 2019). Neste caso, o projeto do reator pode compreender dois tubos concêntricos que são separados por uma membrana, conforme apresentado na Figura 4.5. Os tipos mais comuns de membranas utilizadas nos processos OCM incluem membranas porosas e densas. Em alguns casos, um catalisador é revestido na parede da membrana e a reação ocorre na superfície da membrana, conforme ilustrado na Figura 4.6.

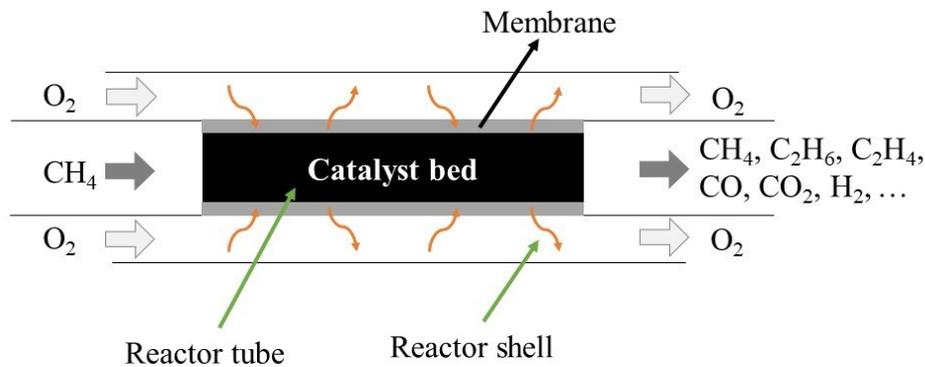


Figura 4.5: Representação de um reator de membrana (adaptado de HOLST (2012)).

HOLST (2012) propuseram um modelo pseudo-homogêneo bidimensional para descrever a reação de OCM em um reator de membrana de leito empacotado (PBMR), que usou uma membrana cerâmica genérica e um leito catalisador de La_2O_3/CaO . O modelo compreendia os balanços de massa, energia e momento em estado estacionário, conforme ilustrado pelas Equações (4.7) a (4.9), em que as condições de contorno representavam o fluxo através da membrana para o tubo e o casco do reator. A rede de reações com dez etapas, conforme desenvolvido por (STANSCH e BAERNS, 1997), foi usada para representar as taxas líquidas de reação. Nas Equações (4.7) a (4.9), C_i é a concentração do reagente i ; u_z é a velocidade

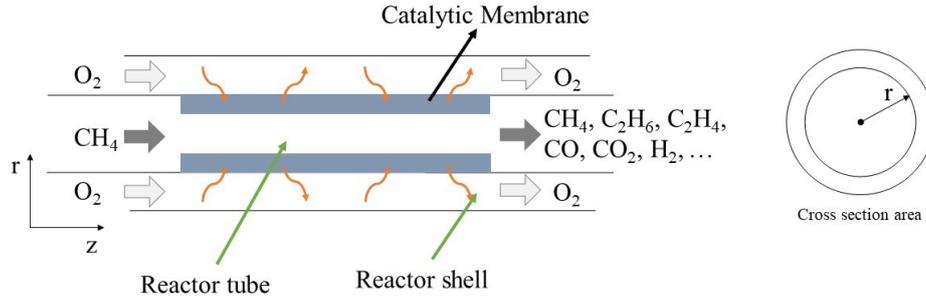


Figura 4.6: Representação de um reator de membrana catalítica (adaptado de CRUELAS (2017)).

superficial no eixo z ; D_r é o coeficiente de difusão efetivo no eixo r ; $R_{i,j}$ é a taxa de reação do componente i na reação j ; T é a temperatura; c_p é a capacidade térmica; λ_r é o coeficiente de transferência de calor na direção radial; ΔH_{R_j} é a entalpia de reação da reação j ; P é a pressão; ρ_g e ε_k são a densidade do gás e a porosidade do leito, respectivamente; Re é o número de Reynolds; e d_k é o tamanho do catalisador.

$$\frac{\partial C_i}{\partial z} = \frac{1}{u_z} \left[D_r \left(\frac{\partial^2 C_i}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C_i}{\partial r} \right) + \sum_j R_{i,j} \right] \quad (4.7)$$

$$\frac{\partial T}{\partial z} = \frac{1}{C_i c_p u_z} \left[\lambda_r \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \sum_j (-\Delta H_{R_j} R_{i,j}) \right] \quad (4.8)$$

$$\frac{\partial P}{\partial z} = -\frac{\rho_g u_z^2 (1 - \varepsilon_k)}{d_k \varepsilon_k^3} \left[\frac{150(1 - \varepsilon_k)}{Re} + 1,75 \right] \quad (4.9)$$

Foi observada uma boa concordância entre dados experimentais e simulações (para razão molar de alimentação de CH_4/O_2 de 2 a 1,1 bar e temperatura de entrada de 750°C) e os autores concluíram que reações rápidas de OCM podem causar gradientes espaciais de concentração devido à redução de oxigênio nas proximidades da membrana (HOLST, 2012).

ONOJA (2019) propuseram uma abordagem diferente, em que a espessura axial da membrana foi usada na otimização para maximizar a seletividade em C2. Um modelo bidimensional no estado estacionário acoplado ao mecanismo cinético proposto originalmente por STANSCH e BAERNS (1997) foi empregado para descrever os balanços de massa e energia no tubo, de acordo com as Equações (4.10) e (4.11). Além disso, foi considerado que nenhuma reação ocorre na própria membrana. Baseado na contribuição inerente aos balanços de massa e energia por meio do fluxo de permeação, J_i , podem ser formuladas as Equações (4.12) e (4.13), em que C_i é a concentração do reagente i ; u_{z-tubo} e $u_{z-casco}$ são as velocidades superficiais no tubo e no casco, respectivamente; D_{er} é a difusividade efetiva da mistura de gases; $R_{i,j}$ é

a taxa de reação do componente i na reação j ; T é a temperatura; c_p é a capacidade térmica; λ_{er} é a condutividade térmica radial efetiva; ΔH_{R_j} é a entalpia de reação da reação j ; d_t é o diâmetro do tubo; e Ua é o coeficiente global de transferência de calor através da membrana.

$$u_{z-tubo} \frac{\partial C_{i-tubo}}{\partial z} = D_{er} \left(\frac{\partial^2 C_{i-tubo}}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C_{i-tubo}}{\partial r} \right) + \sum_j R_{i-tubo,j} \quad (4.10)$$

$$u_{z-tubo} \left(\sum_i c_{pi} C_{i-tubo} \right) \frac{\partial T_{tubo}}{\partial z} = \left[\lambda_{er} \left(\frac{\partial^2 T_{tubo}}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T_{tubo}}{\partial r} \right) + \sum_j (-\Delta_{R_j} R_{i-tubo,j}) \right] \quad (4.11)$$

$$u_{z-casco} = \frac{\partial C_{i-casco}}{\partial z} = \frac{4}{d_i} J_i \quad (4.12)$$

$$u_{z-casco} \left(\sum_i c_{pi} C_{i-casco} \right) \frac{\partial T_{casco}}{\partial z} = \frac{4}{d_i} J_i \left[Ua \sum_i c_{pi} J_i \right] (T_{tubo} - T_{casco}) \quad (4.13)$$

Em uma primeira análise, os autores compararam um reator convencional de leito fixo (PBR) com um reator de membrana (MR) sem variação da espessura da membrana. Simulações realizadas a 1 bar e 800°C indicaram que comprimentos de leito catalítico maiores podem ser necessários em um MR para alcançar uma conversão de metano semelhante quando comparado com um PBR. No entanto, um rendimento de 11,63% e uma seletividade C2 de 47,86% foram obtidos no MR em oposição a 8,28% e 29,86%, respectivamente, obtidos com o PBR. Usando a configuração do reator de membrana de espessura variável (VTMR), seletividades C2 e rendimentos de quase 60% e 14% podem ser alcançados, respectivamente. Curiosamente, esses autores também mostraram como o VTMR poderia permitir a minimização da formação de pontos quentes, pois o aumento da espessura da membrana ao longo da direção axial poderia contribuir para o gerenciamento do fluxo de permeação de O₂ e sua taxa de consumo, resultando em um perfil de temperatura axial mais suave quando comparado para as configurações MR e PBR, conforme ilustrado na Figura 4.7. No entanto, embora esses resultados pareçam muito promissores, as simulações ainda precisam ser validadas por observações experimentais.

4.1.2.3 Modelagem de reatores de leito fixo

Conforme apresentado na Seção 4.1.2, o PBR tem sido um dos tipos de reator OCM mais investigados e suas abordagens de modelagem podem ser classificadas de acordo com os fenômenos por escala do reator e do catalisador.

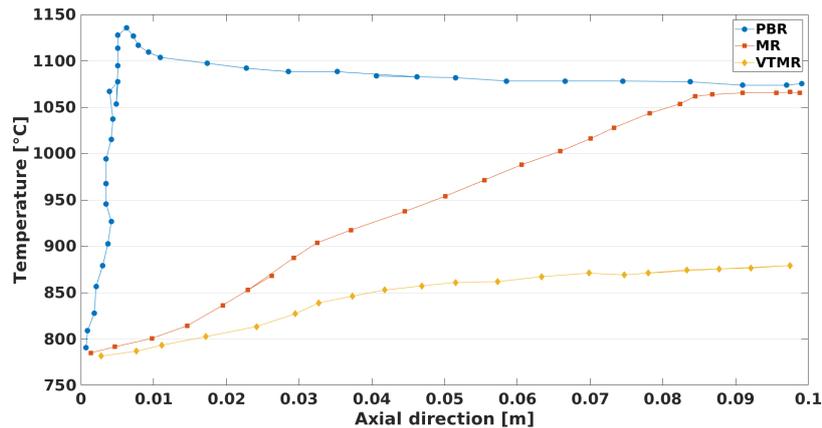


Figura 4.7: Perfis de temperatura simulados para PBR, MR e VTMR em regime adiabático (adaptado de ONOJA (2019)).

Uma classificação útil de modelos para o projeto de reatores catalíticos de leito fixo, distingue os modelos de reatores entre os fenômenos na escala do reator e do pellet. Os termos **unidimensional versus bidimensional** geralmente se refere à presença de perfis significativos de temperatura radial. Para os casos com efeito de calor pronunciado, são necessários modelos bidimensionais para direcionar o projeto e evitar o descontrole de temperatura. Condutividade térmica efetiva e coeficientes de difusão são usados para descrever a dispersão radial de calor e massa, e um parâmetro adicional é responsável pela resistência extra à transferência de calor na parede do reator (FROMENT *et al.*, 2011). Os termos **pseudo-homogêneo versus heterogêneo** estão relacionados à ocorrência de perfis pronunciados de concentração e/ou temperatura dentro ou ao redor dos pellets de catalisador. Os modelos pseudo-homogêneos são mais simplificados e, por isso, mais fáceis de resolver. Entretanto, existem limitações para o uso desses modelos; por exemplo, quando as resistências ao transporte de calor e massa dentro e fora do catalisador não podem ser negligenciadas, o modelo deve ser heterogêneo (FROMENT *et al.*, 2011).

Estudos pioneiros sobre a modelagem do processo OCM usando reatores de leito fixo consideraram um modelo isotérmico e heterogêneo em estado estacionário, onde os balanços de massa descreveram a fase gasosa externa e a fase gasosa contida nos poros do catalisador (COUWENBERG *et al.*, 1996b). Os autores mostraram a importância de considerar as limitações de transporte de massa para a descrição adequada dos eventos da reação, mesmo quando nenhum gradiente de concentração significativo estava presente para compostos estáveis, como reagentes principais e produtos. Devido à alta reatividade dos radicais intermediários, pode-se esperar o aparecimento de gradientes de concentração significativos de espécies radicalares, de modo que a negligência de gradientes pode resultar em previsões errôneas de seletividade de C2 (COUWENBERG *et al.*, 1996b; OBRADOVIĆ *et al.*, 2016). No

entanto, gradientes de temperatura e quedas de pressão foram desconsiderados.

O modelo proposto por COUWENBERG *et al.* (1996a,b), brevemente ilustrado pelas Equações (4.14) e (4.15), onde ε_b , F_v , A_s , D_i , $D_{e,i}$ e ε_c representam a porosidade do leito, taxa de fluxo volumétrico, área da seção transversal do reator, coeficiente de difusão molecular, coeficiente de difusão interna efetiva e porosidade do catalisador, respectivamente, representou um grande avanço em relação a modelos anteriores. Pela primeira vez, gradientes de concentração de espécies moleculares e radicais entre a partícula interna do catalisador e a fase gasosa do reator foram explicitamente considerados em um modelo, que acoplava simultaneamente as distintas redes de reações que ocorrem na fase gasosa, $R_{i,g}$, e superfície catalítica, $R_{i,c}$. Neste modelo, a rede de reações em fase gasosa foi considerada seguindo o mecanismo envolvendo as 39 etapas da reação, conforme descrito na Seção 4.1.1.2, enquanto a rede de reações na superfície do catalisador foi descrita usando 10 etapas, para as quais os parâmetros cinéticos foram estimados com dados experimentais disponíveis ou calculados a partir de relações físico-químicas (COUWENBERG *et al.*, 1996a).

$$\frac{F_v}{\varepsilon_b A_s} \frac{\partial C_{i,g}}{\partial z} = \frac{D_r}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r \frac{\partial C_{i,g}}{\partial r} \right] + R_{i,g} \quad (4.14)$$

$$-\frac{D_{e,i}}{\xi^2} \frac{\partial}{\partial \xi} \left[\xi^2 \frac{\partial C_{i,c}}{\partial \xi} \right] = R_{i,c} + \varepsilon_c R_{i,g} \quad (4.15)$$

No entanto, embora essa abordagem permitisse uma boa descrição das observações experimentais dentro da faixa de condições usadas na estimação de parâmetros (que envolvia pressões entre 1,1 e 1,5 atm), o desempenho catalítico previsto não foi capaz de descrever os níveis de conversão em condições de pressão mais altas, conforme ilustrado na Figura 4.8. Conforme mencionado anteriormente, a descrição da rede de reações na superfície do catalisador foi posteriormente estendida de 10 para 14 (SUN, 2008) e posteriormente para 26 etapas elementares (KECHAGIOPOULOS *et al.*, 2014).

Outras melhorias no modelo incluíram a consideração explícita dos efeitos da temperatura, pressão e composição do gás nos coeficientes moleculares e efetivo de difusão interna mencionados anteriormente, D_i e $D_{e,i}$, conforme ilustrado pelas Equações (4.16) e (4.17) (KECHAGIOPOULOS *et al.*, 2014), onde $D_{i,j}$ é o coeficiente de difusão molecular do componente i em j ; M_i e M_j são os pesos moleculares dos compostos i e j ; $\sum v_i$ representa a soma dos volumes de difusão atômica para os átomos da molécula i ; x_i é a fração molar do componente i ; N_{mol} e N_{rad} são o número total de moléculas e radicais, respectivamente, e τ_c é a tortuosidade do pellet de catalisador.

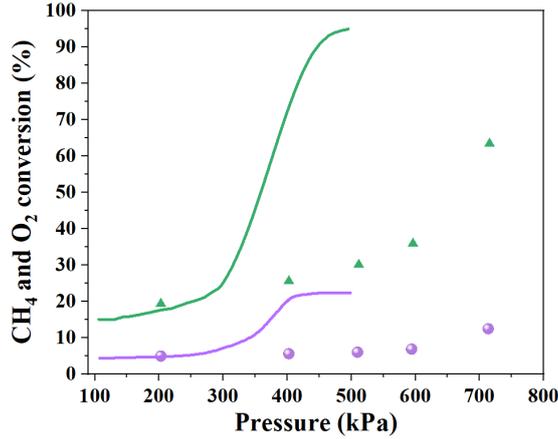


Figura 4.8: Conversão experimental de CH_4 e O_2 com as previsões do modelo (COUWENBERG *et al.*, 1996a). As condições de reação foram 712°C , razão molar $CH_4/O_2 = 4$ e tempo espacial igual a $1\text{kg}\cdot\text{s}\cdot\text{mol}^{-1}$, usando catalisador $Sn/Li/MgO$.

$$D_{i,j} = 3,16 \times 10^{-8} \frac{T^{1,75}}{P_{tot} \left[(\sum v_i)^{1/3} + (\sum v_j)^{1/3} \right]} \left[\frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_j} \right]^{1/2} \quad (4.16)$$

$$D_{e,i} = \frac{\varepsilon_c}{\tau_c} \left[(1 - x_i) \left[\sum_{j=1(j \neq i)}^{N_{mol} + N_{rad}} \frac{x_j}{D_{i,j}} \right]^{-1} \right] \quad (4.17)$$

É interessante notar que esta abordagem de modelagem, inicialmente construída a partir de observações experimentais usando catalisadores Li/MgO e Li/MgO dopado com Sn (COUWENBERG *et al.*, 1996b), também foi capaz de explicar os dados experimentais obtidos com Sr/La_2O_3 (ALEXIADIS *et al.*, 2014), $La - Sr/CaO$ e catalisadores $Na - Mn - W/SiO_2$ (ALEXIADIS *et al.*, 2016). No entanto, as condições de pressão investigadas limitaram-se a valores abaixo de 1,9 atm.

Outras abordagens de modelagem também foram relatadas. Por exemplo, VALADKHANI (2013) consideraram um modelo transiente pseudo-homogêneo unidimensional com mistura axial para descrever os balanços de massa e energia, em que a rede de reações envolvia até 10 passos, semelhantes aos propostos por STANSCH e BAERNS (1997), e as equações de taxa de reação foram descritas por relações de lei de potência. No entanto, embora tenha sido relatada uma boa concordância entre as simulações do modelo e os desempenhos catalíticos experimentais obtidos sobre um catalisador $Na - Mn - W/SiO_2$, as condições de pressão também foram limitadas a valores abaixo de 2 atm. Em outro estudo MANUNDAWEE (2017), um modelo pseudo-homogêneo bidimensional em estado estacionário com mistura axial foi usado para descrever os balanços de massa e energia. Utilizando a mesma rede de reações, os autores também conseguiram validar seu modelo com observações experimentais, embora essa validação tenha sido limitada às condições de pressão

atmosférica.

Outros desenvolvimentos do OCM PBR exploraram experimentalmente a viabilidade da operação em condições autotérmicas, usando a alimentação como refrigerante (SARSANI *et al.*, 2017b). O comportamento de ignição-extinção em reatores OCM tem atraído bastante interesse na comunidade científica, pois abre caminhos para um melhor aproveitamento de calor dos reatores OCM e uma melhor produtividade. A existência de comportamento de histerese para o reator OCM foi confirmada pela primeira vez por ANNAPRAGADA e GULARI (1990). Outros estudos experimentais nos quais foram observados multiplicidade de estados estacionários e histerese incluem o trabalho de ASEEM *et al.* (2017); LEE *et al.* (2013); NOON *et al.* (2013); WANG *et al.* (2009).

Recentemente, SARSANI *et al.* (2017b) relataram a utilização dos efeitos térmicos e comportamento de bifurcação para operar o reator OCM de forma autotérmica. Eles usaram a análise de bifurcação em modelos cinéticos e de reatores simplificados para explicar o comportamento de ignição-extinção observado experimentalmente para diferentes catalisadores e geometrias de reatores (VANDEWALLE *et al.*, 2019a). BALAKOTAIAH e WEST (2014) apresentaram o impacto de várias condições de projeto e operação sobre o rendimento e a seletividade de reatores de oxidação parcial, tanto em escalas laboratorial e industrial. Os autores forneceram um conjunto de critérios simples que permitem prever o comportamento de ignição-extinção (VANDEWALLE *et al.*, 2019a).

Uma análise de bifurcação detalhada da reação de OCM em fase gasosa foi apresentada recentemente por SUN *et al.* (2018). Nesse trabalho, os autores utilizaram uma rede de reações simplificada com cinética global em três modelos pseudo-homogêneos de reatores ideais adiabáticos: um reator de fluxo pistonado (PFR), um reator contínuo de mistura perfeita (CSTR) e um reator de mistura térmica (LTR)¹.

Recentemente, o mesmo estudo foi realizado por VANDEWALLE *et al.* (2019c), mas usando um modelo cinético mais detalhado. Alguns resultados deste último artigo são apresentados na Figura 4.9². Nenhuma histerese foi observada no PFR adiabático, porque não há mistura na direção do fluxo e, portanto, é necessária alta temperatura de entrada e tempo de residência para atingir o regime operacional do OCM. Os autores descobriram que o rendimento de produtos intermediários como etileno ou acetileno em um CSTR é muito menor do que em um PFR, mas que o regime operacional viável da reação é muito maior devido ao comportamento da

¹O reator de mistura térmica, ou *lumped thermal reactor* (LTR), representa o caso ideal entre os dois reatores PFR e CSTR. Ou seja, sem mistura perfeita para as espécies ($Pe_m \rightarrow \infty$), porém com mistura perfeita de energia ($Pe_h \rightarrow 0$) (GU e BALAKOTAIAH, 2016)

²Reprinted from Catalyst ignition and extinction: A microkinetics-based bifurcation study of adiabatic reactors for oxidative coupling of methane, 199, Laurien A. Vandewalle, Istvan Lengyel, David H. West, Kevin M. Van Geem, Guy B. Marin, 635-651, 2019, with permission from Elsevier. License number 5693080420369

histerese. Além disso, o reator LTR pode expandir a região de multiplicidade de estado estacionário para temperaturas mais baixas de extinção, além de levar a uma maior seletividade ao etileno e acetileno.

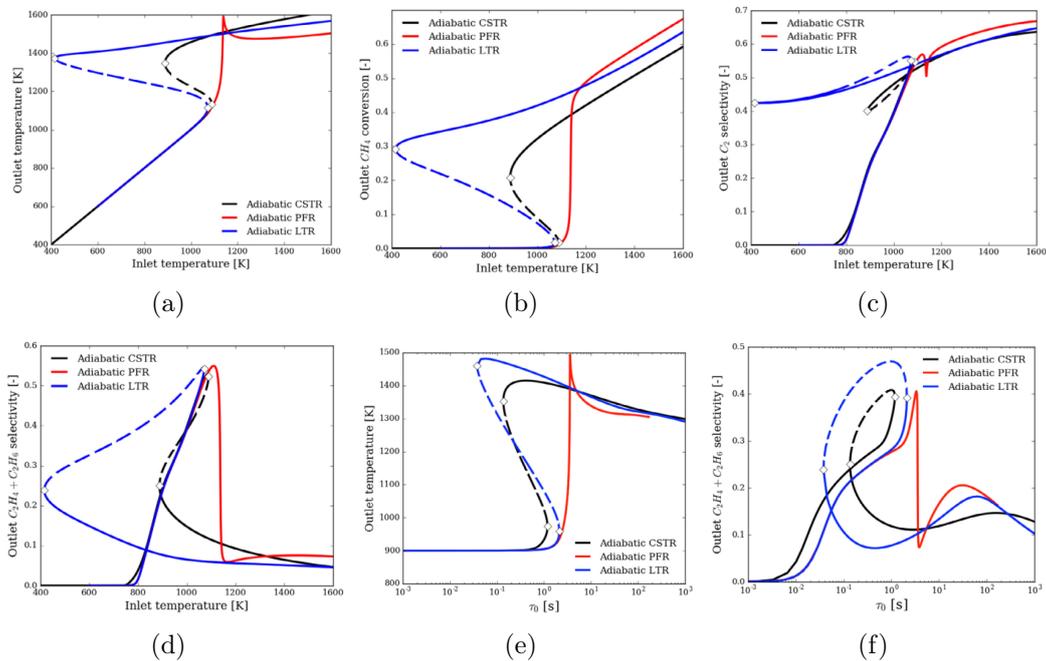


Figura 4.9: Análise de bifurcação de reatores de OCM do tipo PFR, CSTR e LTR adiabáticos sem catalisador. (a) Temperatura de saída, (b) conversão de metano, (c) seletividade em C_2^+ e (d) seletividade em $C_2H_4 + C_2H_6$ como função da temperatura de entrada ($P = 1 \text{ bar}$, $CH_4/O_2 = 4$, $V/F_{CH_4,O} = 0,25 \text{ s}$). (e) Temperatura de saída e (f) seletividade em $C_2H_4 + C_2H_6$ como função do tempo de residência ($P = 1 \text{ bar}$, $CH_4/O_2 = 4$, $T_{ent} = 900 \text{ K}$). Usando a rede de reações com 57 espécies do trabalho de LENGYEL e WEST (2018). Gráficos retirados do artigo *Catalyst ignition and extinction: A microkinetics-based bifurcation study of adiabatic reactors for oxidative coupling of methane*, 199, Laurien A. Vandewalle, Istvan Lengyel, David H. West, Kevin M. Van Geem, Guy B. Marin, 635-651, 2019, com a permissão da Elsevier, License number 5693080420369.

Concluiu-se que o modelo do reator LTR é o reator ideal para OCM sem catalisador e que o melhor ponto de operação para obter alto rendimento de etileno é no ramo próximo ao ponto de extinção, tanto ao usar a temperatura de entrada quanto o tempo de residência como variável de bifurcação (VANDEWALLE *et al.*, 2019c). Os mesmos autores também descobriram que, para OCM catalítico em comparação com OCM sem catalisador, a faixa para operação autotérmica é muito mais ampla, sendo portanto mais fácil encontrar condições operacionais viáveis. Embora os resultados apontem para a utilização de um reator LTR para otimizar o processo OCM, a realização prática de um reator desse tipo requer um comportamento oposto à dispersão de calor e massa, o que na maioria dos reatores existentes não é possível de ser feito. Uma possibilidade seria utilizar um catalisador de alta condutividade

ou material de suporte para obter a mistura térmica perfeita, enquanto preserva a mistura mássica limitada de espécies (VANDEWALLE *et al.*, 2019a).

Com base nesses trabalhos fica evidenciada a importância de caracterizar o comportamento dinâmico de um reator industrial visando a otimizar a sua produção. No caso no reator de OCM, esse ponto é necessário para viabilizar sua operação comercial.

4.1.2.4 Abordagem envolvendo fluidodinâmica computacional (CFD)

Projetar e controlar um reator catalítico requer uma compreensão de seu comportamento qualitativo, o que geralmente se traduz na necessidade de um modelo matemático adequado para o reator. Os modelos matemáticos mais detalhados consideram explicitamente todos os processos de transporte e reação. Os reagentes na fase gasosa precisam atingir os sítios ativos no catalisador, o que envolve vários processos de transporte físico. Uma vez que todas essas etapas ocorrem a uma taxa finita, podem surgir gradientes de concentração, tanto na fase gasosa próxima à superfície do catalisador quanto dentro do catalisador (VANDEWALLE *et al.*, 2019a).

As limitações de transporte interno são atribuídas a gradientes de concentração e de temperatura no catalisador, significando que os sítios ativos estão trabalhando em condições diferentes, o que pode exercer uma forte influência nas taxas de reação observadas. Isso é especialmente importante durante o acoplamento oxidativo do metano, pois as espécies químicas também reagem na fase gasosa. O transporte de massa tridimensional na fase gasosa e as reações químicas são, portanto, adicionadas à difusão das espécies e à reação no interior do catalisador (VANDEWALLE *et al.*, 2019a).

Além disso, a distribuição de temperatura no reator depende da interação entre a liberação de calor devida a reações químicas (em ambas as fases), transporte de calor através do catalisador, convecção de calor na fase gasosa, condução térmica efetiva, ocorrência de transporte de calor por radiação e o modo de troca e resfriamento externos. Uma descrição tão detalhada de um reator catalítico só é possível usando uma abordagem de fluidodinâmica computacional (CFD). De fato, o melhor entendimento dos fenômenos envolvidos em reatores químicos tem sido objeto de estudo de vários pesquisadores. No entanto, a simulação em CFD de reatores catalíticos ainda constitui um campo de pesquisa emergente, com apenas uma quantidade limitada de estudos disponíveis na literatura (DEUTSCHMANN *et al.*, 2014; MAESTRI e CUOCI, 2013a,b; MAFFEI *et al.*, 2016; RAJA *et al.*, 2000; SCHLICHTING e GERSTEN, 2017).

Para a simulação de reatores catalíticos monolíticos, o grupo de DEUTSCHMANN *et al.* (2014) desenvolveu o código de computador *DETCHEMMONOLITH* (DEUTSCHMANN *et al.*, 2014). O código combina uma simulação dinâmica tridi-

mensional de um monólito catalítico com um modelo 2D do campo de fluxo de canal único com base na aproximação da camada limite (RAJA *et al.*, 2000; SCHLICHTING e GERSTEN, 2017). O simulador utiliza modelos detalhados para as reações químicas em ambas as fases e contém um modelo para a descrição da difusão nos poros. Para reatores de leito fixo, o entendimento da fluidodinâmica computacional e seu impacto na conversão e seletividade é mais desafiador.

Várias tentativas foram feitas para estudar o efeito do arranjo local de pellets de catalisador e o campo de fluxo correspondente sobre a transferência de massa e calor. MAFFEI *et al.* (2016) propuseram uma abordagem multi-região para realizar simulações de CFD de reatores de leito fixo com uma descrição de micro-cinética na superfície do catalisador, levando em consideração o transporte entre as fases. Este trabalho é uma extensão do código *catalyticFOAM* (MAESTRI e CUOCI, 2013a,b), desenvolvido anteriormente, no qual o transporte interno é negligenciado (VANDEWALLE *et al.*, 2019a).

Para contabilizar os efeitos da complexa geometria dos pellets de catalisador durante simulações de reatores industriais de reforma do vapor de metano, ALBERTON *et al.* (2009) propuseram uma metodologia híbrida, a qual utiliza a modelagem convencional acoplada a metamodelos empíricos gerados por simulações em CFD, evitando a necessidade de resolver simultaneamente as equações de equilíbrio do pellet e do reator. Os resultados obtidos mostraram que os fatores de efetividade das reações analisadas são proporcionais à razão área/volume do pellet de catalisador, o que caracteriza a reforma do vapor de metano como um processo controlado por difusão (ALBERTON *et al.*, 2009).

Com relação ao reator OCM, poucos estudos estão disponíveis atualmente. SEYEDNEJADIAN *et al.* (2011) usou um código de CFD para investigar o comportamento de um único pellet de catalisador usado para promover o acoplamento oxidativo do metano em um catalisador de titânio. O termo de reação foi implementado em uma sub-rotina externa (UDF) e acoplado ao código CFD. Os autores compararam os resultados obtidos com os dados experimentais disponíveis e concluíram que a temperatura era o parâmetro mais sensível na rede de reações OCM analisada e mostraram que não eram esperados gradientes de temperatura significativos dentro de um único pellet (MAGHREBI *et al.*, 2013; SEYEDNEJADIAN *et al.*, 2011). É importante notar que as interações entre a fase gasosa e a fase sólida não foram consideradas. SALEHI *et al.* (2016) investigou o efeito das condições de operação no desempenho de reatores de leito fluidizado OCM e observou que a seletividade máxima para C_2 poderia ser alcançada em temperaturas em torno de $800^{\circ}C$, sendo menor em pressões por volta de 3 bar .

VANDEWALLE *et al.* (2021b) desenvolveram um código baseado na representação Euler-Euler, Catalytic Chemistry FOAM (*catchyFOAM*), para simular reatores

de leito fluidizado gás-sólido usando modelos de micro-cinética para a fase gasosa e catalisador heterogêneo. Inicialmente, o código foi validado e comparado com simulações pseudo-homogêneas de um PFR. Em seguida, o modelo foi testado em um reator de vórtice gás-sólido (GSVR) para o acoplamento oxidativo de metano, com e sem resistência a transferência de massa nos pellets e em condições isotérmicas e adiabáticas. Estas simulações mostram que o `catchyFOAM` é uma boa ferramenta para projetar novos reatores de leito fluidizado e otimizar as condições de processos envolvendo reações catalíticas, como o OCM (VANDEWALLE *et al.*, 2019b, 2021a,b). Apesar disso, os modos de mistura muito intensos em reatores de leito fluidizado tratam as partículas como isoladas, não contabilizando as interações entre os pellets de catalisador.

4.1.3 Design e escalonamento do reator OCM

O processo de OCM sofre com problemas de seletividade e de conversão típicos de muitos processos de oxidação, devido à oxidação dos produtos C_2 em reações secundárias, ou seja, altas conversões de metano correspondem a baixas seletividades de C_2 e a uma grande geração de produtos indesejados como CO_x . Esse equilíbrio entre conversão e seletividade em C_2 é a principal razão pela qual a OCM atualmente é incapaz de atingir os rendimentos em C_2 superiores 35%, necessários para tornar o processo rentável (DA ROS *et al.*, 2021; JAŠO *et al.*, 2010; KARAKAYA e KEE, 2016; KONDRATENKO e SEEBURG, 2017).

Atualmente, acredita-se que conversões mais baixas (20%) sejam economicamente viáveis, desde que a seletividade em C_2 seja superior a 80% (VANDEWALLE *et al.*, 2019c). Por isso, muito autores têm pesquisado diferentes tipos de catalisadores capazes de aumentar o rendimento em C_2 (HINSON e LUNSFORD, 1991; ITO *et al.*, 1985; LEE, 1989; LUNSFORD, 1990, 2000; OTSUKA e HATANO, 1988; OTSUKA *et al.*, 1986; VOSKRESENSKAYA e ROGULEVA, 1995; WOLF, 1992). Um diagrama de conversão versus seletividade em C_2 é apresentado na Figura 4.10³, na qual é possível ver a barreira de rendimento de C_2 superior a 30%. No entanto, a escolha do catalisador não é o único fator que afeta o desempenho do processo OCM. O *design* do reator é igualmente importante, pois a interação do catalisador com a fase gás afeta fortemente o rendimento da reação (VANDEWALLE *et al.*, 2019a).

Outro detalhe muito importante, apontado por VANDEWALLE *et al.* (2019a), é a forte exotermicidade do processo. O *design* do reator é crucial para lidar com esse aspecto do OCM. Ao selecionar um conceito de reator que inclua a reciclagem

³Reprinted from The role of mass and heat transfer in the design of novel reactors for oxidative coupling of methane, 198, Laurien A. Vandewalle, Ruben Van de Vijver, Kevin M. Van Geem, Guy B. Marin, 268-289, 2019, with permission from Elsevier. License number 5693090583550

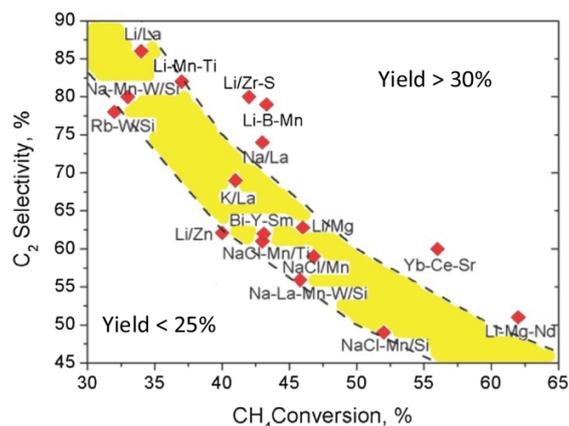


Figura 4.10: Diagrama de conversão de CH_4 versus seletividade em C_2 do OCM com diferentes catalisadores. Figura adaptada do NATIONAL ACADEMIES OF SCIENCES MEDICINE AND ENGINEERING (2016) com dados de ZAVYALOVA *et al.* (2011) e retiradas do artigo *The role of mass and heat transfer in the design of novel reactors for oxidative coupling of methane*, 198, Laurien A. Vandewalle, Ruben Van de Vijver, Kevin M. Van Geem, Guy B. Marin, 268-289, 2019, com a permissão da Elsevier, License number 5693090583550.

(interna) dos reagentes, rendimentos mais altos podem ser obtidos em comparação com processos de passagem única. A alta exotermicidade e o grande aumento da temperatura adiabática associado ao OCM resultam em efeitos térmicos que podem ser explorados para obter um melhor desempenho do reator (LIU *et al.*, 2022). Os efeitos térmicos resultam na existência de vários estados estacionários, os quais dependem da forma como o reator é inicializado (VANDEWALLE *et al.*, 2019c).

Como já comentado anteriormente, a configuração mais aplicada para OCM é do tipo reator de leito fixo, no qual o catalisador está presente na forma de pellets sólidos. Em unidades em escala de bancada, é possível operar o reator em condições isotérmicas. Por outro lado, em unidades de escala industrial são esperados grandes gradientes de temperatura devido às reações muito exotérmicas e à pequena área de superfície disponível para troca de calor e resfriamento (VANDEWALLE *et al.*, 2019a).

Atualmente, a única planta piloto de OCM existente foi projetada e demonstrada pela *Siluria Technologies* para atingir uma capacidade de produção de uma tonelada por dia de etileno. Os autores empregaram um reator adiabático de leito fixo e um catalisador de nanofios no formato de pellets (ver Figura 4.11(a)). Acredita-se que esse catalisador é capaz de promover a reação do OCM em temperaturas de 400 a 500°C e pressões de 0,5 a 1,0 MPa. Mais de 20 testes de demonstração foram projetados e conduzidos com sucesso em diferentes temperaturas, pressões, taxas de alimentação e composições de gás de alimentação (LIU *et al.*, 2022; SILURIA, 2022). Na Figura 4.11(c) apresentam-se imagens da planta piloto da Siluria.

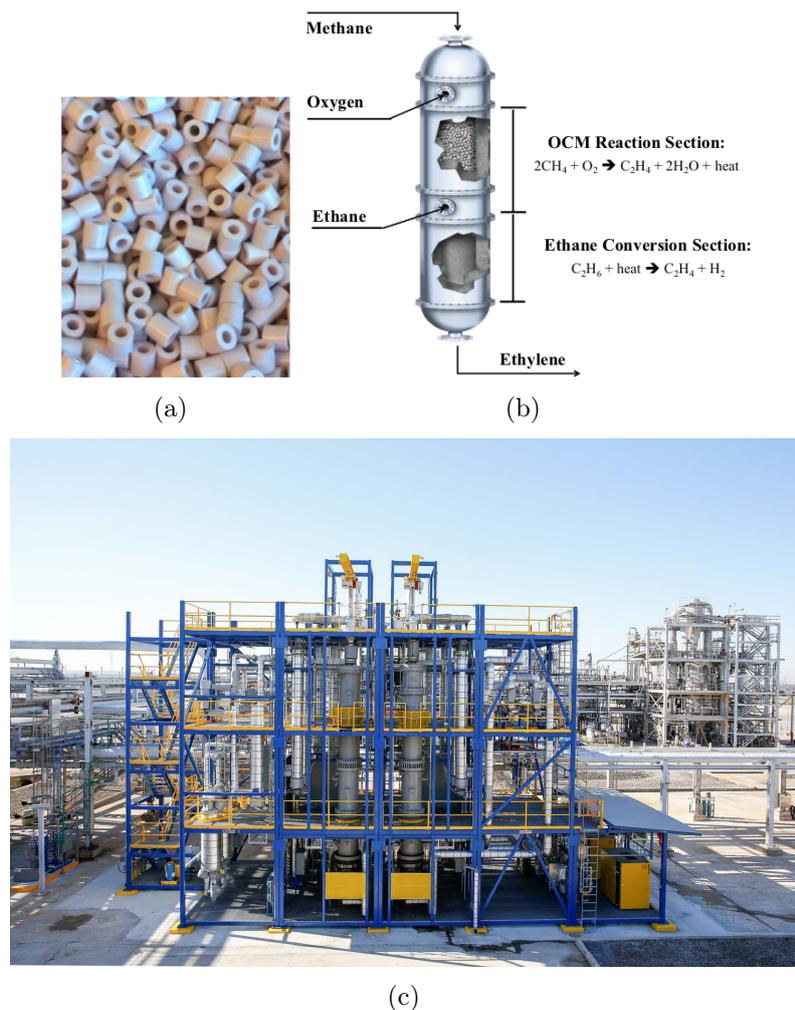


Figura 4.11: Imagens da (a) do catalisador, (b) do reator e da (c) planta piloto, da Siluria (SILURIA, 2022).

Na tentativa de melhorar o rendimento a etileno, a proposta de reator usada na planta piloto da Siluria consiste em duas seções tubulares preenchidas com pellets de catalisador, onde ocorre o acoplamento oxidativo do metano, seguido de uma segunda seção tubular sem catalisador onde ocorre o craqueamento do etano. Nessa configuração, o calor gerado na reação de OCM pode ser utilizado para no craqueamento do etano, aumentando assim o rendimento da reação (ALKATHIRI *et al.*, 2022; LIU *et al.*, 2022).

De acordo com a PATENT US2016/0272557A1 (2016), o processo OCM consiste de três principais unidades (ver Figura 4.12): reação de OCM, purificação para separação do CO_2 e demetanizadora para reciclo de metano.

4.1.4 Considerações finais

Nesta seção, foram abordados os aspectos cruciais relacionados ao processo de acoplamento oxidativo do metano, com especial atenção às suas particularidades e

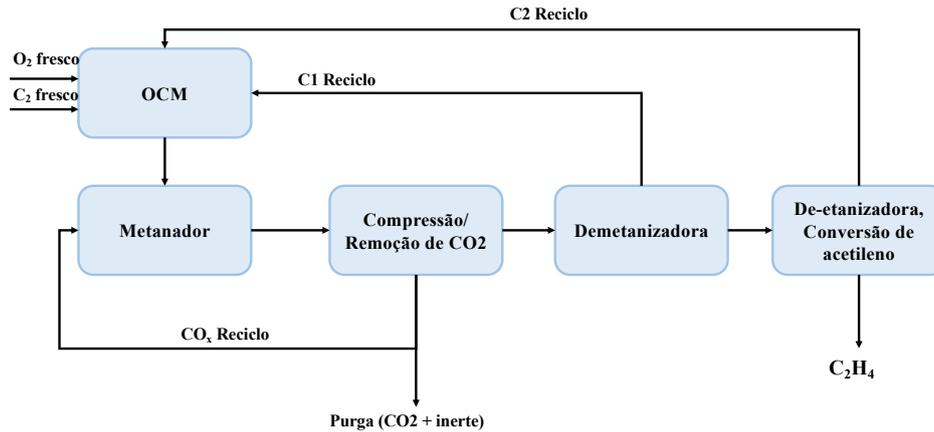


Figura 4.12: Fluxograma de blocos do processo de acoplamento oxidativo do metano (PATENT US2016/0272557A1, 2016).

desafios, especialmente no contexto dos reatores empregados. É importante ressaltar que, no estudo de caso específico do reator de OCM, há uma escassez de pesquisas dedicadas ao dimensionamento do reator. Isso se deve ao fato de que o processo ainda está em estágio de desenvolvimento, e os inúmeros problemas previamente mencionados impedem sua aplicação industrial direta.

Um dos problemas cruciais que precisa ser resolvido é o do escalonamento do reator. Este desafio consiste em adaptar o processo das etapas laboratoriais para uma escala industrial viável. No entanto, devido às complexidades inerentes ao processo e aos obstáculos encontrados durante o desenvolvimento, encontrar soluções para esse problema de escalonamento tem se mostrado particularmente difícil.

É relevante observar que o uso de regras de similaridade não é aplicável neste cenário, uma vez que os números adimensionais não consideram o formato e a disposição do catalisador. Ademais, o design do reator e as condições operacionais podem variar consideravelmente, exercendo impactos diversos sobre o processo. Nesse contexto, torna-se essencial recorrer a ferramentas avançadas de modelagem e simulação. Tais ferramentas desempenham um papel crucial ao extrapolar as compreensões obtidas em escala de bancada para escalas piloto e industrial. Elas também são fundamentais no desenvolvimento do design e na otimização de processos que tornam viável a aplicação prática deste método. Dessa forma, nas próximas seções, serão apresentados os modelos matemáticos que foram desenvolvidos. Estes modelos visam compreender os efeitos de transferência de calor e massa em ambas as fases do reator, bem como encontrar o estado estacionário que possibilita a operação eficaz deste reator.

4.2 Modelagem matemática

Serão apresentados nessa Seção os modelos matemáticos desenvolvidos para entender os efeitos de transferência de calor e massa em ambas as fases do reator, bem como encontrar o estado estacionário que viabilize a operação do reator.

4.2.1 Fluidodinâmica computacional

Como já comentado anteriormente na Seção 4.1.2.4, os modelos CFD desenvolvidos até agora para descrever os reatores OCM não consideraram as complexas trocas de calor e massa que ocorrem dentro dos típicos reatores OCM. Por esta razão, o presente trabalho investigou os efeitos da transferência de calor e massa no interior dos pellets do catalisador e entre a partícula do catalisador e a fase gasosa em condições que caracterizam o acoplamento oxidativo do metano realizado em reatores de leito fixo.

Para isso, foram realizados dois tipos de simulações CFD. Primeiramente, o modelo CFD foi implementado e validado para um único pellet com mecanismos de reação simples, que facilitam a avaliação crítica dos resultados numéricos obtidos. Em seguida, simulações de CFD foram realizadas para a rede de reação OCM realizada para vários arranjos de pellets e condições de alimentação. Para um melhor entendimento das técnicas utilizadas, o Apêndice B apresenta de forma resumida os conceitos fundamentais da modelagem de fluidodinâmica computacional.

O modelo CFD foi desenvolvido e implementado usando o software ANSYS (ANSYS, 2020). Ambas as fases foram consideradas na modelagem. Após a discretização, a fase gasosa e o pellet de catalisador foram resolvidos sequencialmente para cada ponto, considerando várias geometrias e mecanismos de reação detalhados nas fases heterogênea e homogênea. As equações governantes são resumidas nas seções a seguir.

4.2.1.1 Equações governantes

Modelo cinético

O mecanismo de reação OCM e suas respectivas expressões de taxa cinética usadas neste modelo são baseadas em um modelo mecanístico adaptado de STANSCH e BAERNS (1997). Um resumo e respectivos parâmetros do modelo são apresentados em Tabela 4.2, enquanto a equação geral da taxa cinética pode ser escrita pela Equação (4.18).

$$r_j = k_{0j} \cdot e^{-E_{a_j}/RT} \cdot T^\alpha \cdot C_i^{m_j} \cdot C_l^{n_j} \quad (4.18)$$

O mecanismo proposto considera a conversão do metano em etano na presença

Tabela 4.2: Etapas do modelo cinético e constantes cinéticas utilizados no modelo (Adaptado de STANSCH e BAERNS (1997)). $k_{0j} = \left[\frac{1}{s} \left(\frac{m^3}{kmolK} \right)^{m_j+n_j} \right]; E_{a_j} = \left[\frac{J}{kmol} \right]; \Delta H_j = \left[\frac{kJ}{mol} \right]$

Nº	Reaction	k_{0j}	E_{a_j}	α	m_j	n_j	ΔH_j
1	$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$	6.35	$4.80 \cdot 10^7$	1.00	0.24	0.76	-802
2	$2CH_4 + 0,5O_2 \rightarrow C_2H_6 + H_2O$	$3.80 \cdot 10^{03}$	$1.32 \cdot 10^8$	1.40	1.00	0.40	-176
3	$CH_4 + O_2 \rightarrow CO + H_2O + H_2$	$7.31 \cdot 10^{01}$	$6.80 \cdot 10^7$	1.42	0.57	0.85	-277
4	$CO + 0,5O_2 \rightarrow CO_2$	$4.99 \cdot 10^{04}$	$1.04 \cdot 10^8$	1.55	1.00	0.55	-283
5	$C_2H_6 + 0,5O_2 \rightarrow C_2H_4 + H_2O$	$9.69 \cdot 10^{06}$	$1.57 \cdot 10^8$	1.32	0.95	0.37	-210
6	$C_2H_4 + 2O_2 \rightarrow 2CO + 2H_2O$	$1.10 \cdot 10^{09}$	$1.66 \cdot 10^8$	1.96	1.00	0.96	-652
7*	$C_2H_6 + 2O_2 \rightarrow C_2H_4 + H_2$	$9.97 \cdot 10^{07}$	$2.22 \cdot 10^8$	1.00	1.00	—	31
8	$C_2H_4 + 2H_2O \rightarrow 2CO + 4H_2$	$2.25 \cdot 10^{10}$	$3.00 \cdot 10^8$	0.97	0.97	0.00	315
9	$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$	$5.01 \cdot 10^{06}$	$1.73 \cdot 10^8$	2.00	1.00	1.00	-41
10	$CO_2 + H_2 \rightarrow CO + H_2O$	$6.86 \cdot 10^{08}$	$2.20 \cdot 10^8$	2.00	1.00	1.00	41
11*	$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$	$2.12 \cdot 10^{11}$	$2.03 \cdot 10^8$	—	0.20	1.30	-802
12*	$2CH_4 + O_2 \rightarrow C_2H_4 + 2H_2O$	$2.30 \cdot 10^{04}$	$1.82 \cdot 10^3$	2.00	1.00	1.00	-387

* Gas phase reactions.

de oxigênio e um catalisador heterogêneo mantido a alta temperatura (reação 2, Tabela 4.2). O metano também pode ser convertido em etileno através do acoplamento oxidativo (reação 12, Tabela 4.2). O etano pode ser desidrogenado a etileno por oxidação catalítica heterogênea ou fase gasosa térmica (reações 5 e 7, Tabela 4.2). As reações de oxidação parcial e completa do metano são as principais vias competitivas, levando a CO e CO_2 (reações 1,3 e 11, Tabela 4.2). As reações consecutivas representam a conversão de CO para CO_2 (reação 4, Tabela 4.2) e a oxidação do etileno para CO (reação 6, Tabela 4.2). Além disso, a reação de deslocamento de água-gás (em ambas as direções, reações 9 e 10, Tabela 4.2) e a reforma a vapor de etileno (reação 8, Tabela 4.2) também são consideradas vias importantes nas condições de reação do OCM (STANSCH e BAERNS, 1997).

Fase sólida

Supõe-se aqui que o pellet de catalisador tenha a forma cilíndrica com diâmetro de 1 cm e altura de 1 cm, de acordo com os catalisadores reais usados para realizar a reação OCM em planta piloto (SILURIA, 2022). O pellet de catalisador é considerado como poroso, de modo que ele é constituído por duas regiões distintas: um espaço vazio ocupado pelo fluido gasoso e a região sólida ocupada pelo material sólido. O balanço de energia e massa no pellet catalítico pode então ser escrito como mostrado nas Equações (4.19) e (4.20)

$$D_i^p \nabla^2 C_i^p + \sum_{i=1}^{NR} \nu_{ij} r_j^p + K_{ci} A_p (C_i^p - C_i^g) = 0 \quad (4.19)$$

$$k^p \nabla^2 T^p + \sum_{j=1}^{NR} r_j^p \Delta H_j + h A_p (T^p - T^g) = 0 \quad (4.20)$$

em que D_i é a difusividade efetiva da espécie i dentro do catalisador, C_i é a concentração da espécie i , ν_{ij} é o coeficiente estequiométrico associado à espécie i na reação j , k é a condutividade térmica efetiva do pellet, T é a temperatura local do pellet, ΔH_j é o calor da reação j , K_{ci} e h são a massa efetiva e coeficiente de transferência de calor para troca entre o gás e as fases sólidas e A é a área da superfície externa. Os subscritos p e g referem-se às fases de partícula e gás do reator.

Fase gás

O modelo da fase gasosa compreende as equações de conservação de massa, energia e quantidade de movimento. O fluido foi considerado newtoniano e em um campo de fluxo turbulento. O modelo de turbulência utilizado foi o modelo de turbulência tipo K-epsilon ($k - \epsilon$), que fornece uma descrição geral da turbulência por meio de duas equações de transporte⁴ (ANSYS, 2020). Um resumo das equações na fase gás pode ser visto Equações (4.21) a (4.23).

$$-\nabla(C_i^g v) + D_i^g \nabla^2 C_i^g + \sum_{i=1}^{NR} \nu_{ij} r_j^g - K_{ci} A_p (C_i^p - C_i^g) = 0 \quad (4.21)$$

$$-\nabla(\rho \hat{C}_p v T^g) + k^g \nabla^2 T^g + \sum_{j=1}^{NR} r_j^g \Delta H_j - h A_p (T^p - T^g) = 0 \quad (4.22)$$

$$-\nabla(\rho v v) + \nabla P - \nabla[\mu(\nabla v + \nabla v^T)] - \frac{2}{3} \mu(\nabla v) I - \rho g = 0 \quad (4.23)$$

em que v representa o vetor velocidade, ρ é a densidade, \hat{C}_p é o calor específico a pressão constante, P é a pressão, μ é a viscosidade, I é o tensor identidade e g é o vetor aceleração devido à gravidade.

4.2.1.2 Abordagem numérica

As Equações (4.19) a (4.23) foram resolvidas numericamente com a ajuda de um *software* comercial (FLUENT) (ANSYS, 2020), usando um esquema numérico de volumes finitos (MALALASEKERA e VERSTEEG, 1995). A malha numérica gerada foi híbrida e composta por elementos hexaédricos no pellet (representado

⁴Equações de transporte: $\rho \frac{\partial k}{\partial t} + \rho U_j \frac{\partial k}{\partial x_j} = \tau_{i,j} \frac{\partial U_j}{\partial x_j} - \rho \epsilon + \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\left(\mu + \frac{\mu_T}{\sigma_k} \right) \frac{\partial k}{\partial x_j} \right]$ and $\rho \frac{\partial \epsilon}{\partial t} + \rho U_j \frac{\partial \epsilon}{\partial x_j} = C_1 - \frac{\epsilon}{k} \tau_{i,j} \frac{\partial U_j}{\partial x_j} - C_2 \rho \frac{\epsilon^2}{k} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\left(\mu + \frac{\mu_T}{\sigma_\epsilon} \right) \frac{\partial \epsilon}{\partial x_j} \right]$.

pelo cilindro ao centro) e elementos tetraédricos no resto da geometria, como pode ser visto ver na Figura 4.13. Um refinamento próximo à parede do cilindro foi realizado conforme recomendado nos livros didáticos padrões (MALALASEKERA e VERSTEEG, 1995; MALISKA, 2004a) e o tamanho do elemento foi controlado em regiões específicas da geometria. Todos os cálculos foram realizados em ANSYS® v.R19.1 em um PC equipado com intel core i7-8770K 3,5 GHz e 8 GB de RAM rodando Windows10.

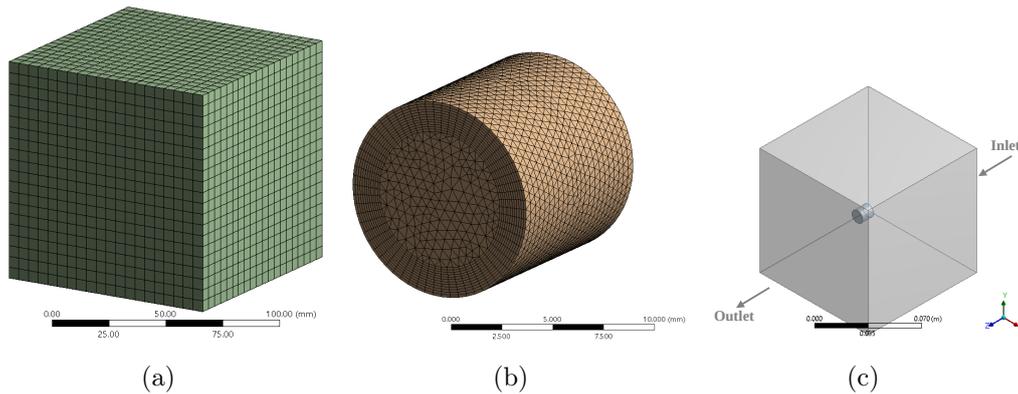


Figura 4.13: Malha utilizada na simulação da rede de reações OCM no reator de leito fixo.

Os parâmetros relacionados à geometria, condições de operação e propriedades do catalisador estão resumidos na Tabela 4.3, e correspondem às condições usuais de operação de um reator OCM (KECHAGIOPOULOS *et al.*, 2014; OBRADOVIĆ *et al.*, 2016; STANSCH e BAERNS, 1997; VANDEWALLE *et al.*, 2019a). Para iniciar a simulação, as condições iniciais foram consideradas iguais às condições de alimentação, representando a inicialização do processo.

4.2.2 Modelagem fenomenológica do reator OCM

Com o objetivo de complementar as análises de CFD, pretende-se nesta seção propor um modelo fenomenológico para o reator de leito fixo do OCM, capaz de representar os fenômenos envolvidos nas reações e no transporte de calor e massa dentro do reator, como também, utilizar tal modelo para estudar seus estados estacionários.

Para descrever o reator OCM foi proposto um modelo matemático dinâmico unidimensional heterogêneo de um reator de leito fixo. Equações diferenciais parciais não-lineares, provenientes de balanços de massa e energia, além de equações constitutivas, compõem o modelo final (Equações (4.24) a (4.31)). Para esta elaboração as seguintes hipóteses foram adotadas:

- Sistema distribuído: as variáveis de estado variam com o tempo e o espaço;

Tabela 4.3: Condições de operação, geometria do reator e propriedades do catalisador

Condições de operação	
Velocidade	0,5 m/s
Temperatura	600 – 1000 K
Pressão	1 atm
CH ₄ /O ₂	2 – 8
Geometria do Reator	
Volume	1000 cm ³
Raio do pellet	1 cm
Altura do pellet	1 cm
Propriedades do catalisador	
Porosidade	0,3
Densidade	3690 kg/m ³
Capacidade térmica	880 J/(Kg · K)
Condutividade térmica	18 W/(m · K)

- Modelo heterogêneo: existem duas fases, gás e sólida (catalisador), dentro do reator;
- Difusão mássica é do tipo lei de Fick e a térmica do tipo lei de Fourier;
- A reação ocorre em ambas as fases, e o modelo cinético utilizado foi o mesmo da modelagem CFD e suas respectivas constantes cinéticas estão resumidas na Tabela 4.2;
- Gás ideal;
- Queda de pressão do tipo lei de Ergun.

Balço de massa na fase gás:

$$\frac{\partial C_i^g}{\partial t} + \frac{\partial(vC_i^g)}{\partial z} = R_i^g - \frac{(1 - \varepsilon)}{\varepsilon} ha(C_i^{s*} - C_i^s) \quad (4.24)$$

$$\frac{\partial C_T^g}{\partial t} + \frac{\partial(vC_T^g)}{\partial z} = \sum_{i=1} R_i^g - \frac{(1 - \varepsilon)}{\varepsilon} \sum_{i=1} Ha(C_i^{s*} - C_i^s) \quad (4.25)$$

Balço de massa na fase sólida:

$$\frac{\partial C_i^s}{\partial t} = R_i^s + Ha(C_i^{s*} - C_i^s) \quad (4.26)$$

Balço de energia na fase gás:

$$c_p^g \frac{\partial(\rho^g T^g)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho^g v T^g)}{\partial z} = \sum_{i=1} (-\Delta H_i) R_i^g - \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \sum_{i=1} h a (T^s - T^g) \quad (4.27)$$

Balço de energia na fase s3lida:

$$\rho^s c_p^s \frac{\partial T^s}{\partial t} = \sum_{i=1} (-\Delta H_i) R_i^s - h a (T^s - T^g) \quad (4.28)$$

Balço de momento:

$$\frac{dP}{dz} = 150 \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \left(\frac{\mu^g v}{d_p^2} \right) + \frac{7}{4} \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon^3} \left(\frac{\rho^g v^2}{d_p} \right) \quad (4.29)$$

Equa33es constitutivas:

$$P = C_t^g R T^g \quad (4.30)$$

$$\rho^g = C_t^g M M \quad (4.31)$$

Nas equa33es acima, C_i^j representa a concentra33o do componente i na fase j , sendo $j = g, s$; C_t^g representa a concentra33o total na fase g3s; C_i^{s*} representa concentra33o do componente i no filme em equil33brio com a fase s3lida; R_i^j representa a taxa de rea33o do componente i na fase j ; ε 33 a porosidade do leito; h e H representam os coeficientes de transfer33ncia de massa e calor, respectivamente; a representa a 33rea espec33fica do catalisador; d_p 33 o di33metro da part33cula de catalisador; v 33 a velocidade do g3s; $c_{p,j}$, ρ^j , μ^j representa a capacidade calor33fica, massa espec33fica e viscosidade da fase j , respectivamente; ΔH_i 33 o calor de rea33o; e MM representa a massa molar da mistura.

O modelo foi implementado e resolvido no MATLAB[®]. Os par33metros utilizados nas simula33es do modelo proposto est33o resumidos na Tabela 4.4. Para integra33o do modelo, a rotina ODE15i do MATLAB[®] foi utilizada, a qual 33 baseada em um m33todo impl33cito BDF, (do ingl33s *Backwards Differentiation Formulas*) com toler33ncia absoluta de 10^{-6} . Algoritmos baseados em 33lgebra esparsa tamb33m foram utilizados para aproveitar as caracter33sticas de esparsidade do sistema devido a discretiza33o por diferen33as finitas (SOARES e SECCHI, 2012). Todos os c33lculos foram realizados em um PC equipado com intel core i7-8770K 3,5 GHz e 8 GB de RAM rodando Linux.

Tabela 4.4: Parâmetros de simulação.

Parâmetro	Descrição	Valor	Unidade
T_{Alim}	Temperatura de alimentação	≈ 774	K
v	Velocidade	$\approx 2,8$	m/s
ε	Porosidade do leito	0,3	—
$x_{CH_4}^{Alim}$	Fração mássica de metano na alimentação	0,86	—
$x_{O_2}^{Alim}$	Fração mássica de oxigênio na alimentação	0,087	—
L	Comprimento do reator	$\approx 0,76$	m
D	Diâmetro do reator	$\approx 0,40$	m
P	Pressão do reator	≈ 8	atm

4.3 Resultados e discussões

Apresentam-se nessa seção os resultados referentes às simulações do modelo CFD do OCM, incluindo convergência de malha, validação numérica do modelo para casos extremos e análise de sensibilidade em diferentes condições de operação. Além disso, apresentam-se também os resultados obtidos com a modelagem fenomenológica do reator OCM e um estudo a respeito da multiplicidade de estados estacionários.

4.3.1 Resultados da modelagem CFD do OCM

Apresentam-se nesta seção as principais simulações de CFD realizadas. Como já comentado anteriormente, as simulações em CFD objetivaram o entendimento dos efeitos de transferência de calor e massa no pellet de catalisador no processo de acoplamento oxidativo do metano.

4.3.1.1 Convergência de malha

Para avaliar o erro numérico associado ao método de discretização, foi realizado um estudo de convergência de malha. Portanto, o tamanho da malha foi manipulado de acordo com o raio e a altura do pellet e o tamanho do reator, até atingir valores de resíduo nos balanços de massa e energia de, no mínimo, 1×10^{-10} . Com base nos resultados apresentados na Tabela 4.5, para garantir a precisão numérica desejada, foi necessária a malha final composta por 66.566 nós e 363.144 elementos.

4.3.1.2 Validação numérica

É importante observar que simulações *benchmark* não estão disponíveis para o sistema analisado. Por este motivo, para avaliar a consistência do modelo proposto, foram realizadas simulações para condições de reações simples: (i) com $k_{0_j} = 0$, o que implica ausência de reação em ambas as fases; e (ii) com $k_{0_1} \neq 0$ e $k_{0_{11}} \neq 0$, o que implica a ocorrência da reação de combustão em ambas as fases. Para estas

Tabela 4.5: Estudo de convergência de malha

	Qualidade da malha			
	Grossa	Média	Fina	Muito fina
N° de elementos	89.385	144.963	363.144	707.769
N° de nós	15.776	26.080	66.566	135.042
Resíduo massa	$4,3256 \times 10^{-5}$	$3,6798 \times 10^{-8}$	$6,2785 \times 10^{-11}$	$1,5736 \times 10^{-12}$
Resíduo energia	$1,4563 \times 10^{-8}$	$4,8531 \times 10^{-11}$	$5,3876 \times 10^{-13}$	$8,4798 \times 10^{-14}$

simulações foi utilizada uma corrente de alimentação com 80% de oxigênio e 20% de metano a 870 K e a 0,5 m/s. Os perfis de temperatura obtidos são apresentados na Figura 4.14. Pode-se verificar em Figura 4.14(i) que a temperatura permaneceu constante e igual ao valor inicial quando $k_{0j} = 0$, como esperado. Por outro lado, quando $k_{01} \neq 0$ e $k_{011} \neq 0$, pode-se observar em Figura 4.14(j) que a temperatura de ambas as fases aumentou, indicando que a reação ocorreu e que os componentes presentes na fase gasosa se difundiram para o catalisador e então reagiram, conforme mostrado na Figura 4.14, em que são apresentados os perfis de composição molar de metano, oxigênio, dióxido de carbono e água.

É importante notar que, no segundo caso, as temperaturas não foram as mesmas porque as taxas de reação foram diferentes em cada fase. No entanto, os valores de temperatura ficaram próximos da temperatura adiabática da reação de combustão (cerca de 900 K), mostrando, mais uma vez, a consistência das simulações realizadas. Além disso, é possível observar na Figura 4.14 que as quantidades de CO₂ e H₂O produzidas são consistentes com a estequiometria da reação (ALBERTON *et al.*, 2009).

Para analisar a consistência do modelo em relação aos mecanismos de transferência de massa e calor, foram realizadas simulações com taxas de reação nulas no pellet. É possível ver na Figura 4.14(k) que o pellet age como um material inerte, sem interferir na fase gasosa. Além disso, a temperatura do pellet manteve-se igual à temperatura da fase gasosa, conforme esperado. Com base nos resultados obtidos, admitiu-se que os resultados apresentados na presente seção são consistentes e adequados quando comparados com o comportamento esperado, de forma que o modelo foi considerado adequado para realizar análises mais complexas.

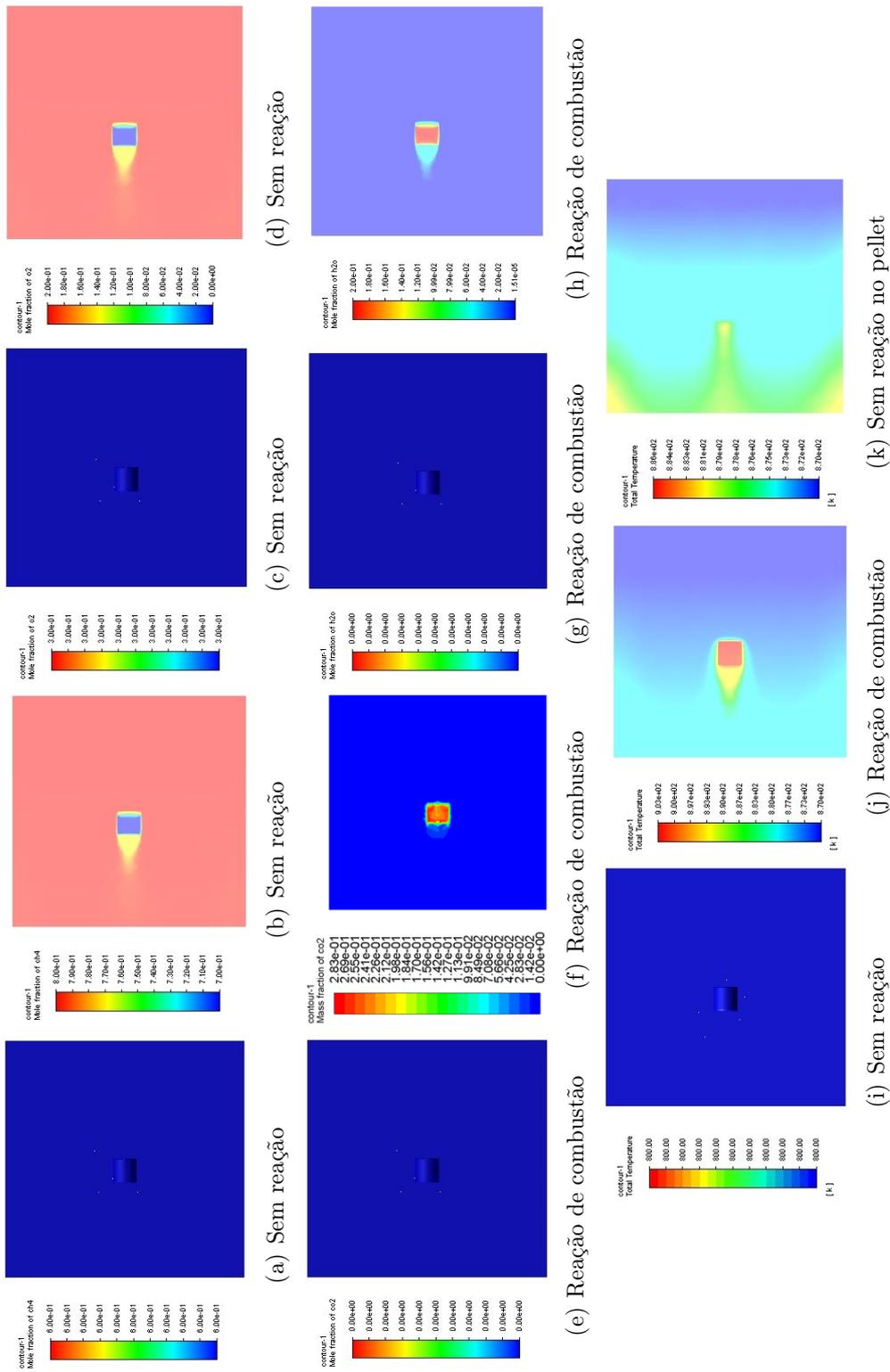


Figura 4.14: Perfis de composição molar e temperatura no plano de simetria zy com e sem reação em ambas as fases.

4.3.1.3 Reações OCM

A Figura 4.15 apresenta os resultados obtidos para as simulações realizadas com as reações da rede OCM. Pode-se observar que os perfis obtidos estão de acordo com os resultados esperados, pois a temperatura aumentou e componentes como etileno e etano foram formados. Deve-se ressaltar que o perfil de temperatura apresentado na Figura 4.15(a) é quase homogêneo, indicando que a resistência à transferência de calor interna das partículas pode possivelmente ser negligenciada para descrever os fenômenos no interior do pellet, conforme proposto originalmente por KECHAGIOPOULOS *et al.* (2014). No entanto, deve-se observar também que há uma diferença expressiva entre as temperaturas de ambas as fases, pois o catalisador é muito mais quente que a fase gasosa, indicando que pode ser importante considerar explicitamente a existência de duas fases ao representar a reação do OCM em ambientes industriais reais.

Além disso, esses resultados sugerem o comportamento de auto-ignição do catalisador, que tem chamado a atenção da comunidade científica devido às inúmeras vantagens atribuídas a esse comportamento, incluindo a operação em temperaturas mais baixas do reator e a obtenção de maiores conversões de metano ($\approx 20\%$), tornando o processo OCM mais atrativo economicamente (KECHAGIOPOULOS *et al.*, 2014; SARSANI *et al.*, 2017a; SUN *et al.*, 2018; VANDEWALLE *et al.*, 2019a,c). O comportamento de autoignição do catalisador se deve à alta exotermicidade do sistema reacional estudado, que envolve a ignição espontânea dos reagentes devido à liberação de calor, o que eleva a temperatura da mistura a um ponto onde ocorre a autoignição. A fim de ilustrar este fenômeno e fornecer alguma validação experimental independente para estes resultados de simulação, experimentos foram realizados em um típico reator de leito fixo em escala de laboratório usado para caracterizar o desempenho do catalisador, indicando que os perfis de temperatura para o leito do catalisador e a corrente gasosa de saída eram de fato diferente e que a ignição ocorreu quando a temperatura da parede do reator atingiu 700°C (LAGE *et al.*, 2023).

Deve-se ressaltar também que o aumento de temperatura observado nas reações do OCM foi muito maior do que o observado na reação de combustão, pois a razão de alimentação imposta na simulação favorece as reações de oxidação do metano. De acordo com a razão estequiométrica da reação 12, por exemplo, apenas um mol de oxigênio é necessário para converter dois mols de metano. Na reação de combustão, a proporção é oposta.

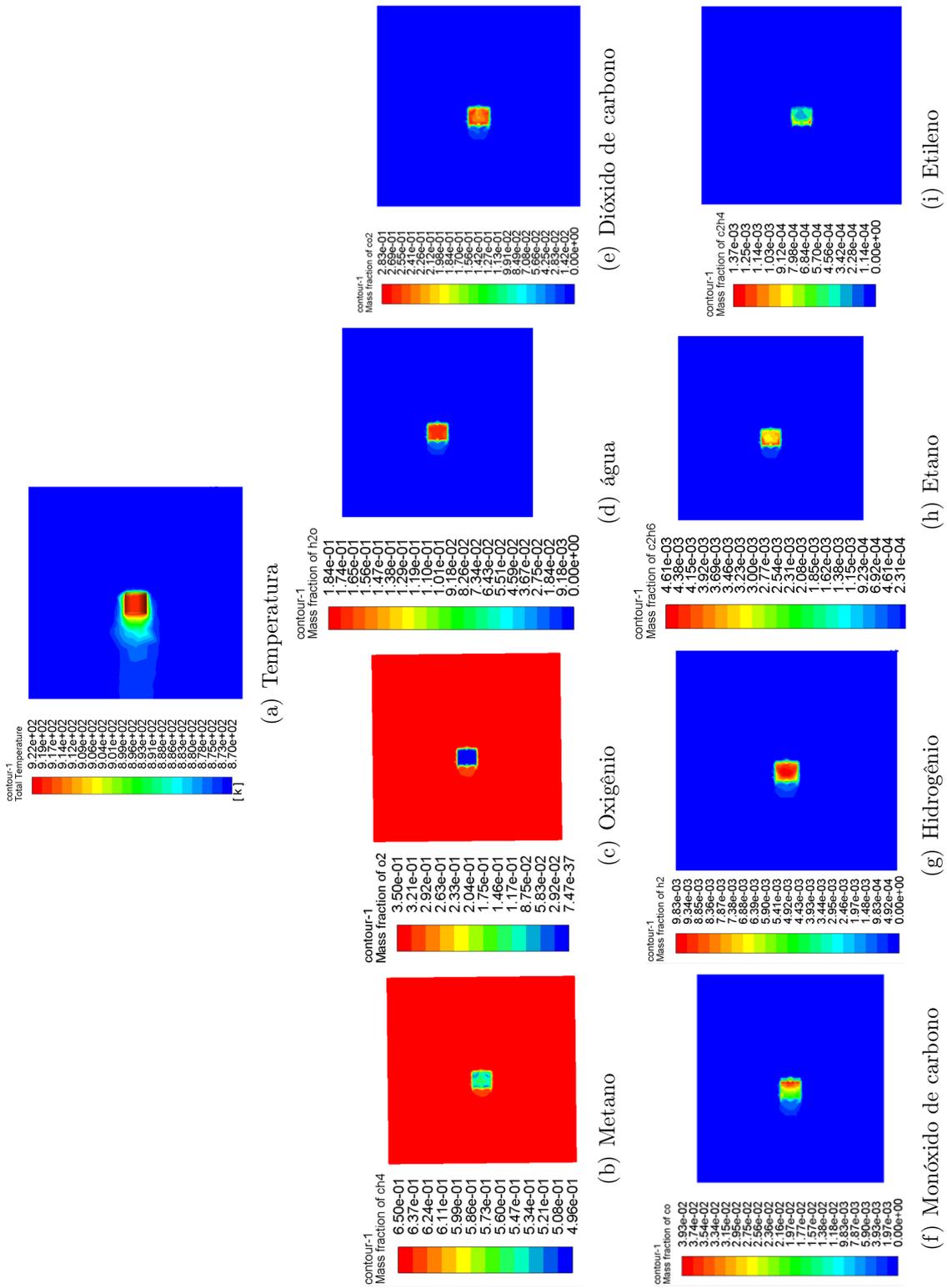


Figura 4.15: Perfis de temperatura e composição no plano de simetria zy para a rede de reações do OCM.

4.3.1.4 Efeito do arranjo de pellets

O arranjo dos pellets influencia vários aspectos em reatores industriais de leito fixo, incluindo queda de pressão, transferência de massa e calor, e atividade catalítica. Particularmente, o arranjo dos pellets afeta a distribuição de calor e massa dentro do reator. Além disso, o arranjo ideal do pellet depende da reação específica, das propriedades do catalisador e das condições do processo. Portanto, a intenção aqui é utilizar o modelo CFD para compreender como o arranjo dos pellets pode impactar a transferência de calor e massa entre as fases. Para conseguir isso, foram realizadas simulações com vários arranjos de pellets e avaliadas as temperaturas e concentrações de cada fase independente. Inicialmente foi avaliado o posicionamento do pellet em relação à entrada do reator, conforme ilustrado na Figura 4.16. As hipóteses e condições de alimentação empregadas nesta simulação são as mesmas apresentadas na Tabela 4.3.

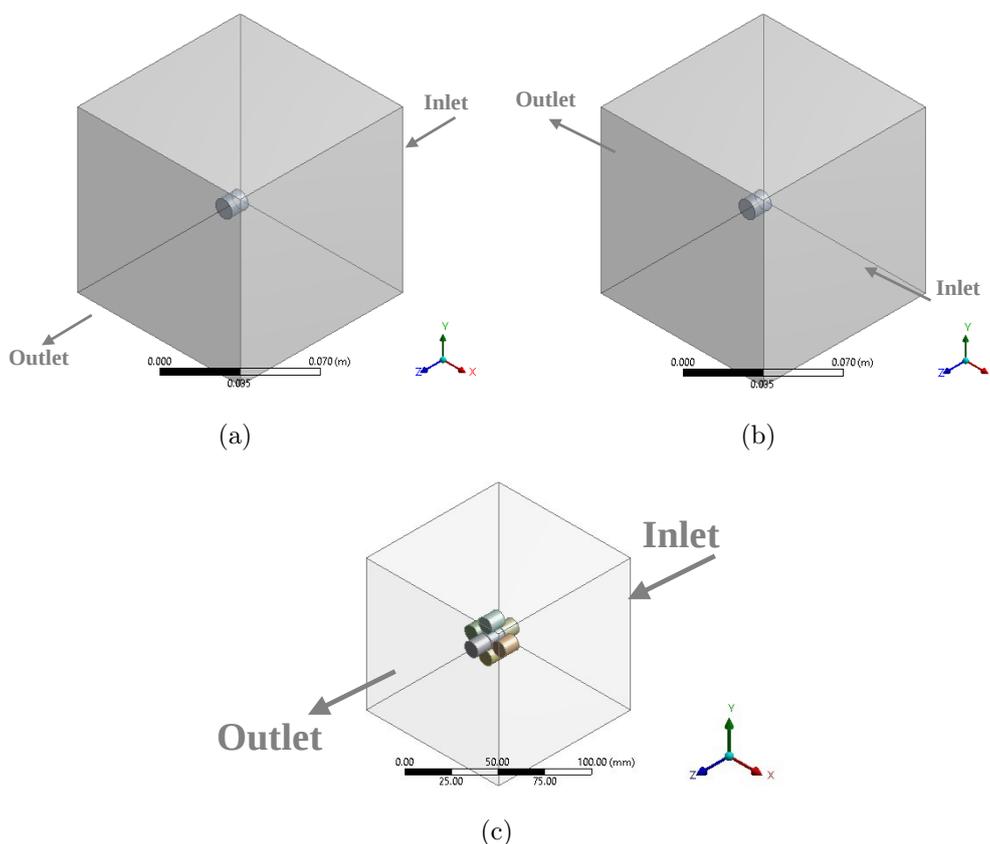


Figura 4.16: Diferentes arranjos de pellets usados nas simulações do reator OCM: (a) pellet na horizontal; (b) pellet na vertical; (c) conjunto de pellets.

As Figuras 4.17 e 4.19(b) mostram os perfis de temperatura e composição no plano de simetria zy obtidos nas simulações com configuração do pellet na vertical em relação à entrada da alimentação. Pode-se observar que diferentes perfis de temperatura e composição foram alcançados para esta configuração. Neste caso, a

conversão do metano foi 2 a 3% maior que a primeira. Além disso, a diferença de temperaturas entre as fases foi ainda maior do que na primeira configuração.

O mesmo foi observado para o terceiro arranjo avaliado, um conjunto de pellets dentro do reator (representando um reator de leito fixo estruturado), conforme Figura 4.16(c). As Figuras 4.18 e 4.19(c) apresentam os perfis de temperatura e composição no plano de simetria zy obtidos para simulações com esta configuração. Pode-se verificar que os resultados são diferentes dos descritos anteriormente. Particularmente, o aumento de temperatura nos pellets neste arranjo foi ainda maior, mostrando um possível desenvolvimento de *hot-spot* dentro do reator. Esses resultados mostram que o arranjo do pellet e as resistências adicionais de transferência de calor e massa associadas ao empacotamento do catalisador podem afetar fortemente o desempenho do reator e, conseqüentemente, o comportamento de auto-ignição do catalisador, que é representado pela grande diferença de temperatura entre as fases.

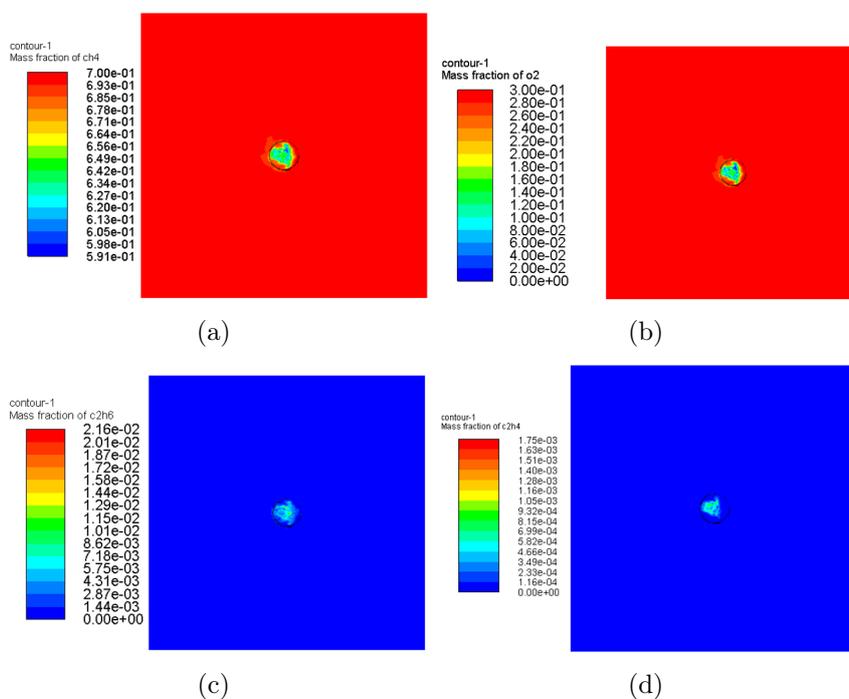


Figura 4.17: Perfis de composição no plano de simetria zy obtidos com a configuração em vertical: (a) metano, (b) oxigênio, (c) etano, (d) etileno.

4.3.1.5 Efeito das condições de alimentação

Para avaliar o impacto das condições de alimentação sobre o desempenho do reator, uma análise de sensibilidade foi realizada variando a composição da alimentação. Para isso, foram utilizadas as três geometrias estudadas e as hipóteses e condições de contorno foram as mesmas utilizadas anteriormente (Tabela 4.3). Os resultados obtidos neste estudo estão resumidos na Tabela 4.6. Pode-se observar que a disposição dos pellets impacta na conversão do metano.

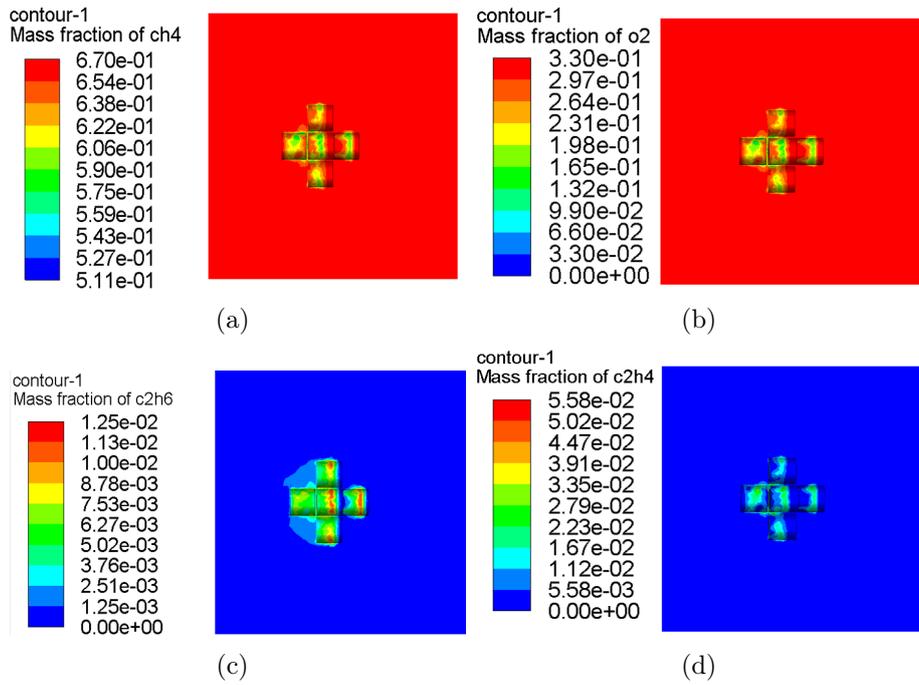


Figura 4.18: Perfis de composição no plano de simetria zy obtidos com o conjunto de pellets: (a) metano, (b) oxigênio, (c) etano, (d) etileno.

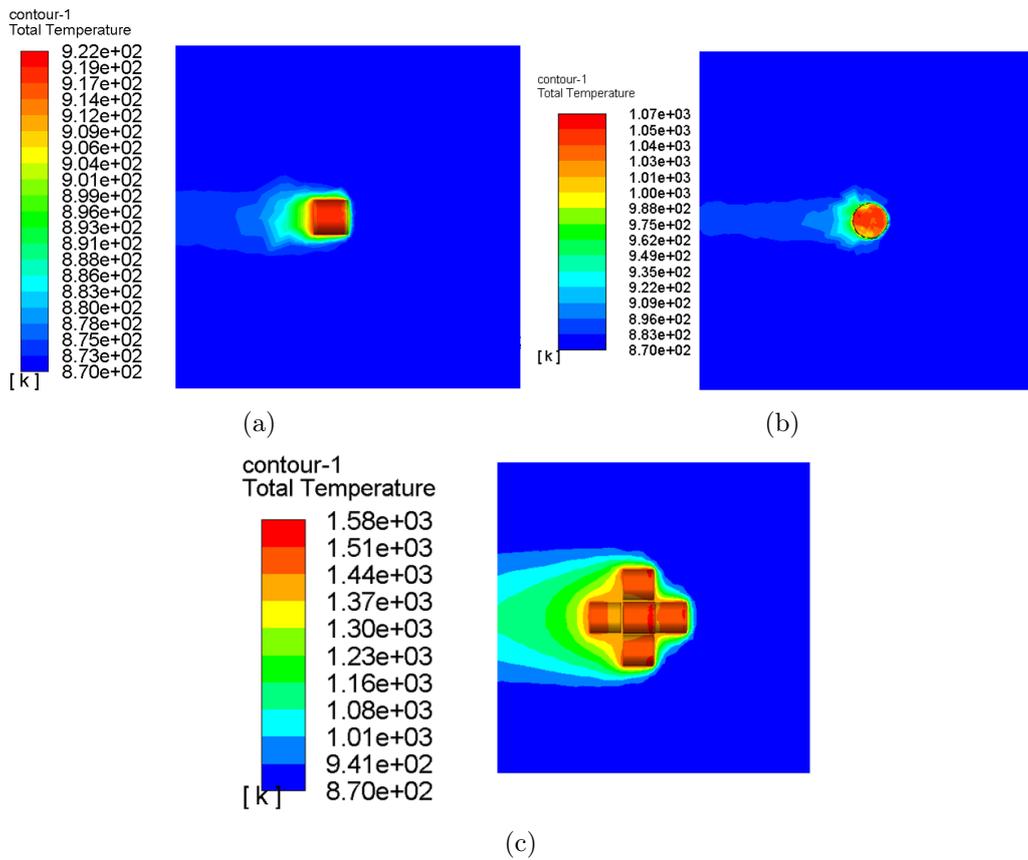


Figura 4.19: Perfis de temperatura para diferentes configurações de pellets: (a) pellet na horizontal; (b) pellet na vertical; (c) conjunto de pellets.

Adicionalmente, pode-se observar na Tabela 4.6 que à medida que a razão metano/oxigênio aumenta, a temperatura do sistema diminui, pois a estequiometria da reação não favorece as reações OCM. Contudo, é importante ressaltar que a produção de eteno se beneficia dessa maior relação metano/oxigênio, o que está de acordo com a literatura. DA ROS *et al.* (2021) observaram o mesmo comportamento ao conduzir uma análise termodinâmica da rede OCM. Os autores mostraram que os rendimentos de etileno aumentam com um aumento contínuo da temperatura de alimentação e da razão molar CH_4/O_2 . Para melhor ilustrar esta semelhança, Tabela 4.7 mostra a comparação entre o modelo e os dados apresentados por DA ROS *et al.* (2021).

Tabela 4.6: Resultados obtidos na análise de sensibilidade variando as condições de alimentação e arranjo de pellets.

T_{alim}		CH_4/O_2	2	4	8	10
Pellet na horizontal	870 [K]	$T_g[K]$	901	886	872	870
		$T_s[K]$	922	899	883	878
		$X_{\text{CH}_4}[\%]$	21,67	18,75	15,50	14,98
		Rendimento a C2 [%]	1,74	1,95	2,19	2,49
Pellet na vertical	870 [K]	$T_g[K]$	922	889	876	874
		$T_s[K]$	1005	928	895	882
		$X_{\text{CH}_4}[\%]$	23,69	19,50	18,89	18,56
		Rendimento a C2 [%]	1,48	1,65	1,98	2,32
Conjunto de pellets	870 [K]	$T_g[K]$	1160	927	898	876
		$T_s[K]$	1440	1261	956	884
		$X_{\text{CH}_4}[\%]$	26,08	21,92	19,87	18,97
		Rendimento a C2 [%]	1,61	1,82	2,12	2,57

Tabela 4.7: Comparação do modelo com dados da literatura para uma temperatura de alimentação de 870°C e $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 8$ (DA ROS *et al.*, 2021).

	Modelo	Dado	Erro relativo
$X_{\text{CH}_4}[\%]$	19,87	21,69	8,39%
Rendimento a C2 [%]	2,12	2,00	5,66%

4.3.2 Resultados da modelagem fenomenológica do reator OCM

Apresentam-se nesta seção os principais resultados do modelo unidimensional e heterogêneo do reator tubular de leito fixo usado no processo de acoplamento oxidativo do metano, assim como uma análise de sensibilidade dos parâmetros do

modelo (atividade do catalisador, temperatura e pressão de alimentação, razão metano/oxigênio de entrada e tempo de residência), com o objetivo de entender o comportamento dinâmico do reator, permitindo encontrar uma região de operação que melhore a conversão e seletividade do reator.

4.3.2.1 Validação teórica

Para avaliar a consistência do modelo, simulações no estado estacionário, com as mesmas condições de alimentação mostradas na Tabela 4.4, foram realizadas.

As Figuras 4.20(a) a 4.20(d) apresentam os perfis axiais dos componentes em ambas as fases no estado estacionário. Verifica-se que as respostas do modelo estão condizentes com o esperado, pois é possível observar a transferência de massa entre as fases, seguida de reação. Os resultados de pressão, velocidade e temperatura são apresentados nas Figuras 4.20(e) a 4.20(g), respectivamente. Observa-se que as temperaturas das fases entram em equilíbrio no estado estacionário, o que condiz com o esperado.

Com base nos resultados obtidos, admitiu-se que os mesmos são consistentes e adequados quando comparados com o comportamento esperado, de forma que o modelo foi considerado adequado para realizar análises mais complexas. Inicialmente, a atividade do catalisador foi avaliada. Em seguida, o comportamento dinâmico do reator foi testado. Tais análises serão apresentadas nas próximas seções.

4.3.2.2 Atividade do Catalisador

Para avaliar a influência da atividade do catalisador nas respostas do modelo, foram feitas simulações variando a atividade do catalisador de 0 a 100%. Como já esperado, à medida que a atividade catalítica aumenta, mais rapidamente a reação ocorre, o que pode ser visto na Figura 4.21(a), a qual apresenta o perfil axial de temperatura ao longo do reator para diferentes atividades catalíticas. Em todas as curvas é possível verificar um salto na temperatura de saída por volta de 900°C . Porém, esse pico acontece mais próximo da entrada do reator, à medida que a atividade catalítica aumenta (ver curva com marcador quadrado). Essa influência na dinâmica da reação também é evidenciada na Figura 4.21(b), que apresenta o perfil axial da concentração de eteno no reator. Em relação ao perfil de pressão no reator, é possível verificar que o mesmo sofre pouca influência da atividade catalítica (ver Figura 4.21(c)).

4.3.2.3 Análise de sensibilidade

Para avaliar o comportamento do modelo em diferentes condições de operação, foi proposto um conjunto de simulações com combinações de parâmetros do mo-

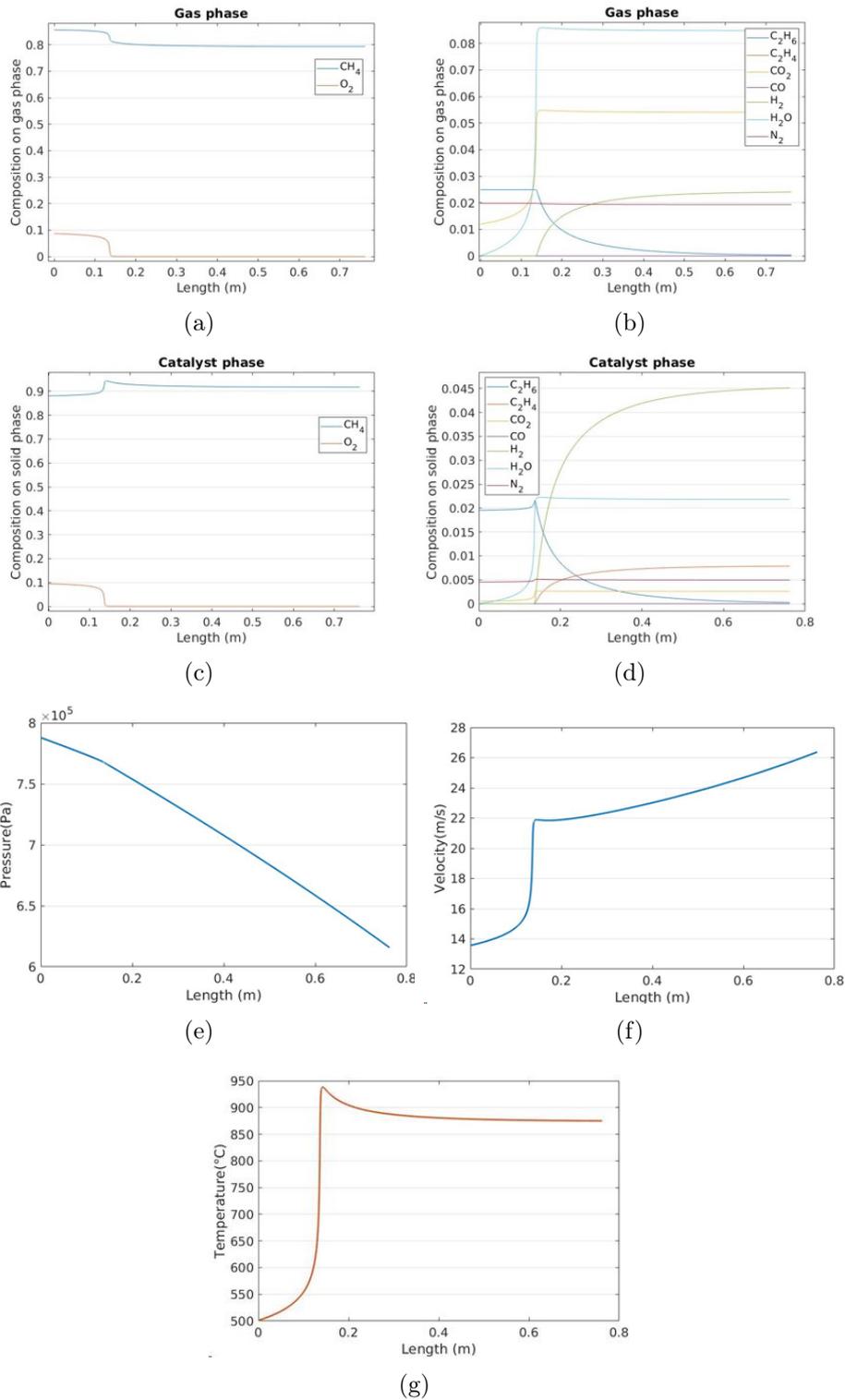


Figura 4.20: Perfis axiais obtidos com a simulação do modelo proposto. (a-b) Frações molares na fase gás; (c-d) Frações molares no catalisador; (e) Pressão; (f) Velocidade e (g) Temperaturas.

delo formando um planejamento experimental fatorial a 15 níveis. Os parâmetros escolhidos e suas respectivas faixas foram:

- Tempo de residência: 2 a 20000s

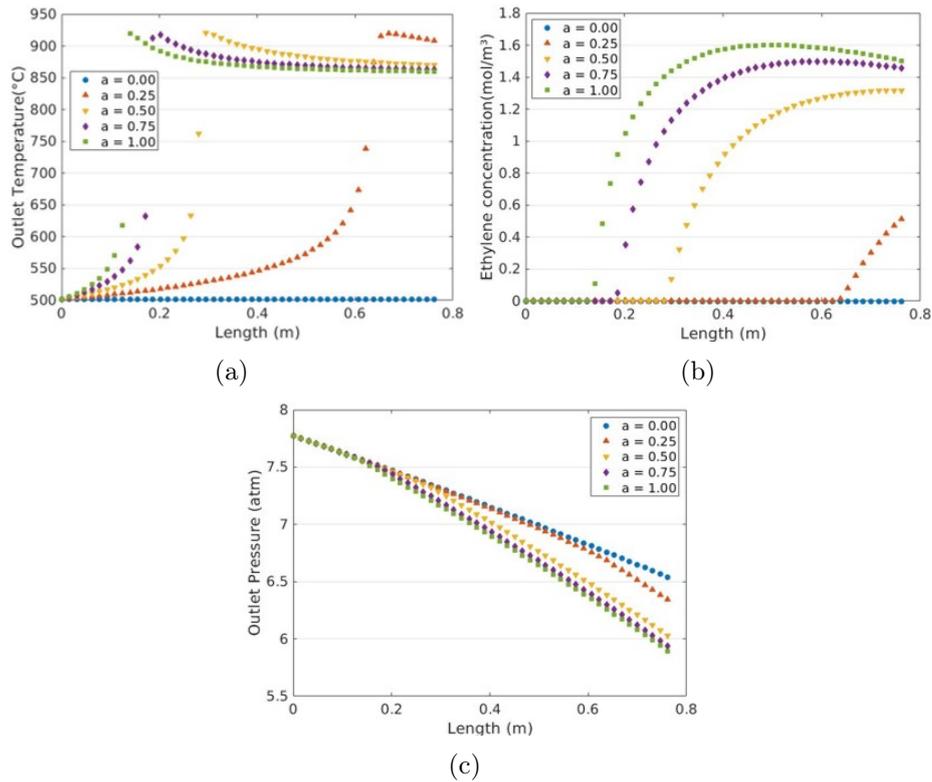


Figura 4.21: Perfis axiais de (a) temperatura, (b) concentração de eteno e (c) pressão.

- Razão CH_4/O_2 : 2 a 12
- Pressão de alimentação: 0 a 15 atm
- Temperatura de alimentação: 100 a $800^\circ C$

Com base nos resultados apresentados na Figura 4.22, observa-se que para longos tempos de residência é possível reduzir a temperatura de alimentação do gás e ainda assim, haver a ignição do catalisador. Também foi observado que o teor de eteno aumenta com maiores razões de metano/oxigênio, corroborando os resultados vistos nas simulações em CFD. Em relação à influência da pressão, nota-se que a mesma só exerce uma influência significativa na reação com tempos de residência pequenos. Porém, quando combinada com a razão metano/oxigênio, apresenta uma relevância maior.

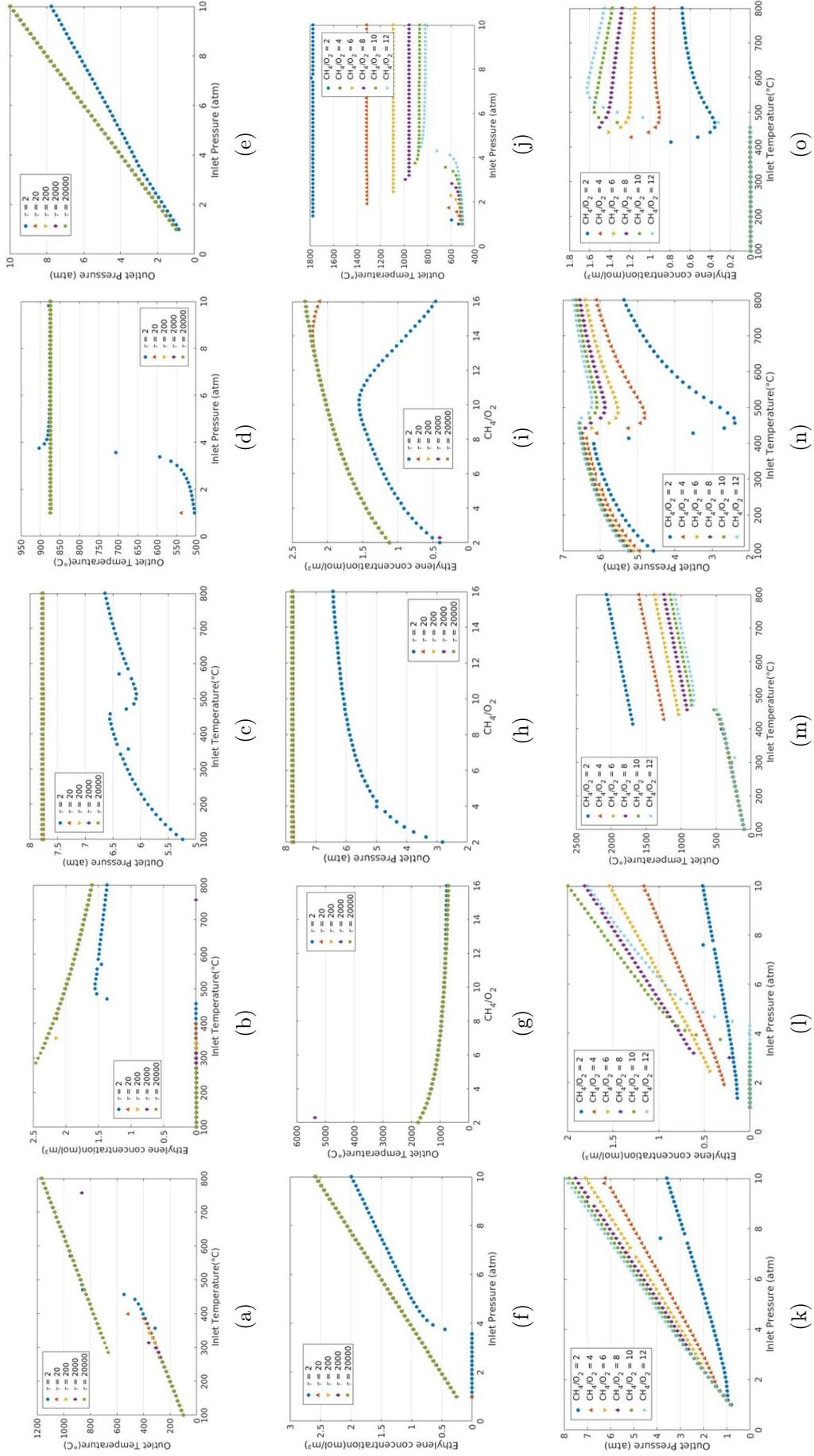


Figura 4.22: Perfis de temperatura e composição no plano de simetria zy para a rede de reações do OCM.

4.3.2.4 Análise de dinâmica

Analisando o modelo no estado estacionário, ou seja, excluindo os termos de acúmulo, as equações de balanço ficam na forma apresentada nas Equações (4.32) a (4.39).

Balanço de massa na fase gás:

$$\frac{\partial(vC_i^g)}{\partial z} = R_i^g - \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} Ha(C_i^{s*} - C_i^s) \quad (4.32)$$

$$\frac{\partial(vC_T^g)}{\partial z} = \sum_{i=1} R_i^g - \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \sum_{i=1} Ha(C_i^{s*} - C_i^s) \quad (4.33)$$

Balanço de massa na fase sólida:

$$R_i^s = -Ha(C_i^{s*} - C_i^s) \quad (4.34)$$

Balanço de energia na fase gás:

$$\frac{\partial(\rho^g v T^g)}{\partial z} = \sum_{i=1} (-\Delta H_i) R_i^g - \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \sum_{i=1} ha(T^s - T^g) \quad (4.35)$$

Balanço de energia na fase sólida:

$$\sum_{i=1} (-\Delta H_i) R_i^s = ha(T^s - T^g) \quad (4.36)$$

Balanço de momento:

$$\frac{dP}{dz} = 150 \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \left(\frac{\mu^g v}{d_p^2} \right) + \frac{7}{4} \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon^3} \left(\frac{\rho^g v^2}{d_p} \right) \quad (4.37)$$

Restrições algébricas:

$$P = C_t^g RT^g \quad (4.38)$$

$$\rho^g = C_t^g MM \quad (4.39)$$

Observa-se que para a fase sólida há uma igualdade de fenômenos, ou seja, a taxa de reação na fase sólida tem que ser igual ao que foi transferido para essa fase (ver Equação (4.34)). O mesmo se aplica para os termos do balanço de energia (ver Equação (4.36)), ou seja, o calor gerado na fase sólida tem que ser igual ao calor trocado. Então, no estado estacionário existem essas duas restrições fenomenológicas que devem ser satisfeitas para resolver o modelo. Deve ser observado que nesse ponto nos deparamos com um problema clássico de multiplicidade de estados estacionários,

um reator CSTR, em que o que entra menos o que sai deve ser igual ao que reage e o calor gerado deve ser igual ao calor trocado. Então o calor gerado tem a forma de um “S”, representado na Figura 4.23 pela curva azul, e o calor trocado tem a forma de uma reta, representada pela curva laranja, que aumenta com a temperatura do sólido. Essas curvas podem se encontrar em até três pontos, gerando os múltiplos estados estacionários (FROMENT *et al.*, 2011).

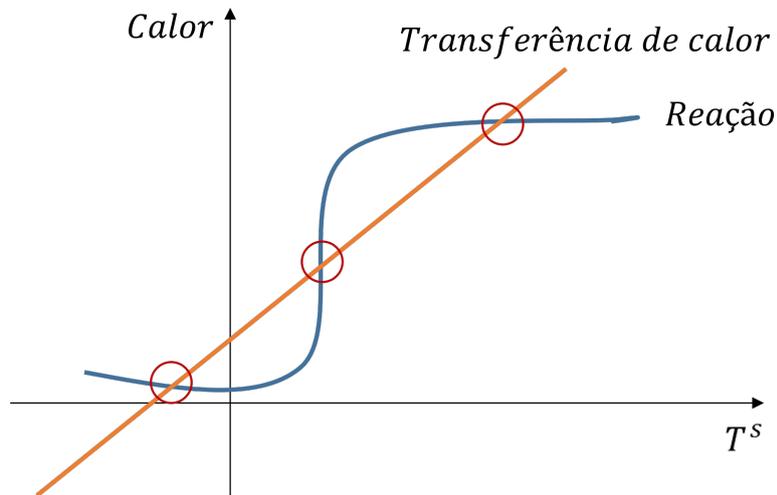


Figura 4.23: Exemplo de curvas de soluções estacionárias para um reator CSTR.

Deve ser observado que a reta depende da temperatura do gás, a qual a posiciona no gráfico; e do coeficiente de troca térmica, o ha , que é coeficiente angular da reta. No caso do reator OCM, em que se deseja operar a baixas temperaturas de alimentação do gás ($\approx 25^{\circ}C$) para obter melhores conversões e seletividades, a variável de projeto que vai possibilitar esse tipo de operação é o coeficiente de troca térmica entre o gás e o catalisador. Nas Figuras 4.24(a) e 4.24(b) é possível ver respostas do modelo para diferentes temperaturas de alimentação do gás e coeficientes de troca térmica.

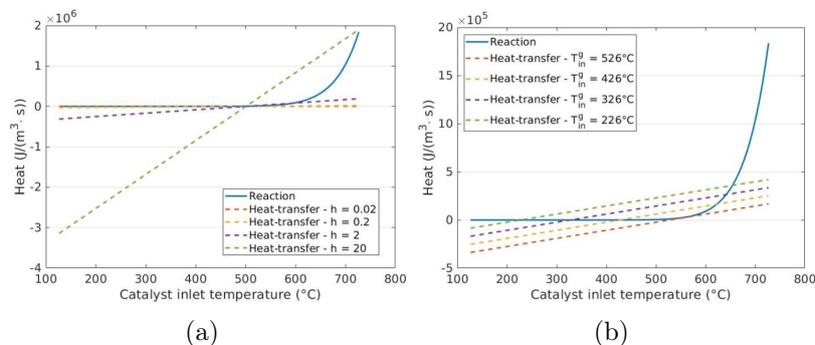


Figura 4.24: Soluções estacionárias do modelo para diferentes valores de parâmetros. (a) variando o coeficiente de troca térmica e (b) variando a temperatura de alimentação do gás.

Conforme descrito, observou-se que o modelo fenomenológico bifásico para o reator de OCM possui a capacidade de descrever com precisão os fenômenos envolvidos, além de confirmar os resultados previamente obtidos nas simulações de CFD. Além disso, uma análise detalhada do modelo revelou que, em condições de estado estacionário, as equações que descrevem a fase sólida apresentam múltiplas soluções, ou seja, existem diversos estados estacionários possíveis.

Foi também constatado que os parâmetros que controlam essa multiplicidade de estados estacionários são a temperatura de entrada do gás e o coeficiente de transferência de calor e massa do catalisador. Isso ressalta a importância desses fatores na determinação do comportamento do sistema. Além disso, os resultados da análise indicaram que é viável operar o reator de OCM com temperaturas de alimentação do gás relativamente baixas, desde que o projeto do catalisador leve em consideração o seu formato e propriedades específicas, permitindo assim a operação eficiente nessas condições. Esse achado representa um avanço significativo na compreensão e otimização do processo de OCM, abrindo caminho para um potencial aumento na eficiência e sustentabilidade da produção de olefinas.

4.4 Conclusões

Neste capítulo foi apresentado o desenvolvimento de dois modelos matemáticos para descrever o processo de acoplamento oxidativo do metano em reatores de leito fixo. Inicialmente, simulações de CFD em duas fases foram conduzidas para fornecer novos *insights* sobre a dinâmica da taxa de transferência de calor e massa entre as fases nas reações de OCM. Em seguida, um modelo unidimensional, heterogêneo e dinâmico do reator foi desenvolvido.

Os resultados das simulações de CFD destacaram a interação das trocas de calor e massa entre as duas fases como um determinante fundamental do comportamento do sistema de reação. Esta interação permite observar diferenças substanciais nas temperaturas entre as duas fases, levando potencialmente à autoignição do catalisador. Significativamente, a disposição dos pellets dentro do leito do reator prova ser um fator sensível nos perfis de temperatura e no desempenho do reator. A introdução de restrições adicionais de transferência de calor e massa devido a um arranjo de pellets empacotados parece facilitar a autoignição do catalisador. Este efeito contribui para maiores diferenças de temperatura entre as fases gasosa e catalítica.

Uma observação importante decorrente das simulações é a correlação entre a razão CH_4/O_2 e o teor de etileno. Confirmando pesquisas anteriores, um aumento na proporção CH_4/O_2 produz um maior teor de etileno. Esta tendência consistente sublinha a fiabilidade dos resultados da simulação. Conclusivamente, os resultados das simulações de CFD indicaram claramente que ambas as fases gasosa e catalítica

devem ser consideradas explicitamente na modelagem e simulação de reações OCM. Em essência, esta pesquisa defende uma abordagem integrada que leva em conta a intrincada interação da transferência de calor e massa, arranjo do reator e proporções de reagentes para alcançar uma compreensão abrangente da dinâmica da reação OCM.

Em relação ao segundo modelo, foi visto que o mesmo é capaz de descrever corretamente os fenômenos envolvidos, como também corroborar os resultados encontrados anteriormente nas simulações de CFD. Além disso, uma análise feita no modelo mostrou que no estado estacionário as equações da fase sólida apresentam mais de uma solução, ou seja, vários estados estacionários. Foi visto ainda, que os parâmetros que controlam essa multiplicidade de estados estacionário são a temperatura de entrada do gás e o coeficiente de transferência de calor e massa do catalisador. Destaca-se ainda que, a partir dessa análise, ficou comprovado que é possível operar o reator OCM com baixas temperaturas de alimentação do gás, sendo necessário que o *design* do catalisador, formato e propriedades, sejam tais que permitam a operação.

Capítulo 5

Conclusões

Com base nas diversas dificuldades enfrentadas no processo de escalonamento de processos, tais como a manutenção da qualidade e produtividade em todas as escalas, a garantia de que as taxas de transferência de calor e massa sejam consistentes, a segurança do processo e a viabilidade técnica e econômica sejam garantidas, o presente trabalho teve como objetivo apresentar e analisar o uso de ferramentas de modelagem e simulação para superar esses desafios. Para isso, três estudos de caso em que as regras de similaridade não são aplicáveis foram apresentados: i) separação de gases por membranas em espiral; ii) reator de polimerização em suspensão do MMA; iii) reator de acoplamento oxidativo de metano.

No primeiro estudo de caso avaliou-se o aumento de escala por meio da multiplicação do número de equipamentos. Para isso, foi desenvolvido um modelo matemático bidimensional não isotérmico para descrever o processo de separação de gases por meio de membranas em espiral. O referido modelo apresentou adequada descrição do processo de permeação por membranas de uma planta industrial *offshore* com boa concordância. Além disso, o modelo exibiu desempenho e robustez satisfatórios diante das mudanças nas condições operacionais, tal fato confirmado por meio de análises de sensibilidade.

O módulo completo de membrana foi implementado em Python por meio de programação orientada a objetos, o que incluiu, pela primeira vez, os diferentes níveis da unidade: estágios, trens, bancos, tubos, elementos e folhas. Dessa forma, o procedimento proposto constitui uma ferramenta valiosa para o projeto e escalonamento de processos de separação por membrana, em razão de sua flexibilidade e facilidade em simular diferentes cenários, bem como para modificar os atributos geométricos da membrana. A partir do modelo é possível obter o número de níveis necessários para atingir a pureza desejada do processo, bem como prever possíveis problemas operacionais. O procedimento proposto pode ser estendido a outros problemas relacionados ao aumento de escala por meio da multiplicação das unidades de transformação e proposição de arranjos em série e paralelo.

O segundo estudo de caso teve como objetivo mostrar como as mudanças de escalas podem afetar as propriedades finais do produto. Para isso, reações de polimerização em suspensão do metacrilato de metila (MMA) foram realizadas em três escalas distintas de reatores de mistura em batelada, variando a frequência de agitação e a razão entre as fases orgânica e aquosa. Foi visto que o tamanho do reator influencia fortemente as propriedades finais do polímero, assim como as condições operacionais empregadas.

Os resultados revelaram que tanto o tamanho do reator quanto as condições operacionais desempenham papéis cruciais nas propriedades finais do polímero produzido. Quando as reações ocorreram em frequências de agitação mais baixas, houve uma variação significativa nas características do produto formado, especialmente nos reatores menores, resultando em distribuições de tamanho de partícula (DTPs) e distribuições de massa molar (DMMs) mais variáveis.

Uma análise aprofundada, baseada em grupos adimensionais clássicos, foi realizada para entender as razões por trás dessa variabilidade. Ficou evidente que os reatores 1 e 2 operavam em condições substancialmente diferentes do reator 3. Este último, notavelmente, operava em condições de maior turbulência e, portanto, apresentava uma melhor misturabilidade. Além disso, observou-se que o diâmetro médio de partícula (\bar{D}_p) era inversamente influenciado pelo volume do reator. Em outras palavras, nas reações conduzidas em reatores maiores, o \bar{D}_p tendia a ser menor do que nas reações em escalas menores. Esse fenômeno foi atribuído às baixas frequências de agitação nos reatores menores, que levavam à formação de partículas maiores, um resultado já documentado na literatura (SHINNAR, 1961).

Além desses achados, ficou claro que a razão entre as fases orgânica e aquosa tinha um efeito consistente no processo de polimerização, independentemente do tamanho do reator. Esta observação era esperada, dado que essa variável é adimensional e, portanto, influencia uniformemente a polimerização em diferentes escalas. Foi visto também, que as regras tradicionais de similaridade não se aplicavam a este sistema. Ao tentar escalonar o reator para produzir a mesma partícula de PMMA em diferentes escalas, nenhum número adimensional permaneceu constante. Esse resultado desafiador destaca a complexidade do processo de polimerização em suspensão e sugere que as práticas industriais convencionais precisam ser reavaliadas. Isso não apenas sublinha a necessidade de uma compreensão mais profunda dos processos envolvidos, mas também incentiva a exploração de abordagens inovadoras e adaptadas para o escalonamento de reações poliméricas complexas. Em suma, este estudo não apenas oferece *insights* valiosos sobre a influência de diferentes variáveis nas reações de polimerização em suspensão, mas também levanta questões importantes sobre as estratégias tradicionais de escalonamento industrial.

Por fim, apresentou-se no terceiro estudo de caso um exemplo de como as taxas

de transferência de calor e massa podem ser diferentes nas diferentes escalas. Para isso, foram desenvolvidos dois modelos matemáticos para descrever o processo de acoplamento oxidativo do metano em reatores de leito fixo. Inicialmente, um modelo de fluidodinâmica computacional foi considerado para entender as limitações as transferências de calor e massa no pellet de catalisador. Em seguida, um modelo unidimensional, heterogêneo e dinâmico do reator foi desenvolvido.

No que diz respeito às simulações de CFD, os resultados obtidos indicaram que a troca de calor e massa entre as duas fases pode controlar o sistema de reação, de modo que as temperaturas de operação de ambas as fases podem ser significativamente diferentes e levar à auto-ignição do catalisador. Além disso, os perfis de temperatura e desempenho do reator podem ser sensíveis ao arranjo dos pellets no leito.

Em relação ao segundo modelo, foi visto que o mesmo é capaz de descrever corretamente os fenômenos envolvidos, como também corroboraram os resultados encontrados anteriormente nas simulações de CFD. Além disso, uma análise feita no modelo mostrou que no estado estacionário as equações da fase sólida apresentam mais de uma solução, ou seja, vários estados estacionários. Foi visto ainda que os parâmetros que controlam essa multiplicidade de estados estacionário são a temperatura de entrada do gás e o coeficiente de transferência de calor e massa do catalisador. Destaca-se ainda que ficou comprovado que é possível operar o reator OCM com baixas temperaturas de alimentação do gás, sendo necessário que o *design* do catalisador, formato e propriedades, sejam tais que permitam a operação.

Com esses exemplos fica claro que cada processo tem suas particularidades, e devem ser tratados como únicos. Infelizmente, não é possível propor uma metodologia de escalonamento só para todas as operações, de forma que a ideia de que o escalonamento de processos consiste em manter um conjunto de números adimensionais constantes constitui uma hiper-simplificação dos problemas reais de escalonamento de processos.

Referências Bibliográficas

- 2017, “CMS unveils olefins separation technology and sets up pilot system”, *Membrane Technology*, v. 2017, n. 11, pp. 2. ISSN: 0958-2118. doi: [https://doi.org/10.1016/S0958-2118\(17\)30224-0](https://doi.org/10.1016/S0958-2118(17)30224-0). Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0958211817302240>>.
- 2018, “Pilot system set up with DowDuPont enables CMS to further test its Optiperm membranes”, *Membrane Technology*, v. 2018, n. 2, pp. 1–16. ISSN: 0958-2118. doi: [https://doi.org/10.1016/S0958-2118\(18\)30023-5](https://doi.org/10.1016/S0958-2118(18)30023-5). Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0958211818300235>>.
- 2021, “CMS Optiperm biogas technology is developed to separate CO₂ from methane”, *Membrane Technology*, v. 2021, n. 2, pp. 2. ISSN: 0958-2118. doi: [https://doi.org/10.1016/S0958-2118\(21\)00019-7](https://doi.org/10.1016/S0958-2118(21)00019-7). Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0958211821000197>>.
- ABETZ, V., BRINKMANN, T., DIJKSTRA, M., et al., 2006, “Developments in membrane research: From material via process design to industrial application”, *Advanced Engineering Materials*, v. 8, n. 5, pp. 328–358. ISSN: 14381656. doi: 10.1002/adem.200600032.
- ACHILIAS, D., KIPARISSIDES, C., 1988, “Modeling of Diffusion-Controlled Free-Radical Polymerization Reactions”, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 35, pp. 1303–1323.
- ADEWOLE, J., AHMAD, A., ISMAIL, S., et al., 2013, “Current challenges in membrane separation of CO₂ from natural gas: A review”, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, v. 17, pp. 46–65.
- AHMAD, F., LAU, K., SHARIFF, A., et al., 2012, “Process simulation and optimal design of membrane separation system for CO₂ capture from natural gas”, *Computers & Chemical Engineering*, v. 36, pp. 119 – 128. ISSN: 0098-1354.

- AHSAN, M., HUSSAIN, A., 2016, “Mathematical modelling of membrane gas separation using the finite difference method”, *Pacific Science Review A: Natural Science and Engineering*, v. 18, pp. 47 – 52.
- AL-OBAIDI, M. A., KARA-ZAÏTRI, C., MUJTABA, I. M., 2018, “Simulation and sensitivity analysis of spiral wound reverse osmosis process for the removal of dimethylphenol from wastewater using 2-D dynamic model”, *Journal of Cleaner Production*, v. 193, pp. 140 – 157.
- AL-ZAHRANI, S., SONG, Q., LOBBAN, L., 1994, “Effects of CO₂ during Oxidative Coupling of Methane over Li/MgO: Mechanisms and Models”, *Ind. Eng. Chem.*, v. 33, pp. 251–258.
- ALBERTON, A., SCHWAAB, M., FONTES, C. E., et al., 2009, “Hybrid Modeling of Methane Reformers. 1. A Metamodel for the Effectiveness Factor of a Catalyst Pellet with Complex Geometry”, *Ind. Eng. Chem. Res*, v. 48, pp. 9369–9375.
- ALEXIADIS, V., THYBAUT, J., KECHAGIOPOULOS, P., et al., 2014, “Oxidative coupling of methane: catalytic behaviour assessment via comprehensive microkinetic modelling”, *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 151, pp. 496–505.
- ALEXIADIS, V., CHAAR, M., VAN VEEN, A., et al., 2016, “Quantitative screening of an extended oxidative coupling of methane catalyst library”, *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 199, pp. 252–259.
- ALEXOPOULOS, A. H., MAGGIORIS, D., GOULAS, A., et al., 2002, “CFD analysis of turbulence non-homogeneity in mixing vessels: A two-compartment model”, *Chemical Engineering Science*, v. 57, pp. 1735–1752.
- ALKATHIRI, R., ALSHAMRANI, A., WAZEER, I., et al., 2022, “Optimization of the Oxidative Coupling of Methane Process for Ethylene Production”, *Processes*, v. 10, pp. 1085.
- ALSHEHRI, A. K., 2015, *Membrane Modeling, Simulation and Optimization for Propylene/Propane Separation*. Dsc, King Abdullah University of Science and Technology.
- ALVAREZ, J., ALVAREZ, J., HERNÁNDEZ, M., 1994, “A population balance approach for the description of particle size distribution in suspension polymerization reactors”, *Chemical Engineering Science*, v. 49, n. 1, pp. 99–113. ISSN: 00092509. doi: 10.1016/0009-2509(94)85037-2.

- AMOOGHIN, A. E., SHEHNI, P. M., GHADIMI, A., et al., 2013, “Mathematical modeling of mass transfer in multicomponent gas mixture across the synthesized composite polymeric membrane”, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 19, n. 3, pp. 870 – 885.
- ANNAPRAGADA, A., GULARI, E., 1990, “Fe-P-O catalysts for methane utilization – catalyst development and identification”, *J. Catal.*, v. 123, pp. 130–146.
- ANP, June 17, 2008, *ANP RESOLUTION Nº 16, 17.6.2008 - DOU 18.6.2008*. ANP. Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustível, Rio de Janeiro. Diário Oficial da União, June 18, 2008.
- ANP, 2020, *Boletim da Produção de Petróleo e Gás Natural Nº121, 31.10.2020*. ANP. Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustível, Rio de Janeiro. Superintendência de Desenvolvimento e Produção - SDP.
- ANSYS, 2020. “Ansys®— Academic Research Mechanical”. Release 19.1.
- ARNDT, S. AND SIMON, U. H. S. B. A. B.-B. G. O. E. J. O. T. A. Y. I. E. E. A., 2011, “Li-Doped MgO from Different Preparative Routes for the Oxidative Coupling of Methane”, *Top. Catal.*, v. 54, pp. 1266–1285.
- ASEEM, A., JEBA, G., CONATO, M., et al., 2017, “Oxidative coupling of methane over mixed metal oxide catalysts: steady state multiplicity and catalyst durability”, *Chem. Eng. J.*, v. 328, pp. 807–810.
- AZEVEDO, G. D., 2019, *ESTUDO DAS PROPRIEDADES DE MICROPARTÍCULAS DE POLI(ACETATO DE VINILA-CO-METACRILATO DE METILA) USADAS EM PROCEDIMENTOS DE EMBOLIZAÇÃO VASCULAR*. Dsc, PE/COPPE/UFRJ.
- BAKER, R., 2004, *Membrane Technology and Applications*. Second ed. Hoboken, USA, John Wiley and Sons.
- BALAKOTAIAH, V., WEST, D., 2014, “Thermal effects and bifurcations in gas phase catalytic partial oxidations”, *Curr. Opin. Chem. Eng.*, v. 5, pp. 68–77.
- BECK, B., FLEISCHER, V., ARNDT, S., et al., 2014, “Oxidative coupling of methane—A complex surface/gas phase mechanism with strong impact on the reaction engineering”, *Catalysis Today*, v. 228, pp. 212–218. ISSN: 0920-5861. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.11.059>. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/>

S0920586113006883>. Natural Gas Conversion the Status and Potentials in the Light of NGCS-10.

- BHIDE, B., STERN, S., 1993, “Membrane processes for the removal of acid gases from natural gas. I. Process configurations and optimization of operating conditions”, *Journal of Membrane Science*, v. 81, n. 3, pp. 209 – 237. ISSN: 0376-7388. doi: [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(93\)85175-V](https://doi.org/10.1016/0376-7388(93)85175-V). Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/037673889385175V>>.
- BRINKMANN, T., NADERIPOUR, C., POHLMANN, J., et al., 2015, “Pilot scale investigations of the removal of carbon dioxide from hydrocarbon gas streams using poly (ethylene oxide)-poly (butylene terephthalate) PolyActive™ thin film composite membranes”, *Journal of Membrane Science*, v. 489, pp. 237–247.
- BUONOMENNA, M. G., 2017, “Membrane Separation of CO₂ from Natural Gas”, *Recent Patentes on Materials Science*, v. 10, pp. 26–49.
- CAMPOS, A. C. C., DOS REIS, R. A., ORTIZ, A., et al., 2018, “A Perspective of Solutions for Membrane Instabilities in Olefin/Paraffin Separations: A Review”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 57, n. 31, pp. 10071–10085.
- CANEVAROLO JR., S. A. V., 2006, *Ciência dos Polímeros - Um Texto Básico para Tecnólogos e Engenheiros*. 2 ed. São Paulo, SP, Artliber. ISBN: 3175723993.
- CAO, B., A. HENSON, M., 2002, “Modeling of spiral wound pervaporation modules with application to the separation of styrene/ethylbenzene mixtures”, *Journal of Membrane Science*, v. 197 (03), pp. 117–146.
- CHEN, B. Z., JU, X., LIU, N., et al., 2020a, “Pilot-scale fabrication of nanofiltration membranes and spiral-wound modules”, *Chemical Engineering Research and Design*, v. 160, pp. 395–404.
- CHEN, K. K., SALIM, W., HAN, Y., et al., 2020b, “Fabrication and scale-up of multi-leaf spiral-wound membrane modules for CO₂ capture from flue gas”, *Journal of Membrane Science*, v. 595, pp. 117504.
- CHEN, Q., HOEBINK, J., MARIN, G., 1991, “Kinetics of the Oxidative Coupling of Methane at Atmospheric Pressure in the Absence of Catalyst”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 30, pp. 2088–2097.

- CHEN, Q., COUWENBERG, P., MARIN, G., 1994a, “Effect of Pressure on the Oxidative Coupling of Methane in the Absence of Catalyst”, *AIChE Journal*, v. 40, pp. 521–535.
- CHEN, Q., COUWENBERG, P., MARIN, G., 1994b, “The oxidative coupling of methane with co-feeding of ethane”, *Catalysis Today*, v. 21, pp. 309–319.
- CMS, 2022. “Compact Membrane Systems and Braskem Start Up Optiperme Demonstration Plant”. Disponível em: <https://www.prnewswire.com/news-releases/compact-membrane-systems-and-braskem-start-up-optiperme-demonstration-plant.html>. Accessed July 28, 2022.
- COKER, D., ALLEN, T., FREEMAN, B., et al., 1999, “Nonisothermal Model for Gas Separation Hollow-Fiber Membranes”, *AIChE*, v. 45, n. 7, pp. 1451–1468.
- CONFIDENCIAL, 2018. personal communication.
- CORNELISSEN, A., 1993, “Heat effect in gas permeation, with special reference to spiral-wound modules”, *Journal of Membrane Science*, v. 76, pp. 185–192.
- COULALOGLOU, C. A., TAVLARIDES, L. L., 1977, “Description of interaction processes in agitated liquid-liquid dispersions”, *Chemical Engineering Science*, v. 32, n. 11, pp. 1289–1297. ISSN: 00092509. doi: 10.1016/0009-2509(77)85023-9.
- COUWENBERG, P., CHEN, Q., MARIN, G., 1996a, “Kinetics of a Gas-Phase Chain Reaction Catalyzed by a Solid: The Oxidative Coupling of Methane over LiMgO - Based Catalysts”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 35, pp. 3999–4011.
- COUWENBERG, P., CHEN, Q., MARIN, G., 1996b, “Irreducible Mass-Transport Limitations during a Heterogeneously Catalyzed Gas-Phase Chain Reaction: Oxidative Coupling of Methane”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 35, pp. 415–421.
- CRIVELLARI, G. P., 2016, *Modelagem matemática e simulação de um permeador de gases para separação de CO₂ de gás natural*. Msc, Universidade de São Paulo.
- CRUELLAS, A. AND MELCHIORI, T. G. F. V. S. A.-M., 2017, “Advanced Reactor Concepts for Oxidative Coupling of Methane.” *Catal. Rev. Sci. Eng.*, v. 59, pp. 234–294.

- DA ROS, S., FONTOURA, T. B., SCHWAAB, M., et al., 2021, “Oxidative Coupling of Methane for Ethylene Production: Reviewing Kinetic Modelling Approaches, Thermodynamics and Catalysts”, *Processes*, v. 0, pp. 0.
- DATTA, A. K., SEN, P. K., 2006, “Optimization of membrane unit for removing carbon dioxide from natural gas”, *Journal of Membrane Science*, v. 283, n. 1, pp. 291 – 300. ISSN: 0376-7388. doi: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.06.043>. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738806004285>>.
- DAUTZENBERG, F.M. AND; SCHLATTER, J., 1992, “Catalyst and Reactor Requirements for the Oxidative Coupling of Methane.” *Catal. Today*, v. 13, pp. 503–5r09.
- DE MENEZES, D., DE SÁ, M., FONTOURA, T., et al., 2020, “Modeling of spiral wound membranes for gas separations-Part II: Data reconciliation for online monitoring”, *Processes*, v. 8, n. 9.
- DEUTSCHMANN, O., TISCHER, S., CORREA, C., et al., 2014. “DETCHEM software package”. .
- DIAS, A. C. S., DE SÁ, M. C. C., FONTOURA, T. B., et al., 2020, “Modeling of spiral wound membranes for gas separations. Part I: An iterative 2D permeation model”, *Journal of Membrane Science*, v. 612, n. 118278.
- DONGJIE, L., DING, Z., LIU, L., et al., 2012, “Modeling spiral-wound membrane modules with applications for gas/vapor permeation”, *Computers and Chemical Engineering*, v. 44, pp. 20–33.
- DORTMUNDT, D., DOSHI, K., 1999, “Recent developments in CO₂ removal membrane technology”, *UOP LLC*, pp. 1–30.
- DOWDING, P. J., VINCENT, B., 2000, “Suspension polymerisation to form polymer beads”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 161, n. 2, pp. 259–269.
- DRIOLI, E., BARBIERI, G.AND BRUNETTI, A., 2018, *Membrane Engineering for the Treatment of Gases Volume 1: Gas-separation Issues with Membranes*. First ed. Croydon, UK, JThe Royal Society of Chemistry.
- EKSTROM, A., REGTOP, R., BHARGAVA, S., 1990, “Effect of Pressure on the Oxidative Coupling Reaction of Methane”, *Appl. Catal.*, v. 62, n. 1, pp. 253–269.

- ELVIRA, C., L. B. V. B. S. R. J., 1996, “Amine Activators for the ”Cool“ Peroxide Initiated Polymerization of Acrylic Monomers”, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, v. 34, n. 13 (sep), pp. 2783–2789. doi: 10.1002/(sici)1099-0518(19960930)34:13<2783::aid-pola24>3.0.co;2-7. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002%2F%28sici%291099-0518%2819960930%2934%3A13%3C2783%3A%3Aaid-pola24%3E3.0.co%3B2-7>>.
- FANG, M., MONTORO, C., SEMSARILAR, M., 2020, “Metal and Covalent Organic Frameworks for Membrane Applications”, *Membranes*, v. 10, n. 5.
- FONTOURA, T. B., DE SÁ, M. C. C., DE MENEZES, D. Q., et al., 2022, “Modeling of spiral wound membranes for gas separations. Part III: A nonisothermal 2D permeation model”, *Chemical Engineering Research and Design*, v. 177, pp. 376–393.
- FOX, R.W.AND MCDONALD, A., PRITCHARD, P., 2004, *Introdução à Mecânica dos Fluidos*. 6 ed. USA, LTC.
- FROMENT, G., BISCHOFF, K., DE WILDE, J., 2011, *Chemical Reactor Analysis and Design*. Wiley.
- GAMMA, E., HELM, R., JOHNSON, R., et al., 1994, *Design Patterns: Elements of Reusable Object-Oriented Software*. 1 ed. New York, Addison-Wesley Professional. ISBN: 0201633612.
- GODINI, H.R.AND XIAO, S. K. M. H. N. J.-S. G. O. S. J. W. G., 2014, “Experimental and Model-Based Analysis of Membrane Reactor Performance for Methane Oxidative Coupling: Effect of Radial Heat and Mass Transfer.” *J. Ind. Eng. Chem.*, v. 20, pp. 1993–2002.
- GU, T., BALAKOTAIAH, V., 2016, “Impact of heat and mass dispersion and thermal effects on the scale-up of monolith reactors”, *Chemical Engineering Journal*, v. 284, pp. 513 – 535.
- HABERT, A. C., BORGES, C. P., NOBREGA, R., 2006, *Processos de Separação por Membranas*. First ed. Rio de Janeiro, BR, E-papers.
- HAN, Y., SALIM, W., CHEN, K. K., et al., 2019, “Field trial of spiral-wound facilitated transport membrane module for CO₂ capture from flue gas”, *Journal of Membrane Science*, v. 575, pp. 242–251.
- HARLACHER, T., WESSLING, M., 2015, “Gas Separation by Membranes”. In: Steve Tarleton (Ed.), *Progress in Filtration and Separation*, first ed., Academic Press, cap. 13, pp. 557–584, Aachen, Germany.

- HENIS, J.M.S.AND TRIPODI, M., 1980, “A Novel Approach to Gas Separations Using Composite Hollow Fiber Membranes”, *Sep. Sci. Technol.*, v. 15, pp. 1059.
- HINSON, P.G., A. C. A., LUNSFORD, J., 1991, “The oxidative coupling of methane on chlorinated lithium-doped magnesium oxide”, *J. Chem. Soc.*, v. Chem. Commun., pp. 1430–1432.
- HOLST, N.AND JAŠO, S. G. H. G. S. A.-G. H. W. G. S. J., 2012, “Two-Dimensional Model for Oxidative Coupling of Methane in a Packed-Bed Membrane Reactor”, *Chem. Eng. Technol.*, v. 35, pp. 294–301.
- HOU, J., LIU, P., JIANG, M., et al., 2019, “Olefin/paraffin separation through membranes: from mechanisms to critical materials”, *J. Mater. Chem. A*, v. 7, pp. 23489–23511.
- HUSSAIN, A., NASIR, H., AHSAN, M., 2014, “Process Design Analyses of CO₂ Capture from Natural Gas by Polymer Membrane”, *Journal- Chemical Society of Pakistan*, (06).
- INSIGHTS, T. B., 2023. “PMMA Microspheres Market”. Disponível em: <<https://www.thebrainyinsights.com/report/pmma-microspheres-market-12722>>. Acessado em 29 de julho de 2023.
- ITO, T., WANG, J., LIN, C., et al., 1985, “Oxidative dimerization of methane over a lithium-promoted magnesium oxide catalyst.” *J. Am. Chem. Soc.*, v. 107, pp. 5062–5068.
- IULIANELLI, A., DRIOLI, E., 2020, “Membrane engineering: Latest advancements in gas separation and pre-treatment processes, petrochemical industry and refinery, and future perspectives in emerging applications”, *Fuel Processing Technology*, v. 206, pp. 106464.
- JAHANZAD, F., SAJJADI, S., BROOKS, B., 2004, “On the Evolution of Particle Size and Size Distribution in Suspension Polymerization Processes”, *Macromolecular Symposia*, v. 206, pp. 255–262.
- JAHANZAD, F., SAJJADI, S., BROOKS, B., 2005, “Characteristic Intervals in Suspension Polymerisation Reactors an Experimental and Modelling Study”, *Chemical Engineering Science*, v. 60, pp. 5574–5589.

- JAIN, M., ATTARDE, D., GUPTA, S. K., 2015, "Removal of thiophene from n-heptane/thiophene mixtures by spiral wound pervaporation module: Modelling, validation and influence of operating conditions", *Journal of Membrane Science*, v. 490, pp. 328 – 345.
- JAŠO, S. AND ARELLANO-GARCIA, H. W. G., 2011, "Oxidative Coupling of Methane in a Fluidized Bed Reactor: Influence of Feeding Policy, Hydrodynamics and Reactor Geometry." *Chem. Eng. J.*, v. 171, pp. 255–271.
- JAŠO, S., GODINI, H., ARELLANO-GARCIA, H., et al., 2010, "Analysis of attainable reactor performance for the oxidative methane coupling process." *Chem. Eng. Sci.*, v. 65, pp. 6341–6352.
- KALFAS, G., RAY, W., 1993, "Modeling and Experimental Studies of Aqueous Suspension Polymerization Processes. 1. Modeling and Simulations", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 32, n. iii, pp. 1822–1830.
- KARABELAS, A., KOSTOGLU, M., KOUTSOU, C., 2015, "Modeling of spiral wound membrane desalination modules and plants – review and research priorities", *Desalination*, v. 356, pp. 165–186. State-of-the-Art Reviews in Desalination.
- KARAKAYA, C., KEE, R., 2016, "Progress in the direct catalytic conversion of methane to fuels and chemicals", *Prog. Energy Combust. Sci.*, v. 55, pp. 60–97.
- KATO, K. AND WEN, C., 1969, "Bubble Assemblage Model for Fluidized Bed Catalytic Reactors." *Chem. Eng. Sci.*, v. 24, pp. 1351–1369.
- KECHAGIOPOULOS, P. N., THYBAUT, J. W., MARIN, G. B., 2014, "Oxidative Coupling of Methane: A Microkinetic Model Accounting for Intraparticle Surface-Intermediates Concentration Profiles", *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 53, pp. 1825–1840.
- KIPARISSIDES, C., 1996, "Polymerization Reactor Modeling: A Review of Recent Developments and Future Directions", *Chemical Engineering Science*, v. 51, n. 10, pp. 1637–1659.
- KONDRATENKO, E.V. AND PEPPEL, T., SEEBURG, D. AND KONDRATENKO, V. K. N. M. A. W.-S., 2017, "Methane conversion into different hydrocarbons or oxygenates: current status and future perspectives in catalyst development and reactor operation", *Catal. Sci. Technol.*, v. 7, pp. 366–381.

- KORETSKY, M. D., 2013, *Engineering and chemical thermodynamics*. Second ed. Oregon, John Wiley and Sons. ISBN: 9781626239777.
- KOROS, W. J., MAHAJAN, R., 2000, “Pushing the limits on possibilities for large scale gas separation: which strategies?” *Journal of Membrane Science*, v. 175, pp. 181–196.
- KOTOULAS, C., KIPARISSIDES, C., 2006, “A generalized population balance model for the prediction of particle size distribution in suspension polymerization reactors”, *Chemical Engineering Science*, v. 61, n. 2, pp. 332–346. ISSN: 00092509. doi: 10.1016/j.ces.2005.07.013.
- KUS, S.L.S.AND OTREMBA, M. T. M., 2003, “The Catalytic Performance in Oxidative Coupling of Methane and the Surface Basicity of La₂O₃, Nd₂O₃, ZrO₂ and Nb₂O₅”, *Chem. Rev.*, v. 82, pp. 1331–1338.
- LABABIDI, H., AL-ENEZI, G. A., ETTOUNEY, H. M., 1996, “Optimization of module configuration in membrane gas separation”, *Journal of Membrane Science*, v. 112, n. 2, pp. 185 – 197. ISSN: 0376-7388. doi: [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(95\)00283-9](https://doi.org/10.1016/0376-7388(95)00283-9). Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0376738895002839>>.
- LAGE, V., PACHECO, H., FONTOURA, T.B.AND JESUS, N., et al., 2023, “Estudo do Acoplamento Oxidativo com Metano – Estudos de Validação Experimental”, *Personal communication to be published*.
- LANGTANGEN, H. P., 2016, *A Primer on Scientific Programming with Python*. 5 ed. New York, Springer-Verlag Berlin Heidelberg. ISBN: 978-3-662-49887-3.
- LEE, J.S., A. O. S., 1989, “Effect of reaction temperature on the selectivity of oxidative methane coupling over lead oxide”, *Korean J. Chem. Eng.*, v. 6, pp. 54–55.
- LEE, J., JEON, W., CHOI, J., et al., 2013, “Scaled-up production of C₂ hydrocarbons by the oxidative coupling of methane over pelletized Na₂WO₄/Mn/SiO₂ catalysts: observing hot spots for the selective process”, *Fuel*, v. 106, pp. 851–857.
- LENGYEL, I., WEST, D., 2018, “Numerical bifurcation analysis of large-scale detailed kinetics mechanisms”, *Curr. Opin. Chem. Eng.*, v. 21, pp. 41–47.

- LI, G., KUJAWSKI, W., VÁLEK, R., et al., 2021, “A review - The development of hollow fibre membranes for gas separation processes”, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, v. 104, pp. 103195.
- LIN, H., THOMPSON, S. M., SERBANESCU-MARTIN, A., et al., 2013, “Dehydration of natural gas using membranes. Part II: Sweep/countercurrent design and field test”, *Journal of Membrane Science*, v. 432, pp. 106–114. ISSN: 03767388. doi: 10.1016/j.memsci.2012.12.049.
- LIU, C. Z., GREEN, S. M., WATKINS, N. D., et al., 2003, *Journal of Materials Science Letters*, v. 22, n. 16, pp. 1147–1150. doi: 10.1023/a:1025127111495. Disponível em: <<https://doi.org/10.1023%2Fa%3A1025127111495>>.
- LIU, J., YUE, J., LV, M., et al., 2022, “From fundamentals to chemical engineering on oxidative coupling of methane for ethylene production: A review”, *Carbon Resources Conversion*, v. 5, pp. 1–14.
- LOKHANDWALA, K. A., PINNAU, I., HE, Z., et al., 2010, “Membrane separation of nitrogen from natural gas: A case study from membrane synthesis to commercial deployment”, *Journal of Membrane Science*, v. 346, n. 2, pp. 270–279. ISSN: 03767388. doi: 10.1016/j.memsci.2009.09.046.
- LOMONOSOV, V. I., SINEV, M. Y., 2016, “Oxidative Coupling of Methane: Mechanism and Kinetics”, *Kinet. Catal*, v. 57, n. 5, pp. 647–676.
- LUNSFORD, J., 1990, “The catalytic conversion of methane to higher hydrocarbons.” *Catal. Today*, v. 6, pp. 235–259.
- LUNSFORD, J., 2000, “Catalytic conversion of methane to more useful chemicals and fuels-a challenge for the 21st century”, *Catal. Today*, v. 63, pp. 165–174.
- LUO, L. AND TANG, X. W. W. Y. S.-S. Q. F. H. W., 2013, “Methyl Radicals in Oxidative Coupling of Methane Directly Confirmed by Synchrotron VUV Photoionization Mass Spectroscopy”, *Sci. Rep*, v. 3, pp. 1625.
- MACHADO, F., LIMA, E. L., PINTO, J. C., 2007, “Uma revisão sobre os processos de polimerização em suspensão”, *Polímeros*, v. 17, n. 2, pp. 166–179. ISSN: 0104-1428. doi: 10.1590/S0104-14282007000200016.
- MADEU, F. C. B., MARQUES, N. D. A., 2011, *Modelagem e síntese de cimentos ósseos a partir de resinas poliméricas*. Tese de Doutorado.
- MAESTRI, M., CUOCI, A., 2013a, “Coupling CFD with detailed microkinetic modeling in heterogeneous catalysis”, *Chem. Eng. Sci*, v. 96, pp. 106–117.

- MAESTRI, M., CUOCI, A., 2013b. “CatalyticFOAM”. b. <http://www.catalyticfoam.polimi.it/>.
- MAFFEI, T., GENTILE, G. AND REBUGHINI, S., BRACCONI, M., et al., 2016, “A multiregion operator-splitting CFD approach for coupling microkinetic modeling with internal porous transport in heterogeneous catalytic reactors”, *Chem. Eng. J.*, v. 283, pp. 1392–1404.
- MAGGIORIS, D., GOULAS, A., ALEXOPOULOS, A. H., et al., 1998, “Use of CFD in Prediction of Particle Size Distribution in Suspension Polymer Reactors”, *Computers Chemical Engineering*, v. 22, pp. 315–322.
- MAGGIORIS, D., GOULAS, A., ALEXOPOULOS, H., et al., 2000, “Prediction of particle size distribution in suspension polymerization reactors: effect of turbulence nonhomogeneity”, *Chemical Engineering Science*, v. 55, pp. 4611–4627.
- MAGHREBI, R., YAGHOBI, N., SEYEDNEJADIAN, S., et al., 2013, “CFD modeling of catalyst pellet for oxidative coupling of methane: Heat transfer and reaction”, *Particuology*, v. 11, pp. 506– 513.
- MALALASEKERA, W., VERSTEEG, H. K., 1995, *An Introduction to Computational Fluid Dynamics, The Finite Volume Method*. Second ed. Berlin, Heidelberg, Pearson Education.
- MALISKA, C., 2004a, *Transferência de Calor e Mecânica dos Fluidos Computacional*. Second ed. Rio de Janeiro, LTC - Livros Técnicos e Científicos.
- MALISKA, C. R., 2004b, *Transferência de Calor e Mecânica dos Fluidos Computacional*. Second ed. Rio de Janeiro, LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S.A.
- MANUNDAWEE, S. AND ARPORNWICHANOP, A. A. S. W. W., 2017, “Two-Dimensional Modeling of the Oxidative Coupling of Methane in a Fixed Bed Reactor: A Comparison among Different Catalysts.” *Eng. J.*, v. 21, pp. 77–99.
- MARRIOTT, J., SORENSEN, E., 2003, “A general approach to modelling membrane modules”, *Chemical Engineering Science*, v. 58, n. 22, pp. 4975 – 4990.
- MEYER, T., KEURENTJES, J., 2005, *Handbook of Polymer Reaction Engineering*. First ed. Weinheim, WILEY-VCH Verlag GmbH. ISBN: 3175723993.

- MIRANDA, D. M. V. D., DUTRA, L. D. S., WAY, D., et al., 2019, “A Bibliometric Survey of Paraffin/Olefin Separation Using Membranes”, *Membranes*, v. 9, n. 12.
- MOKHATAB, S., POE, W. A., MAK, J. Y., 2015, *Handbook of Natural Gas Transmission and Processing: Principles and Practices*. 3rd ed. Oxford, Gulf Professional Publishing.
- MORE, J. J., GARBOW, B. S., HILLSTROM, K. E., 1980, *User guide for MINPACK-1. [In FORTRAN]*, 8.
- MULDER, J., 1996, *Basic Principles of Membrane Technology*. Second ed. Netherlands, Springer Science and Business Media.
- NATIONAL ACADEMIES OF SCIENCES MEDICINE AND ENGINEERING, 2016, *The Changing Landscape Of Hydrocarbon Feedstocks for Chemical Production: Implications for Catalysis: Proceedings of a Workshop*. Washington, DC. The National Academies Press.
- NAUMAN, E. B., 2002, *Chemical Reactor Design, Optimization, and Scaleup*. McGraw-Hill.
- NIBBELKE, R.H.AND SCHEEROVÁ, J. D. C. M. M. G., 1995, “The Oxidative Coupling of Methane over MgO-Based Catalysts: A Steady-State Isotope Transient Kinetic Analysis”, *J. Catal*, v. 53, pp. 106–119.
- NOGUEIRA, E. S., PINTO, J. C., VIANNA JR, A. S., 2012, “Analysis of energy dissipation in stirred suspension polymerisation reactors using computational fluid dynamics”, *The canadian journal of chemical engineering*, v. 90, pp. 983–995.
- NOGUEIRA, E. D. S., 2011, *SIMULAÇÕES MULTIFÁSICAS DE CFD PARA A DISTRIBUIÇÃO ESPACIAL DA TAXA DE DISSIPACÃO DA ENERGIA EM REAÇÕES EM SUSPENSÃO*. Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- NOON, D., SEUBSAI, A., SENKAN, S., 2013, “Oxidative coupling of methane by nanofiber catalysts”, *Chem. Cat. Chem.*, v. 5, pp. 146–149.
- OBRADOVIĆ, A., THYBAUT, J., MARIN, G., 2016, “Oxidative coupling of methane: opportunities for microkinetic model-assisted process implementations”, *Chemical Engineering Technology*, v. 39, pp. 1996–2010.

- O'CONNELL, J., HAILE, J., 2005, *Thermodynamics: Fundamentals for Applications*. Cambridge University Press. ISBN: 9781139443173. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=1r0A5I6kQ7gC>>.
- ODIAN, G., 2004, *Principles of polymerization*. Fourth ed. New York, John Wiley and Sons, Inc. ISBN: 3175723993.
- ONOJA, O.P.AND WANG, X. K. P., 2019, “Influencing Selectivity in the Oxidative Coupling of Methane by Modulating Oxygen Permeation in a Variable Thickness Membrane Reactor”, *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, v. 135, pp. 156–167.
- OTSUKA, K., HATANO, M.AND KOMATSU, T., 1988, “Synthesis of C₂H₄ by partial oxidation of CH₄ over transition metal oxides with alkali-chlorides”, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, v. 36, pp. 383–387.
- OTSUKA, K., JINNO, K., MORIKAWA, A., 1986, “Active and selective catalysts for the synthesis of C₂H₄ and C₂H₆ via oxidative coupling of methane”, *J. Catal.*, v. 100, pp. 353–359.
- PAN, C. Y., 1986, “Gas separation by high-flux, asymmetric hollow-fiber membrane”, *AIChE Journal*, v. 32, n. 12, pp. 2020–2027.
- PANNEK, U., MLECZKO, L., 1996, “Comprehensive Model of Oxidative Coupling of Methane in a Fluidized-Bed Reactor”, *Chem. Eng. Sci.*, v. 51, pp. 3575–3590.
- PATENT US2016/0272557A1, 2016. “Efficient oxidative coupling of methane processes and systems”. Applicant: Siluria Technologies, Inc, US.
- PAUL, E. L., ATIEMO-OBENG, V. A., KRESTA, S. M., 2004a, *Handbook of industrial mixing : science and practice*. First ed. Hoboken, New Jersey, John Wiley and Sons, Inc.
- PAUL, E., ATIEMO-OBENG, V., KRESTA, S. M., 2004b, *Handbook of industrial mixing*. John Wiley and Sons, INC. ISBN: 3175723993.
- PINTO, J. C., SCHWAAB, M., 2011, *Análise de Dados Experimentais v. II*. E-papers.
- PINTO, J., LAGE, P., 2001, *Métodos Numéricos em Problemas de Engenharia Química*. 1^a ed. Rio de Janeiro, RJ, E-papers Serviços Editoriais.

- PINTO, J., RAY, W., 1995, “The dynamic behavior of continuous solution polymerization reactors - VII: experimental study of a copolymerization reactor”, *Chemical Engineering Science*, v. 50, n. 4, pp. 715–736.
- POUBEL, W. M., SILVA, C. E. F. C., NOGUEIRA, E. S., et al., 2014, “Particle Responses to Flow Field Oscillations in Heterogeneous Polymerizations Performed in Tank Reactors”, *Macromolecular Reaction Engineering*, v. 8, pp. 374–391.
- POUBEL, W. M., 2009, *ANÁLISE DE EFEITOS DE MISTURA EM REATORES DE POLIMERIZAÇÃO DO TIPO TANQUE USANDO FERRAMENTAS DE CFD*. Msc, UFRJ.
- QI, R., HENSON, M., 1998, “Optimization-based design of spiral-wound membrane systems for CO_2/CH_4 separations”, *Separation and Purification Technology*, v. 13, n. 3, pp. 209 – 225. ISSN: 1383-5866. doi: [https://doi.org/10.1016/S1383-5866\(98\)00044-6](https://doi.org/10.1016/S1383-5866(98)00044-6).
- QI, R., HENSON, M. A., 1997, “Modeling of Spiral-Wound Permeators for Multi-component Gas Separations”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 36, n. 6, pp. 2320–2331.
- RACKLEY, S. A., 2017, *Carbon capture and storage*. USA, Butterworth-Heinemann.
- RAJA, L., KEE, R., DEUTSCHMANN, O., et al., 2000, “A critical evaluation of Navier-Stokes, boundary-layer, and plug-flow models of the flow and chemistry in a catalytic-combustion monolith”, *Catal. Today*, v. 59, pp. 47–60.
- RAMKRISHNA, D., 2000, *Population Balances: Theory and Applications to Particulate Systems in Engineering*. First ed. San Diego, CA, Academic Press.
- RAMKRISHNA, D., 1985, “The status of population balances”, *Rev. Chemical Engineering*, v. 3, pp. 49–95.
- ROBESON, L., 1991, “Correlation of separation factor versus permeability for polymeric membranes”, *Journal of Membrane Science*, v. 62, pp. 165–185.
- ROUDSARI, S. F., EIN-MOZAFFARI, F., DHIB, R., 2013, “Use of CFD in modeling MMA solution polymerization in a CSTR”, *Chemical Engineering Journal*, v. 219, pp. 429–442.

- SAFARI, M., GHANIZADEH, A., MONTAZER-RAHMATI, M. M., 2009, “Optimization of membrane-based CO₂-removal from natural gas using simple models considering both pressure and temperature effects”, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, v. 3, n. 1, pp. 3 – 10. ISSN: 1750-5836. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2008.05.001>. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S175058360800039X>>.
- SALEHI, M., ASKARISHAHI, M., GODINI, H. R., et al., 2016, “CFD Simulation of Oxidative Coupling of Methane in Fluidized-Bed Reactors: A Detailed Analysis of Flow-Reaction Characteristics and Operating Conditions”, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 0, pp. 0.
- SALIM, W., VAKHARIA, V., CHEN, Y., et al., 2018, “Fabrication and field testing of spiral-wound membrane modules for CO₂ capture from flue gas”, *Journal of Membrane Science*, v. 556, pp. 126–137.
- SALIM, W., HAN, Y., VAKHARIA, V., et al., 2019, “Scale-up of amine-containing membranes for hydrogen purification for fuel cells”, *Journal of Membrane Science*, v. 573, pp. 465–475.
- SANTOS, J. G. F., PEIXOTO, L. S., NELE, M., et al., 2006, “Theoretical and Experimental Investigation of the Production of PMMA-Based Bone Cement”, *Macromolecular Symposia*, v. 243, n. 1 (nov), pp. 1–12. doi: 10.1002/masy.200651101. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/2Fmasy.200651101>>.
- SANTOS, J. G., WAY, D. V., MELO, P. A., et al., 2011, “Analysis of Near Infrared Spectra during Methyl methacrylate (MMA) Suspension Polymerizations”, *Macromolecular Symposia*, v. 299-300, n. 1 (jan), pp. 57–65. doi: 10.1002/masy.200900155. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/2Fmasy.200900155>>.
- SANTOS JR., J. G. F. D., 2012, *Monitoramento e Controle dos Tamanhos de Partículas em Polimerizações em Suspensão do MMA*. Dsc, PE/COP-PE/UFRJ.
- SARSANI, S., WEST, D., LIANG, W., et al., 2017a, “Hybrid Modeling of Methane Reformers. 1. A Metamodel for the Effectiveness Factor of a Catalyst Pellet with Complex Geometry”, *Chemical Engineering Journal*, v. 328, pp. 484–496.

- SARSANI, S., WEST, D., L. W., BALAKOTAIAH, V., 2017b, “Autothermal oxidative coupling of methane with ambient feed temperature”, *Chem. Eng. J.*, v. 328, pp. 484–496.
- SCHELL, W. J., HOUSTON, C. D., 1982, “Spiral-wound permeators for purifications and recovery”, *Chem. Eng. Prog.; (United States)*, v. 78, n. 10.
- SCHLICHTING, H., GERSTEN, K., 2017, *Boundary-Layer Theory*. First ed. Berlin, Heidelberg, Springer Berlin Heidelberg.
- SCHOLES, C.A.AND STEVENS, G., KENTISH, S., 2012, “Membrane gas separation applications in natural gas processing”, *Fuel*, v. 96, pp. 15–28.
- SCHOLZ, M., HARLACHER, T., MELIN, T., et al., 2013, “Modeling Gas Permeation by Linking Nonideal Effects”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 52, n. 3, pp. 1079–1088.
- SCHOLZ, M., ALDERS, M., LOHAUS, T., et al., 2015, “Structural optimization of membrane-based biogas upgrading processes”, *Journal of Membrane Science*, v. 474, pp. 1 – 10. ISSN: 0376-7388. doi: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.08.032>. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738814006486>>.
- SCHWAAB, M., PINTO, J. C., 2007, *Análise de Dados Experimentais I – Fundamentos de Estatística e Estimação de Parâmetros*. 1^a ed. Rio de Janeiro, RJ, E-papers Serviços Editoriais.
- SCHWACH, P.AND PAN, X. B. X., 2017, “Direct Conversion of Methane to Value-Added Chemicals over Heterogeneous Catalysts: Challenges and Prospects”, *Chem. Rev.*, v. 117, pp. 8497–8520.
- SEYEDNEJADIAN, S., YAGHOBI, N., MAGHREBI, R., et al., 2011, “CFD modeling of reaction and transfer through a single pellet: Catalytic oxidative coupling of methane”, *Journal of Natural Gas Chemistry*, v. 20, pp. 356–363.
- SHI, B., MARCHETTI, P., PESHEV, D., et al., 2015, “Performance of spiral-wound membrane modules in organic solvent nanofiltration – Fluid dynamics and mass transfer characteristics”, *Journal of Membrane Science*, v. 494, pp. 8 – 24.
- SHI, L., LIANG, X., 2011, “An Object-Oriented Approach for Structure Design of Property Calculation Programs Using Equations of State”, *Industrial*

Engineering Chemistry Research, v. 50, n. 10, pp. 6404–6412. doi: 10.1021/ie101547t.

- SHIMEKIT, B., MUKHTAR, H., 2012, “Natural Gas Purification Technologies - Major Advances for CO₂ Separation and Future Directions”. In: Al-Megren, H. A. (Ed.), *Advances in Natural Gas Technology*, IntechOpen, cap. 9, Rijeka.
- SHINDO, Y., HAKUTA, T., YOSHITOME, H., et al., 1985, “Calculation Methods for Multicomponent Gas Separation by Permeation”, *Separation Science and Technology*, v. 20, n. 5-6, pp. 445–459.
- SHINNAR, R., 1961, “On the behavior of liquid dispersions in mixing vessels”, *J. Fluid. Mech.*, v. 10, pp. 259–275.
- SILURIA, 2022. “Oxidative Coupling of Methane”. Disponível em: <https://siluria.com/Technology/Oxidative_Coupling_of_Methane>. Acessado em 18 de fevereiro de 2022.
- SINEV, M. Y., GORDIENKO, Y. A., 2009, “Kinetics of oxidative coupling of methane : Bridging the gap between comprehension and description”, *Journal of Natural Gas Chemistry*, v. 18, pp. 273–287.
- SIQUEIRA, D. A., 2014, *Aplicação da fluidodinâmica computacional na avaliação dos efeitos associados à ruptura de tubo de trocador de calor*. Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- SMITH, R., 2005a, *Chemical process design and integration*. First ed. Hoboken, USA, John Wiley and Sons.
- SMITH, R., 2005b, *Chemical process design and integration*. First ed. Hoboken, USA, John Wiley and Sons.
- SOARES, R. D. P., SECCHI, A. R., 2012, “Structural analysis for static and dynamic models”, *Mathematical and Computer Modelling*, v. 55, pp. 1051–1067.
- SPEIGHT, J. G., 2007, *Natural Gas: A Basic Handbook*. First ed. Houston, Texas, Gulf Publishing Company.
- SPOGIS, N., 2006, *Metodologia para determinação de curvas de potência e fluxos característicos para impelidores axiais, radiais e tangenciais utilizando a fluidodinâmica computacional*. Msc, Unicamp, SP.

- STANSCH, Z. AND MLECZKO, L., BAERNS, M., 1997, “Comprehensive Kinetics of Oxidative Coupling of Methane over the La₂O₃/CaO catalyst”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 36, pp. 2568–2579.
- STATISTA, 2023. “Production of plastics worldwide from 1950 to 2021”. Disponível em: <<https://www.statista.com/statistics/282732/global-production-of-plastics-since-1950/>>. Acessado em 17 de julho de 2023.
- SUN, Z. AND WEST, D. G. P. B. V., 2020, “Scale-up Analysis of Autothermal Operation of Methane Oxidative Coupling with La₂O₃/CaO Catalyst”, *AIChE J.*, v. 66, pp. e16949.
- SUN, J. AND THYBAUT, J. M. G., 2008, “Microkinetics of Methane Oxidative Coupling”, *Catal. Today*, v. 137, pp. 90–102.
- SUN, Z., WEST, D. H., BALAKOTIAH, V., 2018, “Bifurcation analysis of catalytic partial oxidations in laboratory-scale packed-bed reactors with heat exchange”, *Chemical Engineering Journal*, v. 377.
- TU, J., YEOH, G. H., LIU, C., 2008, *Computational Fluid Dynamics: a practical approach*. First ed. Burlington,, Oxford: Butterworth-Heinemann.
- UGLIETTI, R. AND BRACCONI, M. M. M., 2018, “Coupling CFD-DEM and Microkinetic Modeling of Surface Chemistry for the Simulation of Catalytic Fluidized Systems”, *React. Chem. Eng.*, v. 3, pp. 527–539.
- VALADKHANI, A. AND SHAHROKHI, M. P. M. Z. S., 2013, “Simulation and Experimental Studies of Methane Oxidative Coupling Reaction in a Bench Scale Fixed Bed Reactor.” *Energy Sources Part A Recover. Util. Environ. Eff.*, v. 35, pp. 1418–1426.
- VANDEWALLE, L. A., DE VIJVER, R. V., GEEM, K. M. V., et al., 2019a, “The role of mass and heat transfer in the design of novel reactors for oxidative coupling of methane”, *Chemical Engineering Science*, v. 198, pp. 268 – 289.
- VANDEWALLE, L. A., GONZALEZ-QUIROGA, A., PERREAULT, P., et al., 2019b, “Process Intensification in a Gas-Solid Vortex Unit Computational Fluid Dynamics Model Based Analysis and Design”, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 58, pp. 12751–12765.

- VANDEWALLE, L. A., LENGYEL, I., WEST, D. H., et al., 2019c, “Catalyst ignition and extinction: A microkinetics-based bifurcation study of adiabatic reactors for oxidative coupling of methane”, *Chemical Engineering Science*, v. 199, pp. 635–651.
- VANDEWALLE, L. A., GEEM, K. M. V., MARIN, G. B., 2021a, “catchyFOAM Euler-Euler CFD Simulations of Fluidized Bed Reactors with Microkinetic Modeling of Gas-Phase and Catalytic Surface Chemistry”, *Energy and Fuels*, v. 35, pp. 2545–2561.
- VANDEWALLE, L. A., GEEM, K. M. V., MARIN, G. B., 2021b, “CFD-based assessment of steady-state multiplicity in a gas-solid vortex reactor for oxidative coupling of methane”, *Chemical Engineering and Processing, Process Intensification*, v. 165, pp. 108434.
- VAZQUEZ, B., ROMAN, J. S., DEB, S., et al., 1998, “Application of long chain amine activator in conventional acrylic bone cement”, *Journal of Biomedical Materials Research*, v. 43, n. 2, pp. 131–139. doi: 10.1002/(sici)1097-4636(199822)43:2<131::aid-jbm7>3.0.co;2-p. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002%2F%28sici%291097-4636%28199822%2943%3A2%3C131%3A%3Aaid-jbm7%3E3.0.co%3B2-p>>.
- VONKA, M., SOOS, M., 2015, “Characterization of liquid-liquid dispersions with variable viscosity by coupled computational fluid dynamics and population balances”, *Industrial and Engineering Chemistry*, v. 61, pp. 2403–2414.
- VOSKRESENSKAYA, E., ROGULEVA, V.G.AND ANSHITS, A., 1995, “Oxidant activation over structural defects of oxide catalysts in oxidative methane coupling.” *Catal. Rev.*, v. 37, pp. 101–1432.
- WANG, K., JI, S., SHI, X., et al., 2009, “Autothermal oxidative coupling of methane on the SrCO₃/Sm₂O₃ catalysts”, *Catal. Commun.*, v. 10, pp. 807–810.
- WANKAT, P., 2012, *Separation Process Engineering: Includes Mass Transfer Analysis*. Thrid ed. Westford, Massachusetts, USA, Prentice Hall.
- WILTSE, L. L., HALL, R. H., STENEHJEM, J. C., 1957, “Experimental Studies Regarding the Possible Use of Self-Curing Acrylic in Orthopaedic Surgery”, *J. Bone Joint Surg. Am*, v. 39, n. 4 (jul), pp. 961–972.
- WINSLOW, F. H., MATREYEK, W., 1951, “Particle Size in Suspension Polymerization”, *Industrial and Engineering Chemistry*, v. 43, pp. 1108–1112.

- WOLF, E., 1992, *Methane Conversion by Oxidative Processes: Fundamental and Engineering Aspects*. First ed. Van Nostrand Reinhold, Springer, Dordrecht.
- WORSTELL, J., 2014, *Dimensional Analysis*. First ed. USA, Butterworth-Heinemann.
- XIE, L., LIU, Q., LUO, Z. H., 2018, “A multiscale CFD-PBM coupled model for the kinetics and liquid–liquid dispersion behavior in a suspension polymerization stirred tank”, *Chemical Engineering Research and Design*, v. 130, pp. 1–17.
- YAGHOBI, N., GHOREISHY, M., 2008, “Oxidative Coupling of Methane in a Fixed Bed Reactor over Perovskite Catalyst: A Simulation Study Using Experimental Kinetic Model.” *J. Nat. Gas Chem.*, v. 17, pp. 8–16.
- ZANTHOFF, H. W., BAERNS, M., 1990, “Oxidative Coupling of Methane in the Gas Phase. Kinetic Simulation and Experimental Verification”, *Ind. Eng. Chem. Res*, v. 29, n. 1, pp. 2–10.
- ZAVYALOVA, U., HOLENA, M., SCHLÖGL, R., et al., 2011, “Statistical analysis of past catalytic data on oxidative methane coupling for new insights into the composition of high-performance catalysts.” *Chem. Cat. Chem.*, v. 3, pp. 1935–1947.

Apêndice A

Modelagem cinética da polimerização em suspensão do MMA

A cinética de polimerização em suspensão do MMA foi amplamente estudada na literatura (ACHILIAS e KIPARISSIDES, 1988; KALFAS e RAY, 1993; PINTO e RAY, 1995). Como já comentado na Seção 3.1, a reação de polimerização em suspensão via radicais livres ocorre em cada gota de monômero seguindo mecanismo similar ao da polimerização em massa. As principais etapas desse mecanismo são: a iniciação, a propagação e a terminação (MACHADO *et al.*, 2007; ODIAN, 2004).

Na etapa de iniciação há a formação de dois radicais livres (R) oriundos da decomposição térmica, química ou fotoquímica do iniciador (I). Em seguida, uma molécula de monômero (M) reage com um radical livre, rompendo a ligação dupla entre os carbonos e originando um radical polimérico de tamanho unitário (P_1), caracterizando o início da etapa de propagação. Durante essa etapa há o crescimento da cadeia polimérica através da adição de uma molécula de monômero a um radical de tamanho i (P_i) adicionando assim mais um mero à cadeia polimérica. Em seguida, a cadeia viva com dois meros reage com mais uma molécula de monômero, formando uma molécula de polímero vivo de tamanho $i + 1$ (P_{i+1}), para dar prosseguimento a propagação.

Na etapa de propagação pode ocorrer ainda reações de transferência de cadeia, que caracterizam-se pela perda de reatividade do radical polimérico causada por outra molécula presente no meio, que pode ser o monômero, o solvente, um agente de transferência de cadeia ou até uma molécula de polímero morto. Resultando em uma molécula de polímero morto (Λ_i) e um radical polimérico de tamanho unitário.

Por fim, acontece a terminação. Ela pode suceder-se por desproporcionamento ou combinação. No desproporcionamento, duas moléculas de polímero vivo, de tamanho i (P_i) e j (P_j), interagem através da transferência de um átomo de hidrogênio de uma cadeia para a outra, gerando os respectivos polímeros mortos Λ_i e Λ_j . Uma das moléculas mortas, nesse caso, apresenta uma insaturação. Já na combinação,

ocorre a reação entre os radicais livres dos polímeros vivos P_i e P_j , gerando uma cadeia de polímero morto de tamanho $i + j$ (Λ_{i+j}).

A Tabela A.1 apresenta um resumo das etapas do mecanismo cinético descrito e suas respectivas taxas de reação.

Tabela A.1: Etapas do mecanismo de polimerização do MMA.

Etapa	Reação	Taxa
Iniciação:		
Decomposição	$I \xrightarrow{k_{id}} 2R$	$R_{id} = k_{id}I$
Iniciação de cadeia	$R + M \xrightarrow{k_{ic}} P_1$	$R_{ic} = k_{ic}RM$
Propagação:		
	$P_i + M \xrightarrow{k_P} P_{i+1} \quad i \geq 2$	$R_P = k_P P_i M$
Transferência de cadeia:		
Monômero	$P_i + M \xrightarrow{k_{tm}} P_1 + \Lambda_i$	$R_{tm} = k_{tm} P_i M$
Terminação:		
Combinação	$P_i + P_j \xrightarrow{k_{tc}} \Lambda_{i+j}$	$R_{tc} = k_{tc} P_i P_j$
Desproporcionamento	$P_i + P_j \xrightarrow{k_{td}} \Lambda_i + \Lambda_j$	$R_{td} = k_{td} P_i P_j$

A partir do mecanismo cinético descrito a cima é possível elaborar um modelo matemático para a polimerização em suspensão do MMA, o qual é baseado nas equações fundamentais de balanços de massa. Para essa elaboração algumas hipóteses são consideradas, as quais serão apresentadas a seguir:

1. Estado quase-estacionário: essa hipótese leva em consideração que os radicais livres, por serem altamente reativos, desaparecem logo após se formarem, ou seja não há acúmulo de radicais livres no sistema, isto é as derivadas em relação a esses constituintes será zero;
2. Todas as reações são irreversíveis e elementares;
3. Cadeia Longa (LCA): a hipótese enuncia que para um certo tamanho de cadeia ($i \geq 10$) a difusão translacional perde importância frente a difusão segumetal, ou seja, o sistema perde sua mobilidade fazendo com que todas as cadeias tenham a mesma velocidade de reação independente do tamanho. Sendo assim as constantes das taxas de reação são consideradas independentes do tamanho da cadeia;
4. Há existência de efeito gel e vítreo;

5. O sistema de reação é constituído por um tanque de mistura não homogêneo, operando em regime de batelada.
6. Há existência de reações de transferência de cadeia, porém a taxa para o monômero ocorre preferencialmente em relação às demais;
7. Gotas homogêneas: considera-se que a concentração dos reagentes dentro das gotas são iguais;
8. Modelo é a parâmetros concentrados, ou seja, não há dependência espacial das variáveis dependentes (concentração, temperatura e pressão) dentro do reator;
9. Equilíbrio térmico entre as fases;

A.1 Balanços de massa

Definem-se abaixo as expressões para os balanços de massa individuais para cada componente considerando as hipóteses citadas acima.

1. Iniciador (I):

$$\frac{dI}{dt} = -fk_{id}[I]V_O \quad (\text{A.1})$$

2. Radical (R):

$$\frac{dR}{dt} = 2fk_{id}[I]V_O - k_{ic}[R][M] \quad (\text{A.2})$$

3. Monômero (M):

$$\frac{dM}{dt} = -2fk_{id}[I]V_O - k_p[M] \sum_{i=1}^{\infty} P_i + k_{tm}[M] \sum_{i=1}^{\infty} P_i \quad (\text{A.3})$$

4. Cadeia polimérica ativa (P_i):

Para $i=1$:

$$\begin{aligned} \frac{dP_1}{dt} = & 2fk_{id}[I]V_O - k_p[M][P_1] - k_{tm}[M][P_1] + k_{tm}[M] \sum_{i=1}^{\infty} P_i \\ & - (k_{tc} + k_{td})[P_1] \sum_{i=1}^{\infty} P_i \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

Para $i=1$:

$$\begin{aligned} \frac{dP_i}{dt} = & -k_p[M][P_i] + k_p[M][P_{i-1}] - k_{tm}[M][P_i] \\ & - (k_{tc} + k_{td})[P_i] \sum_{j=1}^{\infty} P_j \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

5. Cadeia polimérica desativada (Λ_i)

$$\frac{d\Lambda_i}{dt} = k_{tm}[M][P_i] - \frac{k_{tc}}{2} \sum_{j=1}^{\infty} P_j P_{i-j} + k_{td}[P_i] \sum_{j=1}^{\infty} P_j \quad (\text{A.6})$$

As equações de taxas para as cadeias poliméricas vivas e mortas, P_i e Λ_i , respectivamente, constituem um número virtualmente infinito de equações diferenciais a serem resolvidas. No entanto, a partir da técnica dos momentos é possível calcular propriedades como massa molar média e índice de polidispersão, com apenas os momentos de ordem 0, 1 e 2, reduzindo assim o número de equações a serem resolvidas. Os momentos vivos e mortos são calculados de acordo com as Equações (A.7) e (A.8), respectivamente.

$$\lambda_k = \sum_{i=1}^{\infty} i^k P_i \quad (\text{A.7})$$

$$\mu_k = \sum_{i=1}^{\infty} i^k P_i \quad (\text{A.8})$$

Para que os momentos apareçam na equações dos balanços é necessário multiplicar as Equações (A.4) a (A.6) por i^k e depois aplicar o somatório, resultando em:

1. Momento vivo de ordem zero (λ_0):

$$\frac{d\lambda_0}{dt} = 2fk_{id}[I]V_O - \frac{(k_{tc} + k_{td})}{V_O} \lambda_0^2 \quad (\text{A.9})$$

2. Momento vivo de ordem um (λ_1):

$$\begin{aligned} \frac{d\lambda_1}{dt} = & 2fk_{id}[I]V_O + k_p[M]\lambda_0 + k_{tm}[M](\lambda_0 - \lambda_1) \\ & - \frac{(k_{tc} + k_{td})}{V_O} \lambda_0 \lambda_1 \end{aligned} \quad (\text{A.10})$$

3. Momento vivo de ordem dois (λ_2):

$$\begin{aligned} \frac{d\lambda_2}{dt} = & 2fk_{id}[I]V_O + k_p[M](\lambda_0 + 2\lambda_1) + k_{tm}[M](\lambda_0 - \lambda_2) \\ & - \frac{(k_{tc} + k_{td})}{V_O}\lambda_0\lambda_2 \end{aligned} \quad (\text{A.11})$$

4. Momento morto de ordem zero (μ_0):

$$\frac{d\mu_0}{dt} = k_{tm}[M]\lambda_0 + \frac{(k_{tc}/2 + k_{td})}{V_O}\lambda_0^2 \quad (\text{A.12})$$

5. Momento morto de ordem um (μ_1):

$$\frac{d\mu_1}{dt} = k_{tm}[M]\lambda_1 + \frac{(k_{tc} + k_{td})}{V_O}\lambda_0\lambda_1 \quad (\text{A.13})$$

6. Momento morto de ordem dois (μ_2):

$$\frac{d\mu_2}{dt} = k_{tm}[M]\lambda_2 + \frac{k_{td}}{V_O}\lambda_0\lambda_2 + \frac{k_{tc}}{V_O}(\lambda_0\lambda_2 + \lambda_1^2) \quad (\text{A.14})$$

O tamanho médio da cadeia por número (i_n), o tamanho médio por peso (i_w) e o índice de polidispersão (IPD) podem ser calculados por meio dos momentos de ordem 0, 1 e 2, como é mostrado a seguir:

$$\begin{aligned} i_n &= \frac{\lambda_1 + \mu_1}{\lambda_0 + \mu_0}; \\ i_w &= \frac{\lambda_2 + \mu_2}{\lambda_1 + \mu_1}; \\ IPD &= i_w/i_n \end{aligned}$$

Logo, a massa molar numérica média (\bar{M}_n) e a massa molar ponderada média (\bar{M}_w) podem ser obtidas através da seguinte equação:

$$\begin{aligned} \bar{M}_n &= MM_{mero} * i_n; \\ \bar{M}_w &= MM_{mero} * i_w; \end{aligned}$$

Com a definição de todos os balanços de massa, é possível calcular a variação de volume da fase orgânica por meio das Equações (A.15) a (A.17)

$$V_{MMA} = \frac{MM_{MMA}M}{\rho_{MMA}} \quad (\text{A.15})$$

$$V_{PMA} = \frac{MM_{MMA}(\lambda_1 + \mu_1)}{\rho_{PMA}} \quad (\text{A.16})$$

$$V_O = V_{MMA} + V_{PMMA} \quad (\text{A.17})$$

A.1.1 Efeito gel e vítreo

Os sistemas de polimerização são muito susceptíveis a efeitos difusionais, como o efeito gel (g_t) e vítreo (g_p). Devido a exotermicidade das reações de polimerização, principalmente a etapa de propagação, a temperatura do meio reacional cresce consideravelmente intensificando a taxa de reação que por consequência aumenta a viscosidade do meio. Esse fenômeno é conhecido como efeito gel (MACHADO *et al.*, 2007).

Também conhecido como autoaceleração ou efeito Trommsdorff-Norrish, este fenômeno está relacionado ao processo de difusão das espécies moleculares, que é dificultado pelo aumento da viscosidade do meio durante as reações de polimerização. Esse fenômeno influencia as propriedades finais do produto, gerando distribuições de tamanhos de partícula e de massas molares mais largas. Geralmente, o efeito gel ocorre quando as conversões de monômero atingem a faixa de 20 a 40% e causa o aumento da temperatura do meio reacional, podendo levar ao descontrole térmico do reator (KIPARISSIDES, 1996; MACHADO *et al.*, 2007).

Além do efeito gel, outro fenômeno ocorre durante a polimerização, o efeito vítreo. Ele é caracterizado pela perda de mobilidade translacional do sistema, devido a elevada viscosidade do meio. Esse cenário ocorrer exatamente na temperatura vítrea (T_g) do meio. A perda de mobilidade deve-se ao fato da redução da constante cinética de propagação, k_p . A T_g do meio reacional tende a aumentar com a conversão de monômero e a polimerização tende a cessar se a T_g da solução polimérica exceder a temperatura da reação, pois a mobilidade molecular no meio reacional fica muito baixa. Uma consequência desse fenômeno é o congelamento da mistura reacional em conversões superiores a 90%. Além disso, esse efeito faz com que a quantidade de monômero residual aumente, influenciando negativamente as propriedades mecânicas do polímero final (KIPARISSIDES, 1996; MACHADO *et al.*, 2007; SANTOS JR., 2012).

Dessa forma, para um total entendimento da polimerização, fica evidente a necessidade de alguma correção para as constantes cinéticas de propagação e terminação, uma vez que ambas podem mudar ao longo da reação. Existem na literatura alguns trabalhos sobre os efeitos gel e vítreo que propõem correlações para essas funções. Dentro desse contexto, pode-se destacar a Teoria do Volume Livre. O volume livre (v_f) é definido como o espaço vazio não ocupado por moléculas no meio. Trabalhos baseados nessa teoria descrevem de forma satisfatória os efeitos gel e vítreo em sistemas usuais de polimerização (KIPARISSIDES, 1996; SANTOS JR., 2012). Abaixo apresentam-se as correlações para os efeitos gel e vítreo descritas por PINTO e RAY

(1995).

$$g_t = \begin{cases} 0,10575 \cdot \exp(17,5v_f - 0,01715(T - 273,15)), & \text{para } v_f > v_{ftc} \\ 2,3 \cdot 10^{-6} \exp(75v_f), & \text{para } v_f \leq v_{ftc} \end{cases} \quad (\text{A.18})$$

$$g_p = \begin{cases} 1, & \text{para } v_f > v_{fpc} \\ 7,1 \cdot 10^{-5} \exp(171,53v_f), & \text{para } v_f \leq v_{fpc} \end{cases} \quad (\text{A.19})$$

em que, v_{ftc} e v_{fpc} são o volume crítico para a terminação e para a propagação, respectivamente, calculados da seguinte forma:

$$v_{ftc} = 0,1856 - 2,965 \cdot 10^{-4}(T - 273,15)$$

$$v_{fpc} = 0,05$$

Apêndice B

Fundamentos de CFD

Resumidamente, a solução do problema de escoamento de fluidos pela técnica de CFD envolve a solução de um conjunto de equações diferenciais parciais (EDPs) não-lineares, em um volume de controle, com condições de contorno e iniciais bem definidas. Esse sistema de equações representa as leis de conservação de massa, da quantidade de movimento e da energia. Essas EDPs são resolvidas por meio de métodos numéricos, dentre os quais destacam-se o método dos volumes finitos (MVF), o método das diferenças finitas (MDF) e o método dos elementos finitos (MEF). Nessa formulação, o domínio fluido é dividido em um determinado número de elementos computacionais e a solução é obtida para cada um desses elementos. Como resultado, uma aproximação do valor de cada uma das variáveis, velocidade e pressão, por exemplo, em pontos específicos ao longo do domínio pode ser obtida. Desta forma, obtém-se uma imagem completa do comportamento do fluido, como pode ser observado na Figura B.1, que mostra a solução para o campo de velocidade do ar passando em um cilindro (SIQUEIRA, 2014).

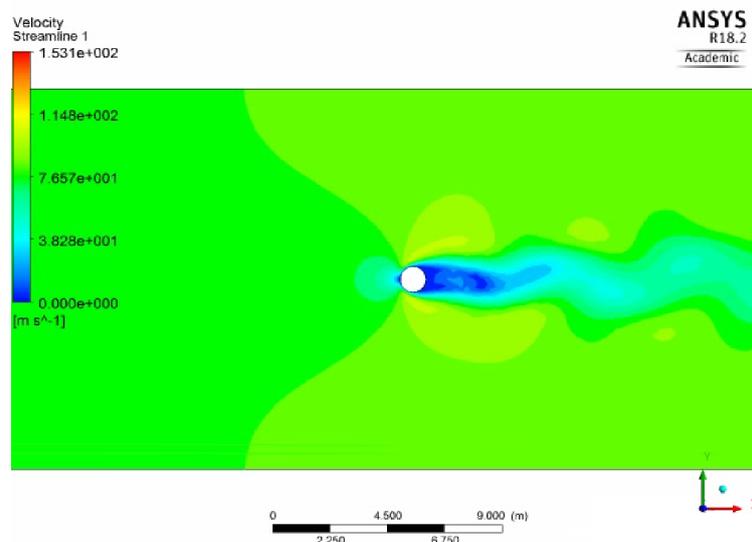


Figura B.1: Campo de velocidades do gás que atravessa um cilindro.

B.1 Equação de conservação da massa

A equação de conservação de massa, ou equação da continuidade, como também é conhecida, é definida pela Equação (B.1), na qual o primeiro termo da esquerda refere-se à taxa de variação da massa específica no tempo e o segundo descreve o fluxo líquido de massa no elemento (TU *et al.*, 2008).

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\rho \vec{v}) = 0 \quad (\text{B.1})$$

B.2 Equação da conservação de quantidade de movimento

A lei de conservação da quantidade de movimento é um enunciado da segunda lei de Newton que estabelece que a taxa de variação da quantidade de movimento em uma partícula de fluido é equivalente à soma das forças que atuam sobre essa partícula. Essas forças podem ser divididas em forças externas \vec{f}_e e forças internas \vec{f}_i , dependendo da natureza do problema estudado. A equação de conservação da quantidade de movimento transiente é descrita pela Equação (B.2), em que \mathbf{I} é o tensor unitário, p é a pressão e τ é o tensor de tensões cisalhantes viscosas (TU *et al.*, 2008).

$$\frac{\partial \rho \vec{v}}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\rho \vec{v} \cdot \vec{v} + p \mathbf{I} - \tau) = \rho \vec{f}_e \quad (\text{B.2})$$

B.3 Equação da conservação da energia total

A quantidade de energia conservada é a energia total E , definida como a soma entre a energia interna e cinética por unidade de massa conforme descrito na Equação (B.3).

$$E = U + \frac{\vec{v}^2}{2} \quad (\text{B.3})$$

As fontes de calor que podem ocasionar variação na energia total do sistema podem ser o trabalho das forças sobre o sistema, \vec{Q}_s , e o calor transmitido para o sistema, Q_v . As fontes Q_v consistem na soma do trabalho realizado pelas forças de volume f_e e das fontes de calor, definidas por q_H . Desta forma, as fontes Q_v são definidas conforme mostrado na Equação (B.4). Já as fontes \vec{Q}_s consistem no trabalho realizado no fluido pelas tensões cisalhantes internas que agem na superfície

do volume, dadas pela Equação (B.5) (TU *et al.*, 2008).

$$Q_v = \rho \vec{f}_e \cdot \vec{v} + q_H \quad (\text{B.4})$$

$$\vec{Q}_s = \sigma \cdot \vec{v} = -\rho \vec{v} + \tau \cdot \vec{v} \quad (\text{B.5})$$

O calor adicionado à partícula de fluido devido à condução térmica molecular é definido pela lei de Fourier (condução de calor), definida pela Equação (B.6), em que \vec{F}_D refere-se ao fluxo difusivo de calor, T é a temperatura absoluta e k é a condutividade térmica do fluido (TU *et al.*, 2008).

$$\vec{F}_D = -k \vec{\nabla} T \quad (\text{B.6})$$

Aplicando a primeira lei da termodinâmica e as definições apresentadas anteriormente, a equação de conservação de energia transiente pode ser escrita, como mostrado na Equação (B.7), em que o termo W_f se refere ao trabalho das forças externas descrito pela Equação (B.8).

$$\frac{\partial \rho E}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\rho \vec{v} E) = \vec{\nabla} \cdot (k \vec{\nabla} T) + \vec{\nabla} \cdot (\sigma \cdot \vec{v}) + W_f + q_H \quad (\text{B.7})$$

$$W_f = \rho \vec{f}_e \cdot \vec{v} \quad (\text{B.8})$$

B.4 Turbulência

Um conceito muito importante e necessário para a modelagem CFD é o da **Turbulência**, que pode ser compreendida como um conjunto complexo de fenômenos físicos simultâneos de difícil definição. A turbulência é um fenômeno tridimensional, dissipativo, rotacional, aleatório e irregular, para o qual soluções analíticas das equações de Navier-Stokes são raramente obtidas, devido principalmente às fortes não linearidades introduzidas pelos termos advectivos (NOGUEIRA, 2011).

De acordo com a Teoria de Kolgomorov, as escalas de turbulência se desenvolvem em três intervalos: o intervalo das grandes escalas, o intervalo inercial e o intervalo das pequenas escalas ou dissipativo. Na pequenas escalas há a dissipação de energia em calor independente da geometria do sistema e fortemente influenciada pela viscosidade, como por exemplo as reações químicas. Já nas grandes escalas, ocorre o transporte das propriedades do escoamento e de energia. Elas ocorrem em escoamentos com números de Reynolds superiores a 10^4 , apresentam dimensões na mesma ordem de grandeza do sistema e são praticamente independentes da viscosidade. E o intervalo inercial, ou escalas médias, é responsável pelo transporte de propriedades das grandes para as pequenas escalas (MALISKA, 2004b).

Para representar o comportamento turbulento do escoamento, existe uma série de modelos matemáticos, utilizados em complemento das equações apresentadas anteriormente. Os métodos mais utilizados para a resolução desses problemas são os métodos por médias de Reynolds (Reynolds Averaged Navier-Stokes , RANS), a simulação de grandes escalas (Large Edge Simulation , LES) e a simulação numérica direta (Direct Numerical Simulation , DNS), as quais serão apresentadas a seguir.

No método DNS as equações de Navier-Stokes são resolvidas na sua forma completa, em todos os pontos da malha e para todas as escalas temporais e espaciais do escoamento, sem recorrer a qualquer tipo de modelo de turbulência. Apesar da grande precisão dos resultados obtidos, trata-se de uma técnica de alto custo computacional. Já no método LES, as equações de Navier-Stokes são filtradas no espaço físico e/ou no espectro de frequência. As estruturas turbulentas responsáveis pelo transporte de quantidade de movimento e de energia são determinadas diretamente. Assim, as equações que governam as grandes escalas dos escoamentos turbulentos são obtidas com auxílio de uma operação de filtragem espacial das equações de continuidade e quantidade de movimento linear. Posteriormente, a equação resultante apresenta termos não resolvidos pela malha (escalas menores), que são denominados de tensões de Reynolds de sub-malha (Sub Grid Scale Reynolds Stress - SGS) e devem ser modelados (TU *et al.*, 2008).

Por fim, tem-se o método RANS no qual as propriedades do escoamento podem ser decompostas em uma quantidade média e uma flutuação associada à turbulência. Utilizando esta operação de decomposição em todas as propriedades do escoamento, obtém-se uma equação para solução do escoamento médio através de uma média temporal das equações de Navier-Stokes. Este é o método mais utilizado nas análises de CFD, produzindo bons resultados com baixos custos computacionais (NOGUEIRA, 2011; SIQUEIRA, 2014; TU *et al.*, 2008).

No que diz respeito ao modelo matemático utilizado na formulação do modelo de turbulência, os mesmos podem ser classificados em: (i) algébricos; (ii) de duas equações e (iii) de tensões de Reynolds. A abordagem mais utilizada para a modelagem da turbulência é a técnica de RANS com o uso de modelos de duas equações, principalmente os modelos $k - \varepsilon$ e suas variantes. O modelo $k - \varepsilon$ envolve a modelagem de duas equações diferenciais de transporte, a energia cinética turbulenta, k , e a taxa de dissipação de energia cinética turbulenta, ε (NOGUEIRA, 2011; SIQUEIRA, 2014; TU *et al.*, 2008).

B.5 Método de discretização

Para resolver as equações dos problemas de mecânica dos fluidos, comentadas anteriormente, métodos numéricos são necessários. Os mais utilizados são o método

das diferenças finitas (MDF), o método dos elementos finitos (MEF) e o método dos volumes finitos (MVF), sendo este último o utilizado pelo FLUENT para discretizar as equações governantes.

No MVF o domínio do problema é dividido em pequenas sub-regiões chamadas volumes de controle. As equações são discretizadas e resolvidas iterativamente para cada volume, de acordo com as etapas listadas abaixo. Como resultado, uma aproximação do valor de cada variável é obtido para cada ponto específico da região de interesse (MALISKA, 2004b).

B.6 Malha

Outra etapa importante na resolução de problemas de mecânica dos fluidos com auxílio de técnicas de CFD é a definição e parametrização da malha a ser utilizada, pois é com esse processo que se garante que os mesmos parâmetros computacionais vão ser utilizados nas diferentes condições físicas do problema. A malha é a representação discreta do domínio físico e a parametrização da mesma é a determinação de parâmetros geométricos e de refinamento que impactam na solução numérica. Essa etapa constitui a tarefa mais complicada do processo de simulação, pois requer muito trabalho e dedicação, uma vez que a malha precisa respeitar a geometria do problema físico, evitando elementos distorcidos (MALALASEKERA e VERSTEEG, 1995).

As malhas são classificadas de acordo como os elementos que são gerados, podendo ser: (i) **malha estruturada ortogonal**, a qual é caracterizada pela ortogonalidade perfeita e pela conectividade regular dos seus elementos; (ii) **malha não estruturada**, a qual possui uma conectividade irregular dos seus elementos; (iii) **malha estruturada não ortogonal**, a qual varia a ortogonalidade de seus elementos ao longo da região de interesse; e (iv) **malha híbrida**, que possui regiões do domínio com uma malha estruturada e outras com a malha não estruturada (SIQUEIRA, 2014).

Além da classificação em relação à geração dos elementos, a malha também é classificada em função da geometria dos elementos, sendo os tipos mais comuns, os elementos tetraédricos e hexaédricos. Um exemplo de malha híbrida com elementos tetraédricos utilizada nas simulações desse trabalho é apresentada na Figura B.2.

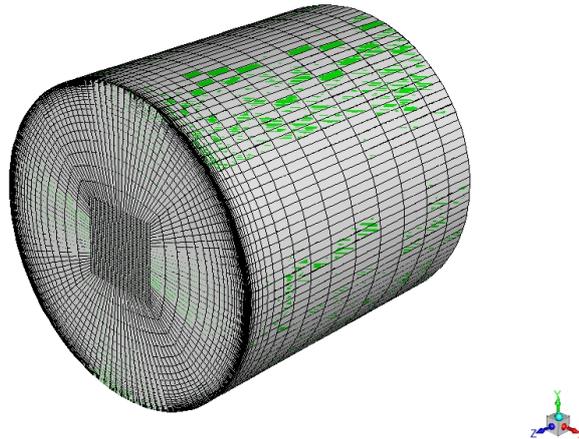


Figura B.2: Exemplo de malha do tipo híbrida, com elementos tetraédricos.

Em relação à qualidade da malha, alguns parâmetros são utilizados para avaliar esse ponto, como por exemplo:

- Assimetria (Skewness): mede o quão próximo do ideal o elemento se encontra. Ela é definida pela Equação (B.9) e seu valor é considerado aceitável quando é menor ou igual a 0,75.

$$Skewness = \frac{\text{tamanho ideal do elemento} - \text{tamanho real do elemento}}{\text{tamanho ideal do elemento}} \quad (\text{B.9})$$

- Qualidade Ortogonal: mede a ortogonalidade do elemento e seu valor varia entre 0 e 1, em que o valor 0 representa um elemento imperfeito e 1 representa um elemento perfeito.
- Razão de aspecto: mede a razão entre a base e a altura do elemento.

B.7 Convergência

O critério de convergência é o valor de resíduos abaixo do qual a solução numérica obtida é considerada satisfatória. Para isso, deve-se estabelecer algum critério para avaliar esse feito, como, por exemplo, especificar que o resíduo global da simulação deve ser inferior a um valor especificado (da ordem de 10^{-3} , por exemplo) ou que uma variável específica tenha uma variação inferior a um determinado limite (10^{-5} , por exemplo) entre duas iterações sucessivas. Apesar de conceitualmente simples, alcançar a convergência em um determinado sistema de equações não constitui tarefa fácil e, na maioria das vezes, requer muito tempo de simulação (NOGUEIRA, 2011).