



ESTUDO DO COMPORTAMENTO TÉRMICO DA PARTÍCULA NO PROCESSO MZCR

Icaro Pianca Guidolini

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
Paulo Laranjeira da Cunha Lage
Carlos Eduardo Fontes da Costa e
Silva

Rio de Janeiro
Outubro de 2015

ESTUDO DO COMPORTAMENTO TÉRMICO DA PARTÍCULA NO
PROCESSO MZCR

Icaro Pianca Guidolini

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

Examinada por:

Prof. José Carlos Costa da Silva Pinto, D.Sc.

Prof. Paulo Laranjeira da Cunha Lage, D.Sc.

Prof. Marcio Nele de Souza, D.Sc.

Prof. Ardson dos Santos Vianna Jr., D.Sc.

Prof. Ricardo de Andrade Medronho, Ph.D.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL
OUTUBRO DE 2015

Guidolini, Icaro Pianca

Estudo do Comportamento Térmico da Partícula no
Processo MZCR/ Icaro Pianca Guidolini. – Rio de Janeiro:
UFRJ/COPPE, 2015.

XXI, 187 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: José Carlos Costa da Silva Pinto

Paulo Larajeira da Cunha Lage

Carlos Eduardo Fontes da Costa e Silva

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de
Engenharia Química, 2015.

Referências Bibliográficas: p. 175-187.

1. Polimerização em fase gasosa. 2. Transferência de
Calor. 3. MZCR. 4. CFD. I. Pinto, José Carlos Costa da
Silva *et al.*. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro,
COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

Aos meus pais e minha esposa

Agradecimentos

À Deus acima de tudo, pelo seu infinito amor que testemunhei de forma tão intensa durante esse trabalho, por toda força e toda providência nessa caminhada e muito além, e a Virgem Maria por Sua interseção poderosa.

Aos meus pais, Lourdes e Antonio, pelos esforços não medidos, por todo amor, carinho, suporte e confiança.

Aos meus irmãos, Atila e Eric, e suas famílias que torceram, incentivaram, oraram e acreditaram a todo tempo. Sem esquecer da minha irmã de coração, Joana.

À minha esposa, Myriam, que suportou como ninguém, junto comigo, todos os encaixos, dificuldades e que também compartilhou as alegrias vividas durante essa jornada, tudo sempre com muito amor. Suporte incansável.

À minha sogra e meu sogro pelo acolhimento, por toda a força e oração.

Ao Tio Geraldo e Tia Zete, Diego e Larissa, Priscila e Alexandre pelo acolhimento carinhoso e toda atenção dispensada.

Aos orientadores José Carlos Pinto, Paulo Lage e Carlos Eduardo Fontes por todo o aprendizado e crescimento pessoal e profissional adquirido ao longo desses anos.

Aos meus amigos de caminhada em Deus que oraram comigo e por mim, em especial aos irmãos em Cristo do Grupo de Oração Emaús que foram peça fundamental na reta final.

Aos colegas do LMSCP, que muitos hoje já são colegas de profissão, por todo o suporte e momentos inesquecíveis, sem deixar de lembrar do grande amigo Monstro (Eduardo Lemos) que tanto me ajudou e hoje descansa em paz.

Aos colegas da Universidade Federal do Espírito Santo pelo apoio e incentivo.

À todos que direta ou indiretamente colaboraram com a realização desse sonho.

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

ESTUDO DO COMPORTAMENTO TÉRMICO DA PARTÍCULA NO PROCESSO MZCR

Icaro Pianca Guidolini

Outubro/2015

Orientadores: José Carlos Costa da Silva Pinto

Paulo Laranjeira da Cunha Lage

Carlos Eduardo Fontes da Costa e Silva

Programa: Engenharia Química

Polioléfinas têm sido amplamente empregadas em todo o mundo para as diversas finalidades e dentre os processos de produção vêm se destacando os processos em fase gasosa. No entanto, sabe-se que a transferência de calor entre o meio e as partículas de polímero em crescimento em processos desse tipo é menos eficiente devido às propriedades do gás de transporte e as características exotérmicas da reação de polimerização, podendo ocasionar diversos problemas. Fluidodinâmica computacional foi utilizada para estudar a transferência de calor de partículas na polimerização de olefinas no processo MZCR. Foi mostrado que a taxa de reação é o fator preponderante na determinação dos perfis de temperatura na partícula, embora os perfis possam ser quase sempre desprezados e a consideração de partículas homogêneas termicamente possa ser assumida. Foi avaliado também a o efeito da rotação da partícula na transferência de calor, mostrando que este tem impacto direto nos perfis de temperatura, tornando-os esféricamente simétricos e em alguns casos agindo diretamente no resfriamento da partícula. Avaliou-se ainda o efeito de população, que age no sentido de aumentar o número de Nusselt (Nu) e conseqüentemente também contribuir na remoção de calor da partícula em crescimento.

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

BEHAVIORAL STUDY OF PARTICLE HEAT IN MZCR PROCESS

Icaro Pianca Guidolini

October/2015

Advisors: José Carlos Costa da Silva Pinto

Paulo Laranjeira da Cunha Lage

Carlos Eduardo Fontes da Costa e Silva

Department: Chemical Engineering

Polyolefins have been widely used worldwide for various purposes and from the production processes highlights the processes in gas phase. However, it is known that the heat transfer between the medium and the growing polymer particles in this type of processes are less efficient due to the properties of the carrier gas and the exothermic characteristics of polymerization reaction, which may cause serious problem. Computational Fluid Dynamics was used to study the heat transfer of particles in the polymerization of olefins in MZCR process. It was shown that the reaction rate is the predominant factor in determining the temperature profiles in the particle, although the profiles can be mostly neglected and consideration of thermally homogeneous particles can be assumed. The effect of the rotation of the particle in heat transfer was also assessed, showing that this has a direct impact on temperature profiles, making them spherically symmetric and in some cases acting directly on particle cooling. The effect of population was also evaluated, which acts to increase the Nusselt number (Nu) and therefore also contribute to the heat removal of the growing particle.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO	1
1.1 – ESTRUTURA DA TESE	5
CAPÍTULO 2 – REVISÃO DA LITERATURA	6
2.1 – POLIOLEFINAS	6
2.2 – PROCESSOS COMERCIAIS DE PRODUÇÃO DE POLIOLEFINAS	8
2.3 – O PROCESSO MZCR	11
2.4 – A PARTÍCULA DE POLÍMERO E CATALISADOR	20
2.4.1 – <i>Modelo Físico</i>	22
2.4.2 – <i>Modelo Matemático</i>	25
2.4.2.1 – Modelo do Centro Sólido (MCS)	25
2.4.2.2 – Modelo do Fluxo Polimérico (MFP)	27
2.4.2.3 – Modelo Multigranular (MMG)	28
2.5 – A CINÉTICA DA REAÇÃO	32
2.6 – ESTUDOS DA PARTÍCULA EM CFD	35
2.6.1 – <i>Leito de Partículas</i>	38
2.6.2 – <i>Efeito da rotação da partícula</i>	41
2.7 – COMENTÁRIOS FINAIS	44
CAPÍTULO 3 – FLUIDODINÂMICA COMPUTACIONAL.....	46
3.1 – DEFINIÇÃO	46
3.2 – COMPONENTES DE UMA SIMULAÇÃO CFD	47
3.2.1 – <i>Pré-processamento</i>	48
3.2.2 – <i>Processamento (Solução)</i>	51
3.2.3 – <i>Pós-processamento</i>	56
3.3 – MODELOS DE TURBULÊNCIA	57
3.3.1 – <i>Modelo $\kappa - \varepsilon$</i>	60
3.3.2 – <i>Modelo $\kappa - \omega$</i>	62
3.3.3 – <i>Modelo SST (Shear-Stress Transport)</i>	63
3.4 – MODELAGEM DE SISTEMAS PARTICULADOS EM CFD	65
3.4.1 – <i>Modelagem Euleriana-Lagrangeana</i>	65
3.4.2 – <i>Modelagem Euleriana-Euleriana</i>	67
3.4.2.1 – Modelo Hidrodinâmico	67

3.4.2.2 – Equações de Fechamento	69
3.5 – COMENTÁRIOS FINAIS	77
CAPÍTULO 4 – METODOLOGIA	79
4.1 – CONFIGURAÇÕES INICIAIS	81
4.2 – VERIFICAÇÃO DO MODELO	85
4.3 – EFEITOS ADICIONAIS	86
4.4 – COMENTÁRIOS FINAIS	94
CAPÍTULO 5 – SIMULAÇÕES	95
5.1 – VERIFICAÇÃO DO MODELO	95
5.1.1 – <i>Comentários de Fechamento</i>	110
5.2 – EFEITO DO GÁS DE TRANSPORTE	110
5.2.1 – <i>Comentários de Fechamento</i>	116
5.3 – EFEITO DA ROTAÇÃO DA PARTÍCULA	117
5.3.1 – <i>Rotação baseada no tempo característico de condução na partícula (Caso 1)</i>	118
5.3.2 – <i>Rotação constante e tamanhos variados</i>	122
5.3.3 – <i>Rotação baseada no modelo de esfera dura (Casos 7 e 8)</i>	131
5.3.4 – <i>Número de Nusselt com rotação</i>	138
5.3.5 – <i>Comentários de Fechamento</i>	140
5.4 – EFEITO DO TAMANHO DA PARTÍCULA E TAXA DE REAÇÃO	140
5.4.1 – <i>Comentários de Fechamento</i>	163
5.5 – EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE PARTÍCULAS	164
5.5.1 – <i>Comentários de Fechamento</i>	170
5.6 – COMENTÁRIOS FINAIS	171
CAPÍTULO 6 – CONCLUSÃO	172
6.1 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	174
REFERÊNCIAS	175

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 – Produção mundial de plástico nos últimos 50 anos (adaptada de PEMRG , 2009).....	1
Figura 2.1 – Representação simplificada da polimerização de olefinas.....	6
Figura 2.2 – Processos multietapas usados para a produção de poliolefinas (COVEZZI e MEI, 2001).....	11
Figura 2.3 – Diagrama esquemático do MZCR – <i>Multizone Circulating Reactor</i>	12
Figura 2.4 – Diagrama esquemático do MZCR – Configuração multimodal e de copolimerização.	14
Figura 2.5 – Proposta para interpretação do processo multizona (COVEZZI e MEI, 2001).	15
Figura 2.6 – Expansão das propriedades no MZCR em desenvolvimento versus PP comercial (GALLI e VECCELLIO, 2004; POLYMER, 2010).	16
Figura 2.7 – Esquema do Modelo de Centro Sólido.	25
Figura 2.8 – Esquema do Modelo de Fluxo Polimérico.....	27
Figura 2.9 – Esquema do Modelo Multigranular.	29
Figura 2.10 – Curvas cinéticas características da polimerização de olefinas, segundo WELLS <i>et al.</i> (2001).	32
Figura 2.11 – Arranjos de partículas simulados por BEHJAT <i>et al.</i> (2008).	40
Figura 3.1 – Representação esquemática de uma célula da malha. f representa a face que separa os dois elementos, A_f é área da face, P e N são pontos centrais do elementos e d é a distância entre os pontos centrais.....	49
Figura 3.2 – Exemplo esquemático de malhas (FERZIGER e PERIC, 2002): (a) estruturada, (b) estruturada por blocos, (c) não estruturada.	50
Figura 3.3 – Grau de modelagem e custo computacional dos modelos de turbulência (REZENDE, 2009).	58
Figura 4.1 – Escalas características envolvidas na modelagem completa de reatores de polimerização de olefinas. Adaptada de MCKENNA <i>et al.</i> (2005).	80
Figura 4.2 – Geometria utilizada no problema inicial.....	83
Figura 4.3 – Variação das propriedades do gás.....	89
Figura 4.4 – Coordenadas de rotação da partícula para simulação 3D.....	90
Figura 4.5 – Espaçamento inter-partículas (CROWE <i>et al.</i> , 2012).	92

Figura 5.1 – Geometria e exemplo de malha iniciais próximas à partícula (16088 elementos).....	96
Figura 5.2 – Contorno de temperatura e vetores de velocidade para partícula isolada. Modelo laminar.....	97
Figura 5.3 – Estudo de independência de malha para a temperatura utilizando o modelo laminar: (a) Linha 1; (b) Linha 2.	98
Figura 5.4 – Esquema da geometria e referências para todos os casos.	99
Figura 5.5 – Independência de malha para o modelo laminar: (a) temperatura e (b) Nu na superfície da partícula.	99
Figura 5.6 – Estudo de independência de malha para o escoamento utilizando o modelo laminar: (a) Linha 1; (b) Linha 2.	100
Figura 5.7 – Comprimento adimensional de esteira da esfera (retirado de CLIFT <i>et al.</i> , 1978).....	102
Figura 5.8 – Comprimento de esteira da esfera simulada.....	103
Figura 5.9 – Estudo de independência de malha para a temperatura utilizando o modelo SST: (a) Linha 1 e (b) Linha 2 mostradas na Figura 5.2.	104
Figura 5.10 – Estudo de independência de malha para modelo SST: (a) temperatura e (b) Nu na superfície da partícula.....	104
Figura 5.11 – Estudo de independência de malha para o escoamento utilizando o modelo SST: (a) Linha 1 e (b) Linha 2 mostradas na Figura 5.2	105
Figura 5.12 – y^+ na superfície da partícula.....	106
Figura 5.13 – Verificação da implementação CFD.....	107
Figura 5.14 – Configuração da geometria usada para a simulação 3D.	108
Figura 5.15 – <i>Streamlines</i> no plano X-Y para a simulação 3D.	108
Figura 5.16 – Perfil de temperaturas na superfície da partícula para simulação 2D e 3D.	109
Figura 5.17 – Efeito da densidade do gás. Nu na superfície da partícula.....	111
Figura 5.18 – Efeito da densidade do gás. Perfil de temperatura na superfície da partícula.	112
Figura 5.19 – Efeito da velocidade do gás na transferência de calor da partícula isolada. Perfis de temperatura e Nu na superfície da partícula: (a) 10 kg/m ³ ; (b) 30 kg/m ³ ; (c) 50 kg/m ³	113
Figura 5.20 – Efeito da variação das propriedades do gás com a temperatura. Diferença entre propriedades variáveis e propriedades constantes.	115

Figura 5.21 – Diferença de temperatura entre a superfície da partícula e o escoamento para diferentes temperaturas do gás.....	115
Figura 5.22 – Resultados para a partícula com e sem rotação e em estado estacionário (2.000 rpm).	119
Figura 5.23 – Linhas de corrente na esteira formada pela partícula com rotação (2000 rpm) e estado estacionário em diferentes perspectivas.	120
Figura 5.24 – Perfis de temperatura no interior da partícula com rotação e estado estacionário: (a) X; (b) Y; (c) Z.....	121
Figura 5.25 – Contorno de velocidade para a partícula com rotação de 300 rpm (t = 0,2 s) e sem rotação (t = 0 s).	122
Figura 5.26 – Linhas de corrente na esteira formada pela partícula com rotação de 300 rpm (t = 0,2 s). Diferentes perspectivas.	123
Figura 5.27 – Contorno de temperatura para a partícula com rotação de 300 rpm (t = 0,2 s) e sem rotação (t = 0 s).	123
Figura 5.28 – Dinâmica da partícula com rotação (300 rpm). Perfis de temperatura. .	124
Figura 5.29 – Perfis de temperatura no interior da partícula com rotação (300rpm e transiente) e sem rotação (t = 0): (a) X; (b) Y.	125
Figura 5.30 – Deslocamento do perfil de temperatura devido à rotação da partícula. 300 rpm e t = 0,2 s.	126
Figura 5.31 – Contornos para a partícula de 500 μm . Com e sem rotação de 300 rpm.	127
Figura 5.32 – Perfil de temperatura interno para partícula de 500 μm com e sem rotação de 300 rpm.: (a) X; (b) Y	127
Figura 5.33 – Contornos para a partícula de 50 μm com e sem rotação de 300 rpm. ..	128
Figura 5.34 – Perfil de temperatura interno para partícula de 50 μm . Com e sem rotação de 300 rpm: (a) X; (b) Y.	129
Figura 5.35 – Perfil de temperatura das partículas de 500 e 50 μm , com taxa média de $5 \times 10^7 \text{ W/m}^3$. Com e sem rotação de 300 rpm.	130
Figura 5.36 – Choque entre a partícula e uma superfície plana (adaptada de CROWE <i>et al.</i> , 2012).	131
Figura 5.37 – Perfis de (a) velocidade e (b) temperatura para rotação de 10^5 rpm. D = 200 μm . Plano XY (Z=0).	133
Figura 5.38 – Perfil interno de temperatura para D = 200 μm e rotação de 100.000 rpm.	134

Figura 5.39 – Temperatura na superfície da partícula com e sem rotação. $D = 200 \mu\text{m}$	134
Figura 5.40 – Perfil interno de temperatura para $D = 50\mu\text{m}$ e rotação de 400.000 rpm.	135
Figura 5.41 – Temperatura na superfície da partícula com e sem rotação. $D = 50 \mu\text{m}$.	135
Figura 5.42 – Partículas de tamanhos diferentes com taxa média de $4 \times 10^8 \text{ W/m}^3$	142
Figura 5.43 – Partículas de tamanhos diferentes com $R_p = 50 \text{ kg}_{\text{pol}}/\text{g}_{\text{cat}}/\text{h}$	143
Figura 5.44 – Perfis de temperatura para $D = 50 \mu\text{m}$ e e R_p : (a) 5, (b) 25, (c) 50 e (d) 100 $\text{kg}_{\text{pol}}/\text{g}_{\text{cat}}/\text{h}$	145
Figura 5.45 – Perfis de temperatura para $D = 100 \mu\text{m}$ e R_p : (a) 5, (b) 25, (c) 50 e (d) 100 $\text{kg}_{\text{pol}}/\text{g}_{\text{cat}}/\text{h}$	145
Figura 5.46 – Perfis de temperatura para $D = 200 \mu\text{m}$ e e R_p : (a) 5, (b) 25, (c) 50 e (d) 100 $\text{kg}_{\text{pol}}/\text{g}_{\text{cat}}/\text{h}$	146
Figura 5.47 – Perfis de temperatura para $D = 300 \mu\text{m}$ e e R_p : (a) 5, (b) 25, (c) 50 e (d) 100 $\text{kg}_{\text{pol}}/\text{g}_{\text{cat}}/\text{h}$	146
Figura 5.48 – Perfis de temperatura para $D = 400 \mu\text{m}$ e e R_p : (a) 5, (b) 25, (c) 50 e (d) 100 $\text{kg}_{\text{pol}}/\text{g}_{\text{cat}}/\text{h}$	147
Figura 5.49 – Perfis de temperatura para $D = 500 \mu\text{m}$ e e R_p : (a) 5, (b) 25, (c) 50 e (d) 100 $\text{kg}_{\text{pol}}/\text{g}_{\text{cat}}/\text{h}$	147
Figura 5.50 – Perfis de temperatura para diversas taxas de polimerização e diversos tamanhos: (a) 50, (b) 100, (c) 200, (d) 300, (e) 400 e (f) 500 μm	148
Figura 5.51 – Perfis de temperatura. $D = 200 \mu\text{m}$. Taxa (a) com termo de Arrhenius e (b) constante.....	150
Figura 5.52 – Perfis de temperatura. $D = 100 \mu\text{m}$. Taxa (a) com termo de Arrhenius e (b) constante.....	151
Figura 5.53 – Perfis de temperatura. $D = 50 \mu\text{m}$. Taxa (a) com termo de Arrhenius e (b) constante.	151
Figura 5.54 – Comparação do perfil de temperatura na simulação da (a) partícula de 50 μm e da (b) partícula de 50 μm representada por uma partícula de 200 μm	155
Figura 5.55 – Comparação do perfil de temperatura na simulação da (a) partícula de 100 μm e da (b) partícula de 100 μm representada por uma partícula de 200 μm	155

Figura 5.56 – Variação da taxa de geração de calor com o aumento do diâmetro da partícula. Geração de calor volumétrica uniforme.....	156
Figura 5.57 – Variação da taxa de geração de energia com o diâmetro. Constante e com termo de Arrhenius.	157
Figura 5.58 – Variação da temperatura máxima com o diâmetro. Com Arrhenius e $R_p = 25 \text{ kg}_{\text{pol}}/\text{g}_{\text{cat}}/\text{h}$	158
Figura 5.59 – Diferença máxima de temperatura no interior da partícula com a variação do diâmetro. $R_p = 25 \text{ kg}_{\text{pol}}/\text{g}_{\text{cat}}/\text{h}$	158
Figura 5.60 – Variação da temperatura máxima com o diâmetro. Com Arrhenius e $R_p = 40 \text{ kg}_{\text{pol}}/\text{g}_{\text{cat}}/\text{h}$	159
Figura 5.61 – Variação da temperatura máxima com o diâmetro. Com Arrhenius e $R_p = 40 \text{ kg}_{\text{pol}}/\text{g}_{\text{cat}}/\text{h}$	160
Figura 5.62 – Diferença máxima de temperatura no interior da partícula com a variação do diâmetro. $R_p = 40 \text{ kg}_{\text{pol}}/\text{g}_{\text{cat}}/\text{h}$	160
Figura 5.63 – Variação da taxa de geração de energia com o diâmetro. Constante e com termo de Arrhenius utilizando \bar{T}_s	161
Figura 5.64 – Variação da temperatura máxima com o D . Com o termo de Arrhenius utilizando \bar{T}_s	162
Figura 5.65 – Diferença máxima de temperatura no interior da partícula com a variação do D . Com o termo de Arrhenius utilizando \bar{T}_s	162
Figura 5.66 – Espaçamento inter-partículas em função da fração volumétrica de sólido.	164
Figura 5.67 – Relação de tempos de resposta da partícula.....	165
Figura 5.68 – Contornos de velocidade e temperatura para o gás após a partícula de 200 μm	166
Figura 5.69 – Alteração da velocidade e temperatura do fluido na direção do escoamento após a partícula de 200 μm	167
Figura 5.70 – (a) Contorno de velocidade para duas partículas de 200 μm separadas por 5 diâmetros e (b) Nu de superfície.....	167
Figura 5.71 – Nu calculado conforme GUNN (1978) para diversas condições.....	169

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 – Principais olefinas utilizadas em polimerizações.	7
Tabela 2.2 – Desempenho característico das gerações de catalisadores para polimerização de propileno (ALBIZZATI <i>et al.</i> , 1996).	21
Tabela 3.1 – Constantes do modelo κ - ϵ (LAUNDER e SPALDING, 1974).	61
Tabela 3.2 – Constantes do modelo κ - ω (WILCOX, 1994).	62
Tabela 3.3 – Constantes do modelo SST (ANSYS, 2010).	65
Tabela 3.4 – Modelos do coeficiente de transferência de momento entre as fases fluida e sólida.	71
Tabela 4.1 – Parâmetros do caso base utilizados nas simulações iniciais.	84
Tabela 5.1 – Características das malhas utilizadas.	97
Tabela 5.2 – Aspectos de qualidade da malha.	101
Tabela 5.3 – Velocidade terminal da partícula para diversas densidades do gás.	111
Tabela 5.4 – Casos simulado com o efeito de rotação.	118
Tabela 5.5 – Equações para o cálculo da velocidade de rotação após choque com superfície plana.	131
Tabela 5.6 – Números de rotações para diversas situações.	138
Tabela 5.7 – Casos simulado com o efeito de rotação.	139
Tabela 5.8 – Velocidade terminal para cada tamanho de partícula nas condições da Tabela 4.1.	141
Tabela 5.9 – Taxa de geração de energia para partículas de tamanhos variados.	143
Tabela 5.10 – Variações de taxas de geração de energia para partículas de tamanhos variados.	144

NOMENCLATURA

a	Coeficientes da equação discretizada
\mathbf{A}	Vetor normal à superfície do volume de controle
A_c	Área catalítica
A_f	Área da face do elemento de malha
\mathbf{A}_f	Vetor área da face do elemento de malha
b	Coeficientes do termo fonte da equação discretizada
C^*	Concentração de sítios ativos
C_D	Coeficiente de arrasto
C_{fr}	Coeficiente de atrito
C_p	Calor específico
C_ε	Constante do modelo $\kappa - \varepsilon$
C_μ	Constante do modelo $\kappa - \varepsilon$
\mathbf{d}	Vetor de distância entre os pontos nodais da malha
D	Diâmetro da partícula
\mathcal{D}	Coeficiente de difusão
\mathcal{D}_b	Coeficiente de difusão do monômero no gás
\mathcal{D}_{eff}	Difusividade efetiva
\mathcal{D}_L	Coeficiente de difusão na macropartícula
\mathcal{D}_S	Coeficiente de difusão na micropartícula
ΔH_p	Calor de reação
e	Coeficiente de restituição
E_a	Energia de ativação
f	Face do elemento de malha
\mathbf{F}	Forças externas
F	Função discreta no domínio espacial
F_1	Função de mistura do modelo SST
\mathbf{F}_{vm}	Força de massa virtual
\mathbf{F}_{lift}	Força de sustentação

\mathbf{g}	força do campo gravitacional
g_0	Função de distribuição radial
h	Coefficiente de transferência de calor por convecção
\mathbf{I}	Tensor unitário
I	Intensidade turbulenta
I_{2D}	Segunda invariante do tensor de tensões
k_e	Condutividade térmica
k_{eff}	Condutividade térmica efetiva
K	Coefficiente de transferência de momento
k_p	Constante de propagação
k_s	Coefficiente de transferência de massa no filme externo
k_{θ_s}	Coefficiente de difusão da energia granular
M	concentração de monômero
M_b	Concentração de monômero no gás
M_L	Concentração de monômero na macropartícula
M_S	Concentração de monômero na micropartícula
M_w	Massa molar do gás
m	Massa da partícula
\dot{m}	Taxa de transferência de massa
m_{cat}	Massa do catalisador
Nu	Número de Nusselt
N_f	Número de faces do elemento de malha
p	Pressão
Pe	Número de Peclet
Pr	Número de Prandtl
p_s	Pressão de sólidos
P_κ	Produção de energia cinética turbulenta
$P_{\epsilon b}$	Dissipação de energia cinética turbulenta por forças externas
$P_{\kappa b}$	Produção de energia cinética turbulenta por forças externas
$P_{\omega b}$	Dissipação específica de energia cinética turbulenta por forças externas

\dot{Q}_{vol}	Taxa volumétrica de geração de calor
\bar{Q}	Taxa volumétrica média de geração de calor
r	Raio
r_L	Raio da macropartícula
r_S	Raio da micropartícula
\mathbf{R}	Força de interação entre fases
Re	Numero de Reynolds da partícula
R	Raio da partícula
R_0	Raio da partícula inicial de catalisador
R_{cat}	Raio da partícula de catalisador
r_p	Taxa de polimerização
\bar{r}_p	Taxa de polimerização na macropartícula
R_{pol}	Raio da partícula de polímero
R_S	Raio total da micropartícula
R_{ug}	Constante universal dos gases
S_ϕ	Termo fonte da grandeza escalar
S_c	Coefficiente linear do termo fonte linearizado
S_p	Coefficiente angular do termo fonte linearizado
t	Tempo
T	Temperatura
T^*	Temperatura adimensional
T_b	Temperatura do gás
T_{cat}	Temperatura do catalisador
T_L	Temperatura na macropartícula
$T_{máx}$	Temperatura máxima da partícula
\bar{T}	Temperatura média da partícula
\mathbf{T}_t	Tensor de Reynolds
u	Velocidade da partícula
u_p	Velocidade de deslocamento da massa polimérica
u_x	Velocidade da partícula na componente x

u_y	Velocidade da partícula na componente y
\mathbf{v}	Vetor velocidade
$\bar{\mathbf{v}}$	Vetor da média de velocidade
\mathbf{v}'	Vetor das flutuações de velocidade
$v_{r,s}$	Velocidade terminal da partícula
v_τ	Velocidade de atrito
V	Volume
w	Velocidade angular da partícula
X	Coordenada cartesiana x
Y	Coordenada cartesiana y
y	Distância da parede
y^+	Distância adimensional da parede
Z	Coordenada cartesiana z

Símbolos gregos

α	Fração volumétrica
β	Constante dos modelos turbulência
ε	Dissipação de energia turbulenta
ε_p	Porosidade da partícula
ϕ	Ângulo de atrito interno
Φ	Ângulo do choque partícula-parede
φ	Grandeza escalar
Γ	Coefficiente de difusão
γ	Coefficiente de dissipação de energia granular
κ	Energia cinética turbulenta
λ	Viscosidade dilatacional
μ	Viscosidade dinâmica
μ_{eff}	Viscosidade dinâmica efetiva
μ_t	Viscosidade dinâmica turbulenta
ν	Viscosidade cinemática
θ	Temperatura granular
Θ	Coefficiente de transferência de energia entre fases

ρ	Densidade
σ	Constante dos modelos de turbulência
σ_v	Desvio padrão da flutuação de velocidade da partícula
τ	Tortuosidade
τ_C	Tempo entre colisões partícula-partícula
τ_{cond}	Tempo característico de condução de calor na partícula
τ_v	Tempo de resposta hidrodinâmico
$\boldsymbol{\tau}$	Tensor das tensões
ω	Taxa de dissipação específica
Ω	Número de rotação
Ω^*	Número de rotação baseado na velocidade translacional da partícula

Subscrito

0	Inicial
<i>b</i>	<i>Bulk</i>
<i>cat</i>	Catalisador
<i>col</i>	Referente a colisão
<i>d</i>	Fase dispersa
<i>fr</i>	Referente ao atrito
<i>f</i>	Face do elemento de malha
<i>g</i>	Fase gasosa
<i>i</i>	Fase i
<i>kin</i>	Referente ao movimento cinemático
<i>L</i>	Macropartícula
<i>l</i>	Fase fluida
<i>p</i>	Fase p
<i>q</i>	Fase q
<i>S</i>	Micropartícula
<i>s</i>	Fase sólida
<i>SA</i>	Sítio ativo

Siglas

CAD	<i>Computer-Aided Desing</i>
CFD	<i>Computational Fluid Dynamics</i>
CSTR	<i>Continuous Stirred Tank Reactor</i>
DMM	Distribuição de Massa Molar
DTP	Distribuição de Tamanho de Partículas
IP	Índice de Polidispersão
MAO	Metilaluminoxano
MCS	Modelo do Centro Sólido
MDF	Método de Diferenças Finitas
MEF	Método de Elementos Finitos
MFP	Modelo do Fluxo Polimérico
MMG	Modelo Multigranular
MVF	Método de Volumes Finitos
MZCR	<i>Multizone Circulating Reactor</i>
PE	Polietileno
PEAD	Polietileno de Alta Densidade
PELBD	Polietileno Linear de Baixa Densidade
PP	Polipropileno
TCEG	Teoria Cinética dos Escoamentos Granulares
Z-N	Ziegler-Natta

Capítulo 1 – Introdução

Os polímeros despertaram particular interesse no último século principalmente por causa do potencial para substituição de outros materiais, como a borracha, vidro, madeira e metais, por exemplo. Isso é possível devido a uma ampla variedade de propriedades sensíveis às mudanças possíveis da estrutura molecular e que podem garantir rigidez, flexibilidade, resistência a impacto, resistência ao calor e resistência a solventes, entre outras. Esse interesse pode ser evidenciado no expressivo aumento do volume de produção de plásticos nos últimos 50 anos, como demonstrado na Figura 1.1. O pequeno decaimento de produção observado em 2008 foi devido à crise financeira mundial. O crescimento mundial da produção de plástico é de aproximadamente 6% ao ano, alcançando 265 milhões de toneladas em 2010 (PEMRG, 2011).

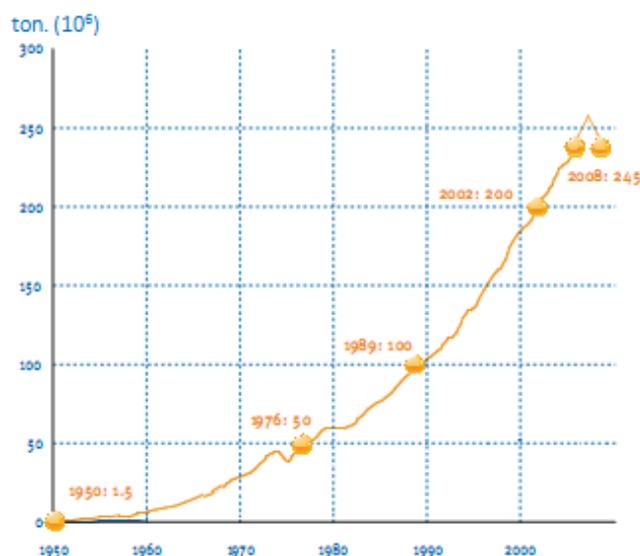


Figura 1.1 – Produção mundial de plástico nos últimos 50 anos (adaptada de PEMRG, 2009).

De todo o plástico produzido no mundo, pouco mais de 50% são poliolefinas, mais especificamente polietilenos e polipropileno. O desenvolvimento de novos catalisadores e seus aperfeiçoamentos foram os principais contribuintes para o aumento na produtividade de resinas poliméricas, especialmente as poliolefinas. Particularmente, as pesquisas de Karl Ziegler na Alemanha e Giulio Natta na Itália nas décadas de 40 e 50 alavancaram a indústria de poliolefinas (CERRUTI, 1999). Os catalisadores Ziegler-

Natta possibilitaram desde então a obtenção de materiais poliméricos com propriedades mais específicas e controladas. Ao mesmo tempo, evoluíram também os processos usados para a produção dessas resinas.

As poliolefinas podem ser produzidas em processos em lama, solução, massa e fase gasosa. Mais recentemente, progresso significativo tem sido obtido com a utilização de processos multietapas; ou seja, com a utilização de diferentes técnicas e reatores de polimerização conectados em série. Nessa área, um processo que vem se destacando é o *Multizone Circulating Reactor* (MZCR), que utiliza o conceito de produção em múltiplas etapas, mas interligando as diferentes zonas de reação na forma de um reator do tipo *loop*. Essa nova configuração permite a produção de novas resinas, de polímeros e copolímeros mais homogêneos ou com estruturas morfológicas heterogêneas, expansão do leque de propriedades das resinas, além de combinar simplicidade com ampla faixa de operação.

As diversas gerações de catalisadores que surgiram ao longo do tempo podem ser diferenciadas principalmente pelo nível de atividade catalítica, assim como a estereorregularidade do polímero produzido. Um passo de extrema importância na evolução dos catalisadores heterogêneos na polimerização de olefinas foi a utilização de materiais inertes como suportes, destacando-se dentre estes o cloreto de magnésio, que permitiram um melhor controle sobre a morfologia da partícula de polímero. Além disso, esses suportes apresentam área específica elevada, contribuindo para o significativo aumento da produtividade, devido às elevadas atividades desses sistemas catalíticos. No entanto, o aumento da atividade pode causar alguns problemas potenciais, como a fragmentação descontrolada da partícula e o possível descontrole da temperatura.

A fragmentação do catalisador é desejada ao longo da polimerização, garantindo a obtenção de elevada porosidade na partícula, fundamental para que o monômero possa atingir os sítios ativos. Porém, caso a fragmentação ocorra de maneira descontrolada, pode haver produção indesejável de finos e interferência negativa sobre a morfologia da partícula, resultando também em problemas operacionais (MERQUIOR *et al.*, 2002).

Elevadas atividades dos catalisadores também favorecem o aparecimento de altas temperaturas na partícula, que podem levar ao descontrole térmico do reator,

principalmente no estágio inicial da reação (MERQUIOR *et al.*, 2002). A elevação da temperatura na partícula, causada sobretudo pela resistência à transferência de calor na fase polimérica, pode ocasionar o derretimento da resina, gerando aglomerados e pondo em risco a operação do reator. As restrições à transferência de calor e massa são ainda mais relevantes nas polimerizações em fase gasosa com alta atividade, por causa das maiores resistências às trocas de calor com o meio fluido e menor capacidade calorífica da fase gasosa. Por isso, há maior interesse na investigação desses fenômenos em processos em fase gasosa (FLOYD *et al.*, 1986a; b; FLOYD *et al.*, 1987). Diversos trabalhos sugerem que os gradientes de temperatura internos e externos da partícula são geralmente altos e relevantes, especialmente para catalisadores mais modernos, que apresentam atividades muito mais elevadas que aquelas utilizadas em trabalhos mais antigos. Conforme destacado por MCKENNA *et al.* (1995), enquanto FLOYD *et al.* (1986a) mostraram que os gradientes intrapartícula podem chegar a 2 K para uma atividade de aproximadamente 20 kg_{pol}/g_{cat}/h, FERRERO e CHIOVETTA (1991) encontraram 25 K para atividades um pouco maiores. Esses gradientes, incluindo o de concentração, podem provocar alterações na morfologia da partícula do polímero formado, conferindo heterogeneidade às propriedades do material, algo nem sempre desejado, além de dificuldades de operação dos reatores de polimerização, como já mencionado.

O entendimento dos fenômenos que afetam os processos de polimerização e de como eles influenciam as propriedades da partícula é essencial para o projeto, otimização e controle dos reatores (MCKENNA *et al.*, 1999). Por isso, esses fenômenos têm sido amplamente estudados nos últimos anos com auxílio de ferramentas de modelagem. Recentemente, as ferramentas de fluidodinâmica computacional (CFD - *Computational Fluid Dynamics*) também têm sido empregadas para a investigação desse tipo de sistema. MCKENNA *et al.* (1998), por exemplo, justificaram o uso de ferramentas de CFD para a investigação da transferência de calor em partículas com diâmetros característicos menores que 500 µm por causa das predições inconsistentes obtidas quando correlações tradicionais são usadas para descrever as propriedades das partículas e dos campos de escoamentos.

MCKENNA *et al.* (1995) apresentaram um ampla revisão da modelagem tradicional da polimerização heterogênea, apontando alguns problemas enfrentados com

o uso da modelagem clássica para catalisadores atuais, como as hipóteses idealizadas nos cálculos dos coeficientes de transferências de calor e massa. Além disso, mostraram que o uso desses modelos atualmente poderiam prever resultados pouco realistas, tais como elevados gradientes de temperatura interno e externo na partícula e superaquecimento da partícula para atividades catalíticas relativamente baixas comparadas às de hoje.

As ferramentas de CFD possibilitam o estudo de problemas de engenharia que apresentam grande diversidade de configurações e em ampla região de condições de operações, com maior flexibilidade e menor custo que os associados à realização de estudos experimentais (embora os experimentos sejam tão essenciais quanto as simulações, para a validação dos resultados). O uso dessas ferramentas pode indicar a direção mais adequada para conduzir a investigação experimental, em lugar do mero uso da metodologia de "tentativa e erro". Além disso, a consistência alcançada pelos códigos de CFD atuais permite a investigação de fenômenos que ocorrem em pequenas escalas, muitas vezes difíceis ou quase impossíveis de serem observadas experimentalmente.

Diante do exposto, o presente trabalho tem como objetivo principal estudar o processo MZCR utilizando ferramentas de CFD, para entender o comportamento da partícula de polímero em relação ao comportamento fluidodinâmico do reator. Por meio da modelagem matemática da partícula com técnicas de CFD e implementação nos *softwares* FLUENT[®] 13.0 e CFX[®] 13.0, foram simuladas diversas condições de operação do reator e diferentes configurações de partículas (isoladas, não isoladas, diferentes tamanhos, com rotação, etc.), buscando a compreensão detalhada dos fenômenos e a análise de situações usuais decorrentes da operação do processo. Embora o foco principal tenha sido o estudo da dinâmica da partícula no MZCR, muitos resultados também podem ser estendidos para outros tipos de reatores de polimerização em fase gasosa. Até por isso, apresentam-se no presente texto diversas referências relacionadas a trabalhos desse tipo, inclusive para efeito de comparação e verificação dos resultados.

1.1– Estrutura da Tese

A tese está dividida em seis capítulos, incluindo esta introdução. No Capítulo 2 é apresentada uma revisão a respeito das poliolefinas, abordando aspectos relacionados à conceituação, produção, modelagem e uso de CFD para estudo dos sistemas de polimerização. Dentre os processos de produção avaliados, enfatiza-se o processo MZCR, cujo esquema de reação em múltiplos estágios constitui o alvo principal do presente documento. Os principais modelos usados para descrever a polimerização de olefinas ao nível da partícula são discutidos nesse capítulo, sendo suportados por uma descrição dos fenômenos observados durante a polimerização. São apresentados ainda aspectos a respeito da cinética de reação e da modelagem cinética simplificada do processo. O capítulo é finalizado com a apresentação de trabalhos que utilizaram ambientes de CFD para o estudo da partícula na polimerização.

O Capítulo 3 é destinado à apresentação da técnica de fluidodinâmica computacional (CFD). Inicialmente é feita uma descrição do objeto tratado pela área de CFD, sendo em seguida descrito o procedimento numérico usual envolvido para conduzir simulações desse tipo. Nesse capítulo também são discutidos aspectos relacionados à modelagem de sistemas particulados utilizando CFD, visto que o processo MZCR é um sistema desse tipo.

O Capítulo 4 descreve a metodologia empregada no presente estudo. Neste capítulo são apresentadas as características do problema estudado, bem como o modelo utilizado, juntamente com as considerações e simplificações feitas para o desenvolvimento e implementação do modelo. Os resultados de todas as simulações estão apresentados e discutidos no Capítulo 5.

A conclusão deste estudo está apresentada no Capítulo 6, com uma breve descrição sobre as perspectivas para trabalhos futuros. Por fim, estão listadas todas as referências bibliográficas citadas ao longo deste trabalho.

Capítulo 2 – Revisão da Literatura

2.1 – Poliolefinas

Os alquenos, hidrocarbonetos monoinsaturados, também são comumente chamados de olefinas. Isso se deve ao fato de o etileno (eteno), o alqueno mais simples, ser chamado de gás olefiante (palavra originada do latim *oleum*, óleo + *facere*, fazer), pois reage com cloro para formar um líquido oleoso. Posteriormente, o termo olefina foi utilizado para descrever todos os alquenos (SOLOMONS e FRYHLE, 2005). De forma mais geral, as olefinas podem ser descritas como compostos vinílicos diferenciados pelos radicais alquila presentes em sua composição. Uma representação genérica para as olefinas mais simples é apresentada na Figura 2.1, que também mostra o mecanismo de polimerização de forma simplificada (KRESSER, 1969).

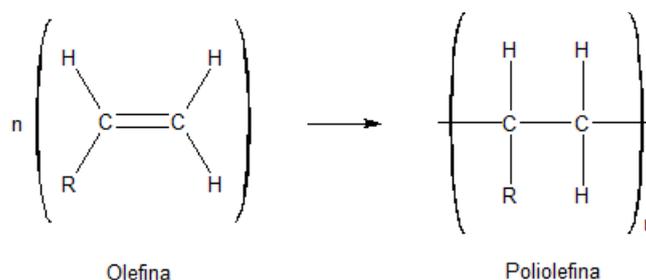


Figura 2.1 – Representação simplificada da polimerização de olefinas.

Como mencionado, a principal diferença existente entre os monômeros olefínicos mais comuns está relacionada ao radical associado à insaturação vinílica. A Tabela 2.1 reúne as olefinas mais comumente utilizadas em polimerizações, destacando apenas o radical alquila presente em cada um desses compostos (R na Figura 2.1).

Dentre os compostos da Tabela 2.1, o etileno e o propileno (propeno) são certamente os monômeros mais utilizados para a produção de homopolímeros ou copolímeros, estando presentes em maiores quantidades nos produtos comerciais usuais. Os demais compostos olefínicos são normalmente usados como comonômeros e em menores quantidades para modificações das propriedades dos materiais (KRESSER, 1969).

Tabela 2.1 – Principais olefinas utilizadas em polimerizações.

R	Monômero
— H	Etileno
— CH ₃	Propileno
— C ₂ H ₅	Buteno-1
— CH ₂ C ₂ H ₄ CH ₃	4-Metilpenteno
— C ₄ H ₉	1-Hexeno
— OCOCH ₃	Acetato de Vinila
— COOCH ₃	Acrilato de Metila
— COOH	Ácido Acrílico

As poliolefinas são os polímeros mais produzidos em todo o mundo pela indústria de plásticos. Em particular, polietilenos (PE) e polipropilenos (PP) representam mais de 50% da demanda mundial de materiais plásticos, de acordo com o documento publicado pela *PlasticsEurope* (PEMRG, 2008). O baixo custo e o baixo impacto ambiental na produção, aliados ao excelente desempenho desses materiais, que apresentam baixa densidade, excelente processabilidade e fácil reciclagem, contribuem para o grande interesse nas poliolefinas (CHUM e SWOGER, 2008; GALLI e VECCELLIO, 2004). Por essa razão, esses materiais são muito utilizados para produção de filmes e embalagens para alimentos, tubos para construção, recipientes, tanques e *containers* para transporte, cabos e partes técnicas de eletrônicos, entre outros (FINK e BRINTZINGER, 2006).

Grandes avanços na produção e no número de tipos de resinas olefínicas (*grades*) foram obtidos com o desenvolvimento de diferentes catalisadores, em especial os catalisadores Ziegler-Natta suportados, que proporcionaram uma maior produtividade (g de polímero/g de catalisador) e obtenção de polímeros com estereoespecificidade elevada (CECCHIN *et al.*, 2003; GALLI e VECCELLIO, 2004). O desenvolvimento de novas tecnologias de produção também contribuiu e ainda contribui para tais avanços, como o recente desenvolvimento do processo MZCR, objeto de estudo nesse trabalho.

Os processos de produção comercial de poliolefinas compreendem as técnicas de polimerização em lama, solução, massa e fase gasosa. Cada um dos processos apresenta

vantagens relativas, quando comparados aos demais. Por isso, cada um desses processos de polimerização é abordado de forma sucinta na seção seguinte.

2.2 – Processos Comerciais de Produção de Poliolefinas

Nesta seção estão descritos de forma sucinta os diferentes processos usados para a produção de poliolefinas utilizados industrialmente, como as polimerizações em lama, em solução, em massa e em fase gasosa. Por fim, apresentam-se os processos multietapas, dentre os quais se destaca o *Multizone Circulating Reactor* (MZCR), objeto de estudo dessa tese, mais amplamente discutido na Seção 2.3.

Na polimerização em lama utiliza-se um diluente como fase contínua (um hidrocarboneto inerte) no qual o monômero é solúvel, mas em que o polímero é insolúvel. Por isso, o polímero, contendo o catalisador, encontra-se suspenso no diluente. Pode haver ainda uma fase gasosa composta essencialmente por monômero volátil, H₂ e outros compostos inertes (FISCH, 2004).

O processo em lama permite um excelente controle da temperatura reacional, devido à elevada capacidade de troca térmica entre as partículas de polímero em crescimento e o diluente, sendo esse um dos seus principais atrativos. Além disso, obtém-se alta produtividade com tempos de residência relativamente baixos (0,5-1h). A necessidade de remoção e reciclagem do solvente presente no meio reacional, incluindo o consumo de energia necessário para executar esta operação, torna o processo dispendioso, mas a sua flexibilidade garante a produção de polímeros com características diferenciadas, tornando-o mais atrativo em muitas situações (FISCH, 2004; SEVERN *et al.*, 2005). Devido à sua característica dispendiosa, o processo em lama vem sendo gradativamente substituído por outros processos na produção de commodities, embora ainda seja usado para a produção de especialidades por conta da flexibilidade. Esse tipo de polimerização é normalmente conduzida em reatores do tipo tanque de mistura (CSTR) ou tubulares do tipo *loop*, com condições de operação que atingem até 110 °C e 35 atm (FREITAS, 1998).

No processo de polimerização em solução há apenas a presença de uma única fase líquida, na qual o monômero, o polímero e o solvente estão dissolvidos. Trata-se, portanto, de uma reação homogênea, quase sempre mantida sob condições adiabáticas e atingindo temperaturas entre 130-250 °C, suficiente para manter o polímero solubilizado no meio reacional. Esse processo é usado para produção de polímeros ramificados, com propriedades distintas dos materiais produzidos no processo em lama e quase sempre na presença de iniciadores de radicais livres (FISCH, 2004; SEVERN *et al.*, 2005).

O processo em solução se distingue dos demais por apresentar curtos tempos de residência (1-10 min), que permitem rápida transição de *grades*. Uma outra vantagem está associada às baixas viscosidades, resultantes das grandes quantidades de solvente, o que facilita a remoção do calor de reação. No entanto, o aumento da massa molar do polímero pode fazer a viscosidade aumentar rapidamente, dificultando a produção de um produto com elevada massa molar. Além disso, o uso de solventes reduz a produtividade do reator. Outra desvantagem, assim como no processo em lama, é o consumo elevado de energia para a separação e reciclagem do solvente. Por essa razão, esse processo tem sido também paulatinamente substituído pelos processos em lama e em fase gasosa (SEVERN *et al.*, 2005). Polimerizações em solução são usualmente conduzidas em reatores tubulares e tanques de mistura.

A polimerização em massa também é conduzida em fase líquida heterogênea, mas sem a presença de diluente. A fase contínua é constituída pelo próprio monômero liquefeito e, assim como no processo em lama, o polímero é insolúvel no monômero. Portanto, as partículas de polímero permanecem suspensas no meio reacional. O processo em massa é mais simples por não requerer a etapa de recuperação de solvente (FISCH, 2004; SILVA, 2006).

No processo em massa as taxas de reação são elevadas, devido à alta concentração de monômero, exigindo um bom controle da temperatura, pois as reações são bastante exotérmicas. No entanto, quando comparado a processos em fase gasosa, o processo em massa apresenta melhor transferência de calor entre as partículas e o meio, o que facilita o controle de temperatura (SAMSON *et al.*, 1998). A polimerização em massa é normalmente conduzida em tanques de mistura e reatores tubulares do tipo *loop*.

Na polimerização em fase gasosa não há a presença de uma fase líquida contínua. De forma geral, a reação é conduzida em reatores de leito agitado ou fluidizado em condições típicas de operação de 70-115 °C e 20-30 bar. A reação de polimerização ocorre nas partículas de polímero, que contêm o catalisador, e o monômero gasoso é utilizado (juntamente com o hidrogênio, agente de transferência de cadeia, e um gás inerte) para promover a agitação do leito de partículas. (FISCH, 2004; SEVERN *et al.*, 2005).

Uma das vantagens dos processos em fase gasosa é a fácil adaptação para produção contínua em tanques agitados. No entanto, o controle de temperatura é menos eficiente que nos processos em fase líquida, devido às elevadas taxas de reação, menor capacidade térmica do gás e maiores resistências à transferência de massa e calor, diminuindo a capacidade de gerar calor por volume de reator e aumentando os tempos de residência e transição de *grade*, quando comparado aos processos em fase líquida. O controle de temperatura nos processos em fase gasosa ocorre por meio do resfriamento do gás de fluidização, que pode ser reciclado e realimentado no reator. Apesar da dificuldade de controle térmico, esses reatores são bastante eficientes e apresentam grande flexibilidade, o que aumenta o interesse industrial (SEVERN *et al.*, 2005). É particularmente importante ressaltar que o material sólido pode ser facilmente separado do gás, tornando o processo economicamente competitivo.

Mais recentemente tem-se utilizado o conceito de processos multietapas, que consiste na utilização de duas ou mais tecnologias de produção de poliolefinas em série, o que permite a expansão do leque de propriedades do polímero produzido e melhor controle na produção de copolímeros com propriedades desejadas. Diversos desses processos são utilizados industrialmente, o que indica uma tendência para avanço das técnicas de produção de poliolefinas (COVEZZI e MEI, 2001). A Figura 2.2 mostra de forma esquemática alguns arranjos conhecidos de processos multietapas e usados industrialmente para a produção de poliolefinas.

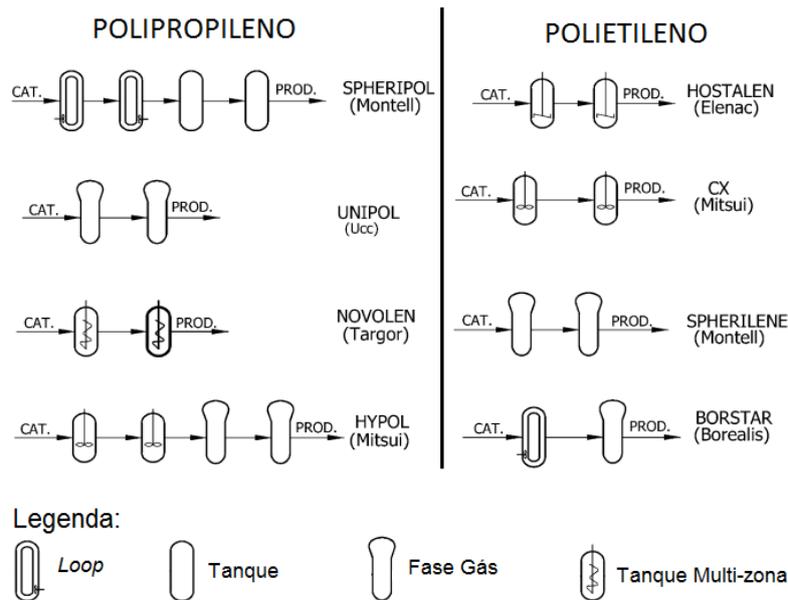


Figura 2.2 – Processos multietapas usados para a produção de poliolefinas (COVEZZI e MEI, 2001).

Nos processos multietapas, ao menos dois polímeros diferentes são produzidos em uma mesma partícula devido às diferentes condições de operação utilizadas em cada etapa da reação (por exemplo, diferentes concentrações de monômero, de sólidos suspensos, temperaturas ou pressões). Isso resulta numa partícula constituída por uma matriz polimérica não homogênea. Assim, diferentes polímeros produzidos em diferentes zonas do processo não estão necessariamente distribuídos de forma homogênea na partícula final. Uma tecnologia ainda mais recente propõe a expansão do leque de propriedades do polímero, produzindo uma partícula polimérica mais homogênea por meio da contínua circulação das partículas em crescimento através das diferentes zonas (etapas) de polimerização do processo: é o chamado *Multizone Circulating Reactor* (MZCR) apresentado a seguir.

2.3 – O Processo MZCR

O *Multizone Circulating Reactor* (MZCR) consiste basicamente em um reator do tipo *loop* que proporciona a circulação contínua da partícula em crescimento em duas (ou mais) zonas de polimerização com distintos regimes fluidodinâmicos: uma de circulação rápida (transporte pneumático), denominada *riser*, e outra de circulação mais lenta (leito deslizante empacotado), denominada *downer* (COVEZZI e MEI, 2001; GOVONI e COVEZZI, 2004; GOVONI *et al.*, 1997; MEI *et al.*, 2009; MEI *et al.*,

2006). Essa é uma tecnologia relativamente nova, sendo o Centro de Pesquisa e Tecnologia da Basell apontado como pioneiro em trabalhos com esse reator. Aparentemente, estudos relacionados a essa configuração foram iniciados em 1995 (MEI *et al.*, 2006), sendo que a primeira unidade industrial entrou em operação em 2002. A Figura 2.3 ilustra de forma simplificada o MZCR.

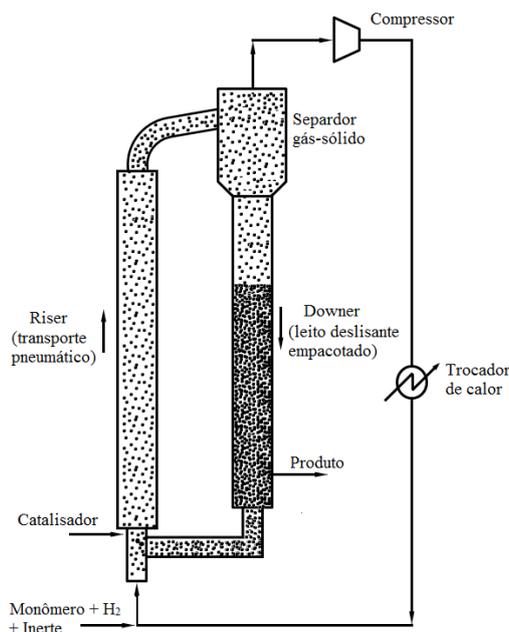


Figura 2.3 – Diagrama esquemático do MZCR – *Multizone Circulating Reactor*.

O reator MZCR é constituído por duas zonas de polimerização de seção circular, interconectadas por uma válvula L. O sistema é continuamente alimentado com partículas de catalisador pré-polimerizadas na parte de baixo do *riser*. O gás, contendo monômero e hidrogênio (agente de transferência de cadeia), fluidiza as partículas em condições de transporte pneumático, arrastando-as até o topo do *riser*, onde são separadas por um ciclone e alimentadas no *downer*, enquanto o gás é realimentado no *riser*. O escoamento das partículas no *downer* é empacotado e descendente, ocorrendo por gravidade, enquanto o gás percola o leito de partículas sem ocorrer fluidização. O produto é retirado no fundo do *downer* e as partículas não retiradas são realimentadas no *riser* por meio de uma válvula L, que também controla a taxa de reciclo, caracterizando a circulação contínua nas duas zonas de polimerização distintas. A taxa de circulação entre as seções é definida pelo balanço de pressões entre as duas zonas do reator (SANTOS *et al.*, 2006). O volume de sólido pode chegar a 90% no *downer* e 40% no *riser* (COVEZZI e MEI, 2001; FERNANDES e LONA, 2004a).

A geometria do reator é caracterizada por uma elevada razão de aspecto (comprimento/diâmetro) e os parâmetros operacionais manipulados se assemelham aos parâmetros manipulados nos processos de polimerização em fase gasosa tradicionais, como a temperatura de reação, na faixa entre 50 e 120 °C. Esse reator pode trabalhar com pressões entre 5 e 100 bar e velocidades de gás no *riser* entre 0,5 e 15 m/s, mas preferencialmente com pressão entre 15 e 60 bar e velocidade do gás entre 0,8 e 8 m/s. Em relação à faixa de tamanho de partícula, o reator pode trabalhar com partículas de polímero com diâmetros característicos de 0,2 a 5 mm, preferencialmente entre 0,5 e 3 mm de diâmetro (GOVONI e COVEZZI, 2004; GOVONI *et al.*, 1997).

É possível utilizar este reator para produção de polímeros com distribuições multimodais de massas molares, obtidas quando se controla a concentração de hidrogênio nas diferentes zonas (COVEZZI e MEI, 2001; MEI *et al.*, 2006). Para isto, monômero é alimentado no topo do *downer*, logo abaixo do nível de polímero. Essa alimentação, chamada fluido de barreira, ajuda a manter a baixa concentração de hidrogênio no *downer*, enquanto a concentração no *riser* é mantida alta. Essa diferença de concentração em cada zona produz polímero de massa molar baixa no *riser* e massa molar elevada no *downer*, sendo desejável uma alta taxa de reciclo para que se obtenha também uma elevada homogeneidade do produto final. O fluido de barreira é alimentado em excesso para criar um pequeno fluxo ascendente, encobrindo todo o polímero contido no *downer*, como apresentado na Figura 2.4. Essa técnica, segundo COVEZZI e MEI (2001), permite uma concentração de hidrogênio até 4 ordens de magnitude menor no *downer* que no *riser* e a produção de polietileno de alta densidade (PEAD) com largas distribuições de massas molares. MEI *et al.* (2006) sugerem ainda a utilização de um reator de leito fluidizado operando em série com o MZCR para a produção de copolímero de polipropileno de alto impacto.

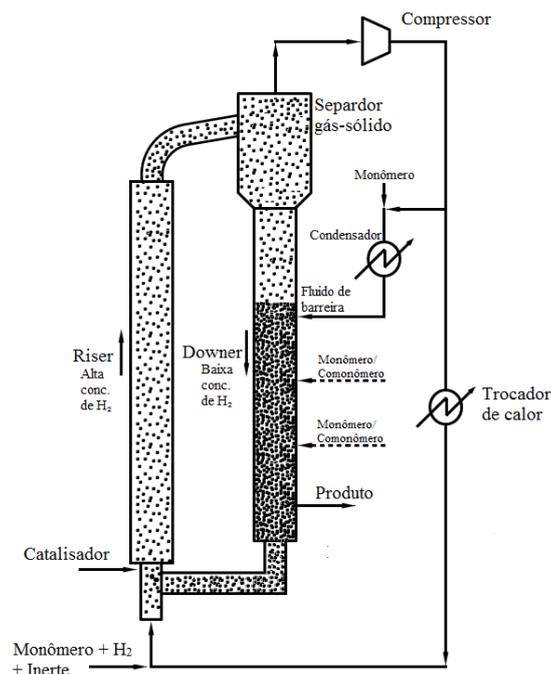


Figura 2.4 – Diagrama esquemático do MZCR – Configuração multimodal e de copolimerização.

Como mostrado na Figura 2.4, outras linhas de alimentação de monômero podem ser incluídas ao longo do *downer* para manter a concentração de hidrogênio baixa ou ainda para permitir a produção de copolímeros diferenciados. Essa configuração permite uma ótima mistura dos diferentes polímeros que são produzidos e a obtenção de um produto final bastante homogêneo (COVEZZI e MEI, 2001; MEI *et al.*, 2006).

Os processos multietapas tradicionais sem recirculação produzem partículas com baixa homogeneidade, por causa dos diferentes polímeros formados em cada uma das etapas. Como apresentado por COVEZZI e MEI (2001), o polímero formado nesses processos apresenta uma estrutura do tipo “casca-núcleo”, sendo que a homogeneidade do produto final é afetada basicamente por fatores relacionados à difusão dos monômeros e à cinética da reação, que determinam como o polímero formado no segundo estágio está distribuído na matriz gerada no primeiro estágio, e pela distribuição de tempos de residência, que afeta a composição do produto final. A recirculação da partícula nas zonas de polimerização a uma taxa muito maior que a taxa de produção do reator favorece a homogeneização do produto final, originando uma estrutura conhecida como “anéis de cebola”. GALLI e VECCELLIO (2001) apontam, por exemplo, que uma partícula pode passar de 20 a 200 vezes em cada estágio do processo

MZCR. A Figura 2.5 deixa mais clara essa proposta de homogeneização do produto final.

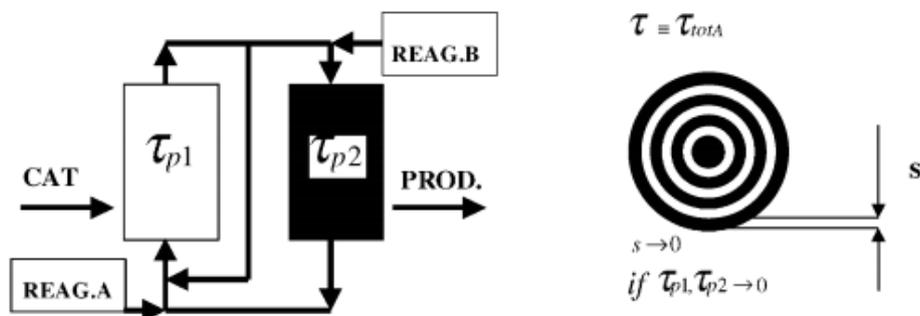


Figura 2.5 – Proposta para interpretação do processo multizona (COVEZZI e MEI, 2001).

Como pode ser visto na Figura 2.5, a distribuição de tempos de residência em cada zona de polimerização é que define a homogeneidade do polímero formado, que não é afetada pelo tempo de residência global do sistema. Esse, por sua vez, influencia apenas a distância total percorrida pela partícula, afetando a produtividade do catalisador. A partícula apresentada na Figura 2.5 representa as micropartículas que constituem de fato a partícula de polímero; afinal, como já mencionado, o catalisador se rompe no início do processo, dando origem a partículas menores, nas quais estão presentes os sítios ativos e ocorre a polimerização.

Podem ser apontadas como as principais vantagens do processo MZCR a simplicidade, a eficiente remoção de calor, a alta produtividade e o baixo consumo energético (COVEZZI e MEI, 2001). Esse reator não possui dispositivos mecânicos internos e a geometria permite a operação a altas pressões (que podem ser pouco econômicas em reatores de leito fluidizado), possibilitando uma ampla faixa de condições operacionais para otimização da operação do processo.

Em geral, o *riser* é considerado como um reator isotérmico, devido à alta eficiência de remoção de calor. MEI *et al.* (2006) e MEI *et al.* (2009) destacaram que a alta turbulência no *riser* favorece um elevado coeficiente de troca térmica entre o gás e as partículas, sempre maior que no reator de leito fluidizado, mantendo a temperatura de reação essencialmente constante ao longo do leito. A remoção de calor pode ser realizada pelo resfriamento externo do gás de transporte, como mostrado na Figura 2.4. Já o *downer* pode ser considerado adiabático, de maneira que ocorre a elevação da temperatura do leito empacotado, sendo necessária uma recirculação de sólidos

suficiente para evitar altas temperaturas e o aparecimento de pontos quentes (*hot spots*). O calor pode ser removido pela alimentação de monômero ou material inerte a uma determinada altura da coluna, de acordo com a Figura 2.4, conforme aponta COVEZZI e MEI (2001).

Segundo MEI *et al.* (2009), o reator MZCR apresenta alta eficiência energética, além de apresentar alta produtividade e alta eficiência de consumo de monômero. COVEZZI e MEI (2001) destacaram ainda que a geometria compacta do MZCR pode reduzir em 40% o consumo de energia, quando comparado com um reator de leito fluidizado convencional.

Uma outra vantagem significativa do uso desse reator é a capacidade de produzir diversos produtos diferentes e a baixo custo, além da capacidade de expansão do leque de propriedades importantes do produto final, a depender do uso pretendido para o produto final. A Figura 2.6 ilustra o potencial de expansão do leque de propriedades do PP, mostrando a capacidade de aperfeiçoamento e de combinação de propriedades, em virtude da maior flexibilidade do reator frente às condições de operação (COVEZZI e MEI, 2001; MEI *et al.*, 2006).

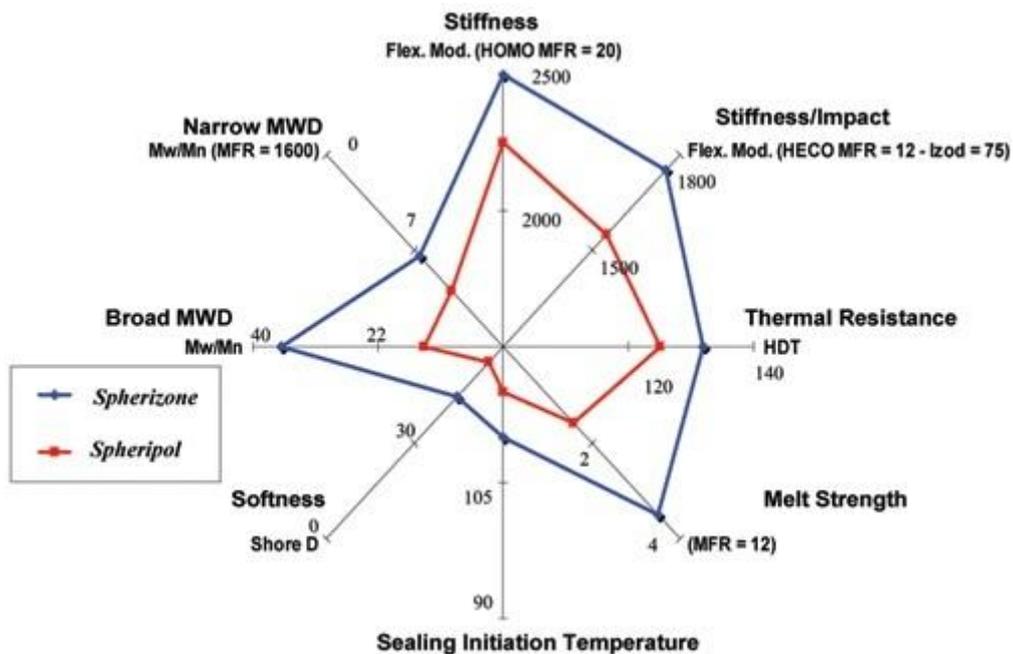


Figura 2.6 – Expansão das propriedades no MZCR em desenvolvimento versus PP comercial (GALLI e VECCELLIO, 2004; POLYMER, 2010).

GOVONI *et al.* (1997) e GOVONI e COVEZZI (2004) destacaram a enorme variedade de poliolefinas que podem ser produzidas com essa tecnologia e apresentaram alguns exemplos, incluindo polietilenos de alta densidade (PEAD) e copolímeros, polietilenos lineares de baixa densidade (PELBD), polipropileno isotático e copolímeros cristalinos de propileno e etileno com outras α -olefinas, copolímeros isotáticos de propileno e α -olefina, polímeros à base de propileno com alta resistência ao impacto, dentre outros.

Por se tratar de uma tecnologia relativamente nova, poucos trabalhos podem ser encontrados a respeito do MZCR. FERNANDES e LONA (2004a) modelaram o reator admitindo o estado estacionário, transporte pneumático para o *riser* e escoamento empacotado para o *downer*, desconsiderando a introdução do gás de barreira. O *riser* tinha comprimento e diâmetro de 5 e 0,3 m, respectivamente, porosidade de 0,9 e velocidade do gás entre 5 e 15 m/s. As dimensões consideradas para o *downer* foram de 3 m de comprimento e 0,3 m de diâmetro, com velocidade do gás de 0,4 m/s e porosidade de 0,15. Em ambos os modelos foi considerado o escoamento empistonado para o gás e para o sólido. As diferenças básicas foram relacionadas à porosidade e à velocidade do gás e sólidos em cada zona do reator, conectadas pelo fluxo de sólidos. As condições de temperatura e pressão foram consideradas iguais a 343 K e 30 atm, respectivamente.

Os autores mostraram que a distribuição de massas molares (DMM) e o índice de polidispersão (IP) podem ser controlados por diferentes configurações de condições de operação, confirmando a maior flexibilidade desse reator, quando comparado ao reator de leito fluidizado convencional. O consumo de monômero no *riser* é muito menor que no *downer* devido à alta porosidade, reduzida concentração de sólidos e baixo tempo de residência, causado pela alta velocidade do gás. O contrário acontece no *downer*, produzindo dessa forma polímeros com maior massa molar no início do *downer* e menor massa molar no final, resultando em polímeros com diferentes massas molares em uma mesma partícula (exclusividade do MZCR). Gás inerte pode ser utilizado para limitar a taxa de reação, ajudar a controlar a pressão parcial do monômero e remover parte do calor de reação, influenciando também a produtividade. Altas taxas de alimentação de catalisador contribuem para a diminuição da massa molar média do polímero produzido, pois os sítios ativos competem pelo monômero disponível,

umentando também o consumo de monômero e diminuindo a concentração do monômero ao longo do *downer*. Isso contribui ainda para a produção de um polímero com larga faixa de massas molares e conseqüentemente elevado IP, que pode ser minimizado introduzindo monômero em um ponto intermediário do *downer*. A velocidade do gás também influencia a produtividade, pois aumenta a concentração de monômero em todo o reator. O mesmo acontece com uma menor altura do leito deslizante, que resulta em maior taxa de circulação de sólido, fazendo o polímero permanecer mais tempo na região onde a concentração de monômero é mais alta (no *riser* e início do *downer*), aumentando a taxa de reação.

Posteriormente, FERNANDES e LONA (2004b) adicionaram o efeito do gás de barreira ao modelo do reator. A alteração no modelo se deu apenas pela modificação das condições iniciais no *downer*, que antes eram consideradas como aquelas decorrentes da operação do *riser*. Nas novas condições, a concentração e temperatura do gás passaram a ser estabelecidas pelo gás de barreira. Os resultados obtidos foram qualitativamente bastante similares aos do trabalho anterior, concluindo-se mais uma vez que a distribuição de massas molares pode ser controlada por meio da manipulação das condições de operação.

SANTOS *et al.* (2006) modelaram o processo MZCR abordando a polimerização tanto a nível da partícula como do reator e considerando a distribuição de tamanhos da partícula (DTP), bem como sua evolução no tempo. O reator foi modelado considerando um reator loop com duas seções de escoamento empistonado e taxa de reciclo especificada, e a DTP foi modelada utilizando balanço populacional. É importante salientar que os trabalhos de FERNANDES e LONA (2004a; b) consideraram apenas a escala ao nível do reator, sem detalhamento dos fenômenos que ocorrem na escala da partícula. Os comprimentos do *riser* e do *downer* tinham 3 e 1,5 m de comprimento, respectivamente, enquanto ambos os diâmetros foram iguais a 0,24 m. O sistema foi considerado isotérmico, operando com temperatura de 353 K e pressão de 30 atm. Em ambas as zonas do reator o escoamento empistonado foi admitido, tanto para o gás quanto para as partículas. A porosidade foi admitida constante. Ao nível das partículas, foi utilizado o modelo multigranular e admitido o estado pseudo-estacionário, visto que o tempo característico da difusão é muito menor que o tempo característico de crescimento da partícula. Para o balanço populacional foi considerado o fluxo

convectivo das partículas e seu crescimento (por causa da polimerização), obtendo-se uma distribuição de tamanhos que variava de 50 a 3000 μm , com tamanho médio de 1400 μm . Foram obtidos resultados similares aos de FERNANDES e LONA (2004a; b) no que diz respeito ao comportamento do reator frente a alterações das condições de contorno. Os resultados mostraram ainda que a diminuição da taxa de reciclo provocava o aumento do IP do produto final, mas diminuía o grau de homogeneidade, mostrando a necessidade de estabelecer um compromisso entre a largura da DMM e a homogeneidade do produto final. Os autores concluíram que a taxa de recirculação ótima depende das características do catalisador, sendo necessária alta atividade para um melhor aproveitamento das vantagens da tecnologia em questão.

GHASEM *et al.* (2009) expandiram o modelo de FERNANDES e LONA (2004a) para simular e investigar a dinâmica não isotérmica do reator. As dimensões utilizadas para o reator foram as mesmas apresentadas no estudo original, bem como a porosidade. No entanto, a velocidade e temperatura inicial do gás no *riser* foram consideradas como sendo iguais a 5 m/s e 330 K, respectivamente. Foram investigados os efeitos das variações das condições de operação sobre as conversões e massas molares e mais uma vez foram encontrados resultados similares aos dos trabalhos supra citados. Verificou-se também que o aumento da temperatura no *riser* é irrelevante; já no *downer*, o aumento da temperatura ao longo da coluna foi significativo, devido às taxas de reação. O aumento da taxa de alimentação de catalisador, por exemplo, causa imediatamente um aumento expressivo na temperatura do reator, havendo a necessidade de um bom controle dessa variável, a fim de evitar a formação de pontos quentes e, conseqüentemente, de aglomerados de partículas. O modelo foi considerado adequado para uso no controle automático de variáveis de operação, como a temperatura do reator, as massas molares médias do polímero e o índice de polidispersão.

WEI *et al.* (2011) utilizaram CFD para simular um MZCR, mas não apresentaram contribuições significativas. Os autores concluíram que o escoamento no *riser* tem estrutura complexa e é bem diferente do escoamento no *downer*. YAN *et al.* (2012) estudaram o mesmo problema utilizando CFD com balanço populacional concluindo que o comportamento fluidodinâmico do reator com uma distribuição polidispersa de partículas é diferente de quando considerada distribuição monodispersa. Os autores compararam ainda o MZCR com um reator de leito fluidizado circulante

concluindo que os perfis de temperatura são bastante diferentes nos dois reatores e que a temperatura de entrada do gás tem grande efeito na distribuição de temperatura do reator.

2.4 – A Partícula de Polímero e Catalisador

A polimerização de olefinas em fase gasosa ocorre por meio da utilização de catalisadores heterogêneos. FISCH (2004) define um catalisador como qualquer substância que em pequena quantidade seja capaz de promover aumento significativo na velocidade de reação, sem sofrer alteração química ou ser consumida na reação.

A produção de poliolefinas foi fortemente impulsionada pela evolução dos catalisadores, sobretudo dos chamados catalisadores Ziegler-Natta (Z-N). Os catalisadores Z-N são catalisadores baseados em compostos de metais de transição e que contêm uma ligação metal-carbono capaz de polimerizar olefinas. Esse tipo de sistema catalítico é formado pela combinação de dois compostos metálicos diferentes. O primeiro é um composto de metal de transição (geralmente um haleto de titânio), chamado de catalisador, e o segundo é um composto organometálico (geralmente um alquil-alumínio ou haleto de alquila), chamado de co-catalisador (CECCHIN *et al.*, 2003).

Catalisadores Z-N são capazes de formar polímeros estereorregulares; ou seja, com organização molecular bastante elevada. Por exemplo, no caso da Tabela 2.1, se todos os grupamentos R estão posicionados regularmente do mesmo lado da cadeia principal de carbono, diz-se que o polímero é isotático. Se os grupamentos R estão distribuídos aleatoriamente ao longo da cadeia principal, diz-se que o material é atático (ODIAN, 2004). Apenas com o advento catalisadores Z-N foi possível obter polímeros com elevado grau de isotaticidade. Materiais atáticos são moles e fundem a baixas temperaturas, apresentando propriedades mecânicas pobres e encontrando poucas aplicações reais.

Os avanços na área dos catalisadores Z-N é freqüentemente destacado em termos de gerações. Cada geração é diferenciada principalmente pela atividade,

estereoespecificidade e controle da morfologia do polímero produzido. A Tabela 2.2 apresenta as principais características de cada geração de catalisadores Z-N.

Tabela 2.2 – Desempenho característico das gerações de catalisadores para polimerização de propileno (ALBIZZATI *et al.*, 1996).

Geração	Sistema Catalítico	Produtividade* (Kg PP/g Cat)	Índice de Isotaticidade (% massa)	Controle de Morfologia
1 ^a	δ -TiCl ₃ 0,33AlCl ₃ + DEAC	0,8-1,2	90-94	Impossível
2 ^a	δ -TiCl ₃ + DEAC	10-15	94-97	Possível
3 ^a	TiCl ₃ /Éster/MgCl ₂ + AIR ₃ /Éster	15-30	90-95	Possível
4 ^a	TiCl ₄ /Diéster/MgCl ₂ + TEAL/Silano	30-60	95-99	Possível
5 ^a	TiCl ₄ /Diéster/MgCl ₂ + TEAL	70-120	96-99	Possível
6 ^{a**}	Zirconoceno + MAO	5-9x10 ³	90-99	Em estudo

*Polimerização em massa por 2 horas a 70 °C com H₂.

** Chamados de metallocenos.

A partir da terceira geração, a utilização de suportes à base de MgCl₂ possibilitou um aumento expressivo da atividade catalítica. Até então, os catalisadores Z-N possuíam atividade e estereoespecificidade relativamente baixas, por isso, uma etapa adicional no processo era necessária para remoção de resíduos dos catalisadores (KASHIWA, 2004). Em função da elevada atividade dos catalisadores modernos, os resíduos de catalisador não precisam mais ser removidos do produto final, pois a concentração desses resíduos é tão pequena que não afeta as características e propriedades do produto final. Apesar do suporte à base de cloreto de magnésio ser o mais utilizado, pois apresenta melhor desempenho, outros compostos também são utilizados como suportes, como sílica e alumina (ALBIZZATI *et al.*, 1996). Pode-se dizer que os catalisadores suportados em MgCl₂ foram muito bem aceitos na produção de poliolefinas. Segundo KASHIWA (2004), aproximadamente 51% do polietileno e 95% polipropileno produzidos globalmente utilizam catalisadores com esse suporte.

Os catalisadores da sexta geração, conforme apresentado na Tabela 2.2, são conhecidos como metallocenos e também vêm sendo bastante estudados nas últimas duas décadas, principalmente na polimerização de etileno. Esses catalisadores são compostos por metais de transição, como o Zircônio e Háfênio, combinados com metilaluminoxano (MAO) (ALBIZZATI *et al.*, 1996). Esses catalisadores permitem a produção de polímeros mais homogêneos, tanto em relação às massas molares como em

relação às composições, porque os metais apresentam sempre o mesmo estado de oxidação, sendo por isso chamados de catalisadores de sítio único. Em contraposição, os catalisadores à base de titânio usualmente apresentam múltiplos sítios catalíticos, por conta dos múltiplos estados de oxidação do metal.

Embora apresentem inúmeras vantagens, alguns problemas podem aparecer com a utilização de catalisadores de alta atividade, como o superaquecimento e a fragmentação descontrolada da partícula. Nas duas próximas seções estão discutidos os fenômenos que ocorrem com a partícula de catalisador (catalisador + suporte) durante o andamento da polimerização, assim como as abordagens matemáticas mais comumente utilizadas para descrevê-los.

2.4.1 – Modelo Físico

Entende-se aqui como modelo físico uma visão esquemática e simples dos fenômenos que ocorrem na partícula durante a reação, especialmente em seus momentos iniciais.

Inicialmente a partícula de catalisador consiste de um sólido poroso com elevada área específica, constituída essencialmente pelo catalisador disperso sobre o suporte. Na superfície deste suporte estão os sítios ativos responsáveis pelo início e sustento da reação de polimerização. O monômero precisa então difundir através do filme em torno da partícula e subsequentemente através dos poros da partícula de catalisador até encontrar os sítios ativos, formando o polímero. A formação do polímero nos sítios ativos aumenta a resistência à transferência de massa, pois o polímero recobre o sítio ativo e o monômero precisa difundir através dessa camada adicional de polímero para atingir o sítio ativo. À medida que o polímero sólido é formado, preenchendo os poros da estrutura original, são geradas forças de tensão no interior da partícula que causam a ruptura da estrutura porosa, processo conhecido como fragmentação (MCKENNA *et al.*, 1999). Esse processo, que ocorre em questão de segundos ou fração de segundos, pode ser fundamental para a compreensão da continuidade da reação e da morfologia da partícula do polímero final (MERQUIOR *et al.*, 2002).

Embora a fragmentação da partícula seja desejada, pois produz partículas de polímero porosas, facilitando o acesso do monômero ao sítio ativo, MCKENNA e SOARES (2001) discutem a situação em que o suporte é forte o suficiente para suportar as forças responsáveis pela ruptura da partícula. Nesse caso, o polímero sólido preenche toda a estrutura porosa, dificultando o andamento da reação e provocando a interrupção da polimerização. Esta é uma situação observada em algumas condições de laboratório, mas evidentemente não desejável industrialmente.

O controle da etapa de fragmentação do catalisador é crucial para o bom andamento da reação. Nesse ponto, cabe mencionar o processo de pré-polimerização, que pode ser definido como uma etapa que antecede o processo de polimerização propriamente dito e desempenha um papel muito importante no processo como um todo, principalmente quando são utilizados catalisadores de alta atividade.

A reação de polimerização de olefinas é altamente exotérmica, de maneira que, quanto maior é a atividade do catalisador, maior é a geração de calor na partícula. A pré-polimerização, que ocorre em condições de operação bastante brandas e controladas previne o descontrole térmico do reator, que poderia resultar na rápida desativação do catalisador e influenciar de forma negativa as propriedades do polímero e a morfologia final da partícula, além de ocasionar a fusão da partícula e gerar diversos problemas operacionais ao processo. Uma outra vantagem do processo de pré-polimerização é permitir o controle mais efetivo da taxa de reação, já que a taxa muito elevada no início da polimerização pode levar ao encapsulamento do sítio catalítico antes da completa ativação do catalisador, ou seja, antes mesmo de todos os sítios catalíticos participarem efetivamente da reação. Além disso, a pré-polimerização permite que a fragmentação da partícula ocorra de forma controlada, evitando a geração de finos e garantindo a manutenção da morfologia da partícula (SAMSON *et al.*, 1998).

Como já mencionado, a fragmentação permite a manutenção da estrutura porosa da partícula e, conseqüentemente, das elevadas taxas de reação ao longo de todo o processo de polimerização. A partícula de polímero e catalisador em crescimento pode então ser definida como um aglomerado de pequenas partículas, sendo que cada uma dessas pequenas partículas é um fragmento do catalisador original com polímero crescendo ao seu redor. Portanto, a partícula polimérica é constituída por uma matriz

polimérica porosa, na qual os fragmentos de catalisador estão suspensos ao final da polimerização.

Diversos trabalhos experimentais confirmaram o fenômeno de fragmentação de catalisadores Z-N e dão suporte aos modelos matemáticos que descrevem o crescimento da partícula em sistemas de polimerização heterogêneos. HOCK (1966) observou por microscopia eletrônica que a partícula final de polímero, chamada de secundária, era formada por diversas outras partículas menores, chamadas de primárias. BULS e HIGGINS (1970a; b) também mostraram que a fragmentação do catalisador forma partículas menores, e que no decorrer da polimerização essas partículas se dispersam uniformemente na matriz polimérica, juntamente com os sítios catalíticos. Resultados semelhantes foram obtidos mais recentemente por NORISTI *et al.* (1994).

KAKUGO, SADATOSHI, SAKAI *et al.* (1989; b) também reportaram a existência de uma estrutura primária e outra secundária por meio de microscopia eletrônica; entretanto, sugeriram que a estrutura primária não era formada por um único fragmento de catalisador, mas sim por um pequeno aglomerado de cristais (cristalitos) do composto ativo. Dessa forma, as estruturas antes chamadas de primária já constituiriam na verdade uma estrutura secundária. Uma estrutura bastante semelhante foi proposta por MCKENNA e MATTIOLI (2001) e MARTIN e MCKENNA (2002), após a análise dos fenômenos de transferência de massa em partículas de polímero em crescimento.

Um fenômeno importante observado durante o crescimento da partícula polimérica é a chamada replicação, que consiste na obtenção de uma partícula final com a mesma forma da partícula original, apenas com dimensões aumentadas (ALBIZZATI *et al.*, 1996; KULSHRESHTHA e TALAPATRA, 2000; TAIT e MOMAN, 2006). Dessa forma, a distribuição de tamanhos das partículas ao final do processo de polimerização é bastante similar à distribuição de tamanhos das partículas de catalisador alimentadas no processo. Esse fenômeno resulta do crescimento regular e controlado da partícula. Embora esse modelo seja bem aceito, NORISTI *et al.* (1994) destacou a pobre documentação experimental deste fenômeno na literatura.

2.4.2 – Modelo Matemático

Embora a etapa de fragmentação do catalisador seja relevante em alguns estudos, a mesma será desconsiderada neste trabalho, pois essa etapa ocorre nos instantes iniciais da polimerização. Em geral, para os processos em fase gasosa, como no MZCR, a fragmentação acontece na etapa de pré-polimerização que antecede a alimentação da partícula no reator em que a polimerização será conduzida até formação do produto final. Pode-se destacar alguns trabalhos de modelagem e interpretação do fenômeno da fragmentação do catalisador, como aqueles realizados por MERQUIOR *et al.* (2002; 2003; 2005), MERQUIOR (2003) e SILVA *et al.* (2005). A seguir estão apresentados os modelos mais utilizados para descrever a dinâmica da partícula de polímero-catalisador, desconsiderando a etapa de fragmentação.

2.4.2.1 – Modelo do Centro Sólido (MCS)

O Modelo de Centro Sólido admite que a reação de polimerização ocorre na superfície da partícula de catalisador, considerada esférica e íntegra. Uma capa de polímero se forma na superfície do catalisador (Figura 2.7), através da qual o monômero precisa difundir até encontrar o sítio ativo localizado na superfície do catalisador, onde a reação ocorre. O acúmulo de polímero aumenta o raio da partícula e, conseqüentemente, a resistência à transferência de massa. Embora esse modelo esteja baseado em premissas falsas, como já discutido, ele tem importância histórica e pode ser usado para representar o cristalito de catalisador em modelos mais sofisticados.

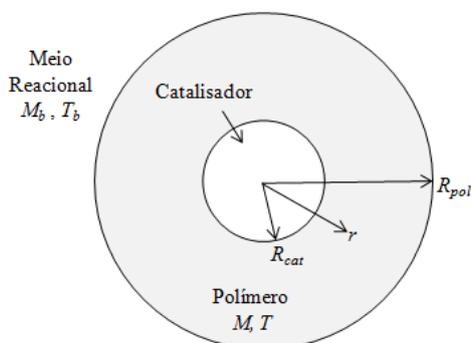


Figura 2.7 – Esquema do Modelo de Centro Sólido.

As equações deste modelo são basicamente as equações de difusão de massa e condução de calor nas coordenadas esféricas (Equações 2.1-2.4), acopladas ao modelo

de polimerização para a determinação da concentração de monômero e temperatura na superfície do catalisador (NAGEL *et al.*, 1980). Estas equações consideram que, na superfície do catalisador, o fluxo difusivo do monômero é igual à taxa de reação; ou seja, todo monômero que difunde até a superfície do catalisador reage e forma polímero. Em função do acúmulo de polímero na casca, o problema é caracterizado como um problema de fronteira móvel.

$$\frac{\partial M}{\partial t} = \mathcal{D} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial M}{\partial r} \right); \quad R_{cat} < r < R_{pol} \quad 2.1$$

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = k \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial T}{\partial r} \right) \quad 2.2$$

$$A_c \mathcal{D} \left. \frac{\partial M}{\partial r} \right|_{r=R_{cat}} = r_p; \quad -A_c k \left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{r=R_{cat}} + m_{cat} C_p \frac{\partial T_{cat}}{\partial t} = \Delta H_p r_p \quad 2.3$$

$$M|_{r=R_{pol}} = M_b; \quad T|_{r=R_{pol}} = T_b; \quad T|_{r=R_{cat}} = T_{cat}; \quad A_c = 4\pi R_{cat}^2 \quad 2.4$$

Este é o modelo mais simples e geralmente usado apenas na modelagem das micropartículas que constituem o modelo multigranular, que será abordado adiante. Como enfatizado por MCKENNA e SOARES (2001), esse modelo não está de acordo com observações experimentais que mostram que a partícula de catalisador é porosa e, de fato, fragmenta.

NAGEL *et al.* (1980) e SCHMEAL e STREET (1971) concluíram que esse modelo não era recomendado para descrever a polimerização de olefinas por catálise Ziegler-Natta, pois, para parâmetros físicos e cinéticos realistas, prevê estreita distribuição de massas molares e índices de polidispersão próximos de 2,0, bem abaixo do que se verifica experimentalmente. Isso se deve ao fato da reação ocorrer apenas na superfície do catalisador, onde a concentração de monômero é essencialmente constante, e pela consideração da presença e um único tipo de sítio ativo, embora se saiba que os núcleos metálicos de catalisadores Z-N podem apresentar diferentes estados de oxidação.

2.4.2.2 – Modelo do Fluxo Polimérico (MFP)

Esse modelo, proposto inicialmente por SCHMEAL e STREET (1971), SCHMEAL e STREET (1972) e SINGH e MERRILL (1971), considera que os sítios ativos estão homoganeamente dispersos na partícula em crescimento (Figura 2.8). Assim, juntamente com o polímero, os sítios ativos formam um “continuum” pseudo-homogêneo. Essa abordagem é particularmente interessante nos estudos de partículas em crescimento, que já passaram por um processo de pré-polimerização e nas quais o processo de fragmentação já ocorreu.

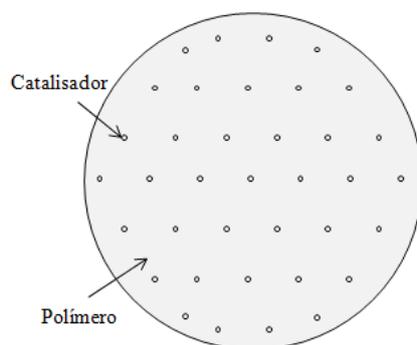


Figura 2.8 – Esquema do Modelo de Fluxo Polimérico.

MCKENNA e SOARES (2001) destacam que dados experimentais mostram que o Modelo de Fluxo Polimérico não é capaz de descrever a morfologia de grande parte das partículas de polímero, mas pode constituir uma alternativa interessante em muitos casos devido a sua relativa simplicidade. Esse modelo pode ser considerado como uma aproximação pseudo-homogênea do modelo multigranular, havendo necessidade apenas da determinação dos coeficientes de transferência de massa do meio fluido para a partícula.

O Modelo do Fluxo Polimérico usualmente considera que as resistências à transferência de calor e massa são desprezíveis nas micropartículas e que os sítios ativos estão uniformemente dispersos no polímero, com concentração dependente apenas da posição radial e do tempo. A existência de uma partícula pseudo-homogênea, na qual o catalisador é rapidamente diluído na fase polimérica circundante, é suportada pelos resultados experimentais de BULS e HIGGINS (1970a; b). Os sítios ativos se movem no sentido do centro para a superfície da partícula com velocidade u , determinada pela taxa de polimerização local (SCHMEAL e STREET, 1971; , 1972; SINGH e

MERRILL, 1971). Dessa forma, os balanços são escritos para o monômero (Equação 2.5), polímero (Equação 2.6) e sítios ativos (Equação 2.7) na forma:

$$\frac{\partial M}{\partial t} = \mathcal{D} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial M}{\partial r} \right) - r_p; \quad 0 < r < R_{pol} \quad 2.5$$

$$0 = \rho \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (u_p r^2) - r_p \quad 2.6$$

$$\frac{\partial C^*}{\partial t} = - \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (u_p r^2 C^*) \quad 2.7$$

$$\left. \frac{\partial M}{\partial r} \right|_{r=0} = \frac{\partial C^*}{\partial r} = u_p = 0 \quad 2.8$$

$$M \Big|_{r=R_{pol}} = M_b \quad 2.9$$

Uma vez mais, o modelo matemático constitui um problema de fronteira móvel, pois ocorre acúmulo de polímero na partícula. Esse talvez seja o modelo mais simples capaz de descrever a partícula em crescimento para polimerização heterogênea (SILVA, 2006). Segundo BÖHM *et al.* (1988), o MFP fornece resultados consistentes a respeito das resistências difusionais do monômero e gradientes de temperaturas similares aos calculados com o modelo multigranular, que será apresentado a seguir.

2.4.2.3 – Modelo Multigranular (MMG)

O Modelo Multigranular, diferentemente do Modelo de Fluxo Polimérico, leva em conta a heterogeneidade da partícula de polímero em crescimento, considerando a existência de dois níveis de resistência à transferência de massa e calor. Nesse modelo de partícula em crescimento, a chamada macropartícula é composta por um aglomerado de partículas menores, chamadas micropartículas, como representado na Figura 2.9. As micropartículas são descritas como no Modelo Centro Sólido, mas em escala bem menor; ou seja, cada micropartícula é um fragmento do catalisador ao redor do qual se forma uma camada de polímero.

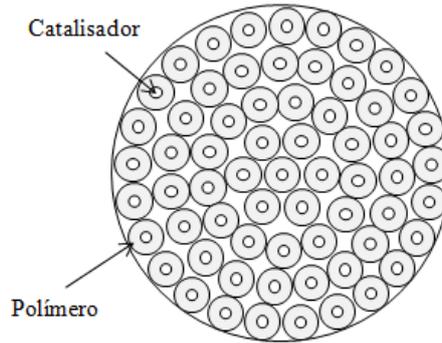


Figura 2.9 – Esquema do Modelo Multigranular.

Na Figura 2.9 pode-se perceber a existência de dois níveis de resistência ao transporte de calor e massa na partícula, uma vez que a difusão necessariamente deve ocorrer nos poros da macropartícula e na camada de polímero da micropartícula, até que o monômero encontre o sítio ativo e dê prosseguimento à reação de polimerização. Dessa forma, o crescimento da partícula é consequência do crescimento das micropartículas.

No modelo, detalhado inicialmente por NAGEL *et al.* (1980), as micropartículas são consideradas esféricas e organizadas por camadas na macropartícula, sendo que em cada camada essas micropartículas apresentam o mesmo tamanho (ou seja, o tamanho das partículas menores depende da posição radial na partícula maior). A macropartícula é descrita pela Equação 2.10, conhecida como a equação da difusão-reação, diferentemente da equação usada para descrever o Modelo de Centro Sólido por causa da inclusão do termo de reação (\bar{r}_p), que representa a taxa de polimerização média em uma dada posição radial da macropartícula (MCKENNA e SOARES, 2001; NAGEL *et al.*, 1980).

$$\frac{\partial M_L}{\partial t} = \mathcal{D}_L \frac{1}{r_L^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r_L^2 \frac{\partial M_L}{\partial r_L} \right) - \bar{r}_p; \quad 0 < r_L < R_{pol} \quad 2.10$$

$$\left. \frac{\partial M_L}{\partial r_L} \right|_{r=0} = 0; \quad M_L \Big|_{r=R_{pol}} = M_b \quad 2.11$$

onde \bar{r}_p é a taxa total de consumo de monômero na macropartícula.

Para a micropartícula, utiliza-se o modelo de centro sólido, alterando a condição de contorno e admitindo que a concentração do monômero na superfície da partícula depende da difusão na macropartícula (NAGEL *et al.*, 1980). O acoplamento entre os

modelos da macro e da micropartícula é feito com auxílio da consideração de que a polimerização ocorre apenas na superfície do fragmento de catalisador (MCKENNA e SOARES, 2001). O modelo para as micropartículas é mostrado nas Equações 2.12 e 2.13.

$$\frac{\partial M_S}{\partial t} = \mathcal{D}_S \frac{1}{r_S^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r_S^2 \frac{\partial M_S}{\partial r_S} \right); \quad R_{cat} < r_S < R_S \quad 2.12$$

$$M_S \Big|_{r=R_S} = M_L; \quad A_c \mathcal{D}_S \frac{\partial M_L}{\partial r_L} \Big|_{r=R_{cat}} = r_p \quad 2.13$$

O Modelo Multigranular essencialmente junta os dois modelos discutidos nas seções anteriores: a abordagem de centro sólido para as micropartículas e a abordagem de fluxo polimérico para a macropartícula (equação da difusão-reação). O Modelo Multigranular é sem dúvida o mais utilizado e bem sucedido modelo de polimerização de olefinas, principalmente para a investigação da evolução da morfologia da partícula e dos fenômenos de fragmentação do catalisador. A taxa de polimerização na micropartícula pode ser representada na forma da Equação 2.14 (MCKENNA e SOARES, 2001).

$$r_p = k_p(t) C^*(t) [M]_{SA} \quad 2.14$$

onde C^* é a concentração de sítios ativos na micropartícula e $[M]_{SA}$ é a concentração do monômero no sítio ativo.

A difusividade efetiva na macropartícula é de difícil determinação, sendo geralmente considerado um valor entre as difusividades do monômero no diluente e no polímero (NAGEL *et al.*, 1980). A difusividade efetiva pode também ser obtida corrigindo a difusividade do monômero na fase *bulk*, em termos da porosidade e tortuosidade da macropartícula (MCKENNA e SOARES, 2001), conforme a Equação 2.15.

$$\mathcal{D}_{eff} = \mathcal{D}_b \frac{\varepsilon_p}{\tau} \quad 2.15$$

Similarmente às equações de balanço de massa nas macro e micropartículas, os balanços de energia podem ser derivados do modelo de centro sólido e de fluxo polimérico. Para a macropartícula, obtêm-se as Equações 2.16 e 2.17.

$$\rho C_p \frac{\partial T_L}{\partial t} = k_{eff} \frac{1}{r_L^2} \frac{\partial}{\partial r_L} \left(r_L^2 \frac{\partial T_L}{\partial r_L} \right) + (-\Delta H) \bar{r}_p; \quad 0 < r < R_{pol} \quad 2.16$$

$$\left. \frac{\partial T_L}{\partial r_L} \right|_{r_L=0} = 0; \quad k_{eff} \left. \frac{\partial T_L}{\partial r_L} \right|_{r=R_{pol}} = h(T_b - T_L) \quad 2.17$$

Para a micropartícula, o balanço de energia é descrito pelas Equações 2.18 e 2.19.

$$\rho C_p \frac{\partial T_S}{\partial t} = k \frac{1}{r_S^2} \frac{\partial}{\partial r_S} \left(r_S^2 \frac{\partial T_S}{\partial r_S} \right); \quad R_{cat} < r_S < R_S \quad 2.18$$

$$T_S \Big|_{r=R_{pol}} = T_L; \quad -A_c k \left. \frac{\partial T_S}{\partial r_S} \right|_{r=R_{cat}} = (-\Delta H) r_p \quad 2.19$$

Como descrito anteriormente, o Modelo de Fluxo Polimérico usualmente despreza as resistências à transferência de calor e massa nos microdomínios, descrevendo os perfis de calor e massa da mesma forma que o Modelo Multigranular os descreve para a macropartícula. A equação de taxa de polimerização (Equação 2.14), no entanto, deve considerar a concentração de monômero na superfície dos cristalitos em equilíbrio com a concentração na macropartícula.

NAGEL *et al.* (1980) mostraram que o Modelo Multigranular é capaz de prever índices de polidispersão um pouco mais elevados e distribuições de massas molares mais largas que aquelas obtidas com os demais modelos. Mostraram ainda que as limitações à difusão podem contribuir para o alargamento destas distribuições, pois uma pobre penetração do monômero na macropartícula favorece o surgimento de gradientes pronunciados de concentração, com uma maior concentração de monômero nas proximidades da superfície da macropartícula. Logo, o coeficiente de difusão da macropartícula é importante para explicar a produção de polímeros com IP elevados, como destacou o autor.

2.5 – A Cinética da Reação

A cinética de polimerização de olefinas em sistemas que utilizam catalisadores do tipo Z-N é bastante complexa, o que dificulta a proposição de um mecanismo cinético definitivo para esses sistemas (FREITAS, 1998; SAMSON *et al.*, 1998). Como destaca FREITAS (1998), os sítios ativos estão localizados na superfície do catalisador (encapsulados pela matriz polimérica) e estes locais são afetados pela composição do catalisador, o processo de polimerização, a composição dos reagentes, as condições de operação do reator e o tempo de reação.

A cinética de polimerização pode ser afetada ainda por um período de indução, ao longo do qual ocorre a ativação dos sítios catalíticos, elevando a concentração local de sítios ativos e, conseqüentemente, elevando a taxa de polimerização até um ponto de máxima atividade. Após este ponto de máximo, a taxa de polimerização apresenta um decaimento constante, por conta da desativação espontânea dos sítios catalíticos. Dessa forma, duas curvas cinéticas características podem ser destacadas (Figura 2.10), a depender do perfil característico da atividade catalítica (KEIL, 1972; KISSIN e RISHINA, 2008). Segundo WELLS *et al.* (2001), a curva do tipo *acúmulo* pode ser observada nos sistemas que utilizam catalisadores à base de cromo (Phillips), apresentando lentas ativação e desativação dos sítios ativos, enquanto a curva do tipo *decaimento* é característica de sistemas que utilizam catalisadores à base de titânio (Z-N), resultando em rápidas ativação e desativação dos sítios.

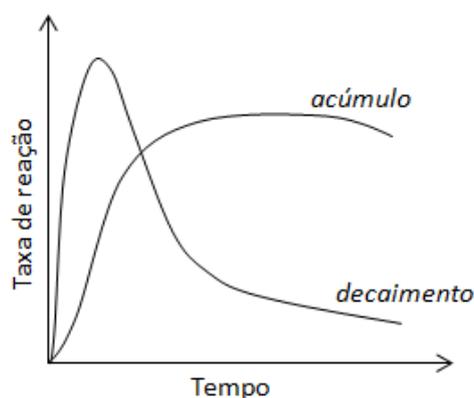


Figura 2.10 – Curvas cinéticas características da polimerização de olefinas, segundo WELLS *et al.* (2001).

Os motivos que causam o decaimento na taxa de polimerização constituem uma matéria controversa (FREITAS, 1998; SAMSON *et al.*, 1998). Em diversos trabalhos, o

decaimento foi atribuído ao aumento da resistência à transferência de massa do monômero aos sítios ativos na matriz polimérica, à medida que a matriz polimérica cresce e diminui a concentração de monômero nos sítios (ELEY *et al.*, 1977; NAGEL *et al.*, 1980; SCHMEAL e STREET, 1971; SINGH e MERRILL, 1971). CZAJA *et al.* (1999), por exemplo, após uma análise que considerava a desativação dos sítios, concluiu que em catalisadores à base de titânio suportados em sílica, as limitações à transferência de massa por difusão deviam constituir a razão mais provável do decaimento na taxa de polimerização. Já outros autores demonstraram que o decaimento das taxas de polimerização é consequência da desativação química dos sítios ativos (DOI *et al.*, 1982; FLOYD *et al.*, 1986). A respeito dessa desativação, há trabalhos que sugerem que essa desativação é de primeira ordem (GALVAN e TIRRELL, 1986; KIM *et al.*, 1991; MATOS *et al.*, 2001), enquanto outros sugerem ser de segunda ordem (DOI *et al.*, 1982; KEII *et al.*, 1982). No entanto, segundo FREITAS (1998), a maioria dos trabalhos de modelagem cinética admite “a priori” que a desativação é de primeira ordem.

A cinética da polimerização exerce influência direta sobre as propriedades do polímero formado, como, por exemplo, a distribuição de massas molares e o índice de polidispersão. Uma característica marcante na polimerização de olefinas é a produção de um polímero com larga distribuição de massas molares e elevada polidispersão, entre 5 e 20 (KISSIN e RISHINA, 2008; LORENZINI *et al.*, 1991). Essa característica também é alvo de muitas discussões controversas na literatura. Mais uma vez, diversos autores tentaram explicar o alto índice de polidispersão por fenômenos de transferência de massa, como por exemplo nos trabalhos de SCHMEAL e STREET (1971), SINGH e MERRILL (1971) e NAGEL *et al.* (1980), entre outros já citados na Seção 2.4.2. Nesse caso, o gradiente de concentração no interior da partícula seria responsável pela produção de um polímero com propriedades distintas, a depender da posição radial. No entanto, a presença de diferentes sítios ativos, cada qual apresentando uma cinética particular, também constitui uma explicação bem fundamentada experimentalmente e utilizada por vários autores para a modelagem da polimerização de olefinas. Segundo GALVAN e TIRRELL (1986), embora as limitações à difusão do monômero possam exercer influência sobre o índice de polidispersão, o papel mais importante é mesmo da presença de múltiplos sítios ativos. Sítios ativos diferentes produziriam polímeros com propriedades diferentes que, uma vez misturadas, dariam origem a polidispersões

elevadas. A existência de múltiplos sítios ativos pode ser suportada pela possibilidade dos metais de transição apresentarem diferentes estados de oxidação no catalisador final.

O mecanismo cinético da polimerização é formado por diversas etapas de reação, como a ativação do catalisador, a iniciação das cadeias, a propagação, a transferência de cadeia e a terminação (desativação dos sítios ativos). Entretanto, cada etapa pode ainda apresentar diversas reações paralelas, o que contribui para tornar esses mecanismos bastante complexos. FREITAS (1998) fez uma ampla revisão dos mecanismos cinéticos propostos para a polimerização de olefinas, apresentando desde modelos relativamente mais simples, como o de KIM *et al.* (1991) (que considera um único tipo de sítio ativo), até modelos bastante complexos, como os de HUTCHINSON *et al.* (1992) e ZACCA e RAY (1993) (com diversas etapas de ativação, transferência de cadeia, transformação de sítios e desativação para diferentes sítios catalíticos). No trabalho de FISCH (2004) encontra-se uma boa revisão a respeito das constantes cinéticas envolvidas na polimerização de eteno para os mais diversos tipos de catalisadores.

De acordo com FREITAS (1998), o mecanismo cinético a ser utilizado em cada estudo deve ser orientado a reproduzir o conjunto particular de aspectos de interesse da investigação em questão. Segundo esse mesmo raciocínio, outros trabalhos (DOI *et al.*, 1982; FLOYD *et al.*, 1987; SCHMEAL e STREET, 1971) também utilizaram mecanismos simples para descrever fenômenos de interesse, sem o aumento da complexidade do problema químico ou esforço computacional necessário. De acordo com SAMSON *et al.* (1998), a determinação das taxas de reação individuais para os vários tipos de sítios ativos existentes seria praticamente impossível e sugere a descrição da cinética de polimerização de forma simplificada, considerando que as taxas de propagação de vários sítios podem ser agrupadas em termos de uma única equação de taxa. O mesmo procedimento deve ser considerado para modelar a desativação. Dessa forma a taxa de polimerização poderia ser representada pela Equação 2.20.

$$r_p = k_p C^* [M]_{SA} \quad 2.20$$

em que r_p é a taxa de polimerização, k_p é a velocidade específica de propagação, C^* é a concentração de sítios catalíticos e $[M]_{SA}$ é a concentração de monômero no sítio ativo.

SILVA (2006) propôs um esquema cinético simplificado, considerando as etapas de iniciação, propagação e transferência para o monômero, com a presença de apenas um único sítio ativo. O autor chegou a uma equação parecida com a Equação 2.20, considerando que a taxa de transferência de cadeia é desprezível em relação à taxa de propagação, ocorrendo o mesmo para a cinética de ativação. A diferença, é que a taxa de propagação foi considerada para um único tipo de sítio e que a concentração desses sítios não decaiu com o tempo.

É fácil notar que a etapa de iniciação não costuma ser modelada em sistemas de polimerização que utilizam catalisadores pré-polimerizados. Dessa forma, essa etapa pode ser desconsiderada, como observado no modelo cinético de SAMSON *et al.* (1998).

2.6 – Estudos da partícula em CFD

De forma geral, a análise da partícula de polímero com o auxílio de técnicas de fluidodinâmica computacional (CFD) tem sido desenvolvida considerando uma única partícula isolada ou próxima a uma ou duas outras partículas. Dessa forma, comumente utiliza-se uma geometria simples, que se caracteriza como uma partícula esférica com um determinado tamanho fixo e com fluido escoando ao redor em condições constantes e bem controladas. Admite-se que a taxa de geração de calor na partícula é controlada pela taxa de polimerização. Alguns trabalhos que propõem essa abordagem podem ser encontrados na literatura e são apresentados a seguir.

Baseados nas conclusões de MCKENNA *et al.* (1995), de que as correlações tradicionais para determinação dos coeficientes de transferência de calor e massa por convecção conduzem a resultados não realísticos para sistemas de polimerização com elevada atividade, MCKENNA *et al.* (1998) utilizaram técnicas de fluidodinâmica computacional para investigar o comportamento desses coeficientes, analisando

diversos grupos adimensionais e a influência que o formato da partícula e as interações partícula-partícula podem exercer sobre estes grupos. Os autores apontaram que as correlações usuais foram desenvolvidas para partículas grandes (maiores que 500 μm) e com baixa atividade catalítica, sendo inadequadas para os problemas industriais reais dos dias de hoje.

Admitindo temperatura constante na superfície da partícula, MCKENNA *et al.* (1998) mostraram que a forma da partícula pode exercer influência significativa sobre a transferência de calor da partícula para o gás, mas que esta é muito menor que a influência das interações partícula-partícula. Essas interações multipartícula diminuem o número de Nusselt efetivo e, conseqüentemente, diminuem o coeficiente de transferência de calor para o meio. Os autores concluíram ainda que o mecanismo de condução pode exercer contribuição significativa sobre a transferência de calor através do filme (camada de fluido que circunda a partícula na qual os fenômenos de transferência de calor são mais importantes) para partículas menores que 100 μm , principalmente para reatores de leito agitado. Quando os autores admitiram que o fluxo de calor era constante na superfície da partícula, mostraram a possibilidade de ocorrer um rápido e expressivo aumento da temperatura na partícula, principalmente no ponto de contato entre partículas, acima até da temperatura de fusão do polímero, resultando em possível aglomeração.

MCKENNA *et al.* (1999) discutiram os resultados do trabalho anterior com mais detalhes. No sentido do escoamento do fluido, uma partícula provoca a redução da velocidade do gás no entorno de outra partícula próxima, o que leva à redução no número de Nusselt (Nu) e do coeficiente de transferência de calor. No entanto, quando as partículas estão separadas por distância superior a dois diâmetros, não há diferença significativa entre os resultados calculados para uma ou mais partículas. A utilização da correlação de Ranz-Marshall para obter Nu resulta em valores muito superiores aos esperados para sistemas densos, elevando também o coeficiente de transferência de calor. As simulações foram estendidas ainda para o caso de interações entre partículas de tamanhos diferentes (já que nos casos anteriores foram consideradas apenas partículas de mesmo tamanho) e interações das partículas com a parede do reator. As partículas maiores privariam as partículas menores do fluxo de fluido livre, diminuindo o Nu, quando comparadas com partículas isoladas. Essa privação dificulta a

transferência de calor das partículas menores para o gás circundante. Por outro lado, o contato das partículas menores e quentes com partículas maiores e frias ajuda a evitar o superaquecimento das primeiras, mesmo com velocidades de gás relativamente baixas na superfície da partícula. Da mesma forma, o contato com a parede do reator ou com uma superfície de arrefecimento exerce efeito similar, mas de uma forma mais acentuada, interferindo no perfil de temperatura da partícula. Por fim, os autores concluíram que a modelagem da transferência de calor na polimerização de etileno precisa levar em consideração mais que uma simples transferência de calor por convecção entre as partículas e o fluido para obtenção de bons resultados quantitativos a respeito dos diferentes fenômenos que ocorrem no reator.

Seguindo a mesma linha dos trabalhos anteriores, ERIKSSON e MCKENNA (2004) avaliaram a transferência de calor na partícula em um processo de polimerização de olefinas em fase gasosa. Neste caso, o foco era estudar as interações entre as partículas, especialmente entre partículas com significativa diferença de tamanhos. A taxa de geração de calor volumétrica na partícula considerou o tamanho inicial da partícula de catalisador e o tempo de ativação. Os autores concluíram que, para partículas de catalisador inicialmente pequenas, não haveria problemas significativos em relação à transferência de calor; porém, à medida que o tamanho da partícula de catalisador aumenta, a transferência de calor torna-se cada vez mais pobre, podendo levar ao superaquecimento. Não é difícil perceber que, quanto maior for a partícula de catalisador, maiores serão a atividade e as taxas de polimerização, elevando a taxa de geração de calor. A existência de contatos entre as partículas exerce grande influência sobre as taxas de transferência de calor, principalmente quando se avalia a influência das condições do escoamento do gás, como velocidade e direção. Essa situação pode ser crítica em reatores do tipo tanque com leito agitado, em que as partículas permanecem em contato com as demais por maior tempo. Já para reatores de leito fluidizado essa influência seria muito menor, pois as partículas se movem com maior velocidade. Foi sugerida ainda a utilização de etapas de pré-polimerização, a fim de evitar o superaquecimento das partículas, pois foi visto que um grau de polimerização de $1 \text{ g}_{\text{pol}}/\text{g}_{\text{cat}}/\text{h}$ já seria capaz de causar um grande impacto na temperatura da partícula.

Os trabalhos anteriores analisaram a transferência de calor, considerando a partícula isolada ou a existência de interação entre duas partículas. BEHJAT *et al.*

(2008) utilizaram CFD para analisar a influência das interações entre três e quatro partículas de mesmo tamanho, arranjadas de forma triangular e quadrado rotacionado, sobre as taxas de transferência de calor. Os autores concluíram que, para partículas distantes umas das outras e configuradas como descrito anteriormente, o valor de Nu é próximo ao da partícula isolada, diferente de quando as partículas estão próximas. Foi realizada ainda uma nova estimativa dos parâmetros para a equação de Nu (Ranz-Marshall) empregando o método de mínimos quadrados. A nova correlação apresentou resultados bastante próximos dos resultados calculados por CFD.

ERIKSSON *et al.* (2010) analisaram a interação entre partículas de polímero individuais e grandes superfícies sólidas, como a parede do reator. Foi levada em consideração ainda a concentração de suporte de catalisador na partícula de polímero em crescimento, bem como o uso de diferentes materiais para a parede do reator. Ficou claro que a concentração do suporte (nesse caso, sílica) exerce uma influência muito pequena no início da polimerização, sendo ainda menor quando a ativação do catalisador é mais rápida. Paredes com baixa condutividade térmica fazem a partícula aquecer mais e por mais tempo, quando permanecem em contato. Com o aumento do tamanho inicial das partículas, os autores concluíram que a resistência à transferência de calor para a parede também aumenta, evidenciando a importância do material usado para construir a parede do reator. Foi realizado ainda um estudo experimental em microrreator, mostrando que a temperatura da partícula calculada concordava bem com os dados experimentais obtidos.

2.6.1– Leito de Partículas

A análise do efeito de proximidade no nível da partícula é particularmente difícil pelo fato do escoamento ser altamente dinâmico. Assim, para uma representatividade satisfatória do que ocorre com uma partícula na presença de várias outras seriam necessárias muitas simulações, visto que as possibilidades de arranjos de partículas são quase infinitas, pois além das imensuráveis possibilidades de distâncias entre um conjunto de partícula, haveria de se considerar os diversos diâmetros presentes nesse conjunto, bem como as taxas de geração de energia atreladas com cada diâmetro (DAN e WACHS, 2010; SUN *et al.*, 2015; TENNETI *et al.*, 2011). No entanto, é possível

encontrar trabalhos na literatura que se aventuraram a descrever o que ocorre em leitos de partículas, fixos ou não, utilizando uma ou algumas configurações aleatórias para um conjunto de partículas. Como exemplo, alguns desse trabalhos estão apresentados nos próximos parágrafos, embora muitos não estejam voltados especificamente para sistemas de polimerização.

AUGIER *et al.* (2010) simularam um leito de partículas empacotado com partículas esféricas utilizando modelagem DNS. Os autores apontaram diversas dificuldades para simulação desse tipo de problema, em especial em relação ao uso do método de volumes finitos para o escoamento nos espaços entre as partículas, pois a geração de malha nas regiões de contato entre as partículas é particularmente difícil. Uma alternativa seria a contração do diâmetro das partículas, que por sua vez causaria grandes variações na porosidade do leito, interferindo significativamente nos resultados, mesmo problema encontrado por DIXON e NIJEMEISLAND (2001) e NIJEMEISLAND e DIXON (2001). Por fim, os autores acabaram utilizando um modelo baseado no Método de Elementos Discretos (DEM) com uma contração de diâmetro mínima, o que permitiu estudar o caso utilizando CFD.

Pode-se dizer que a grande limitação desse tipo de simulação utilizada nos trabalhos citados fica por conta do grande número de repetições necessárias para que se alcance um boa representação do sistema real, já que as possibilidades de arranjos das partículas é quase ilimitado. Segundo GUARDO *et al.* (2004), uma forma de simular esses escoamentos em leitos empacotados, por exemplo, é a identificação de uma estrutura representativa e periódica dentro do leito, utilizando-a para definir o domínio computacional. Nesse caso, as análises também são limitadas pela regularidade do leito. O autor então propôs uma geometria representativa não-regular para a simulação do leito, mas que também considerava tamanhos de partículas uniformes, utilizada também posteriormente em outro trabalho (GUARDO *et al.*, 2006). Outros trabalhos que utilizaram arranjo de partículas dispostas objetivamente em pontos determinados podem ser encontrados (DAN e WACHS, 2010; TENNETI *et al.*, 2011; TENNETI *et al.*, 2013; WANG *et al.*, 2009). TENNETI *et al.* (2013), também utilizaram uma disposição específica das partículas para simular um escoamento de particulados; no entanto, a geometria foi definida pelo próprio autor com partículas dispostas de forma aleatória, definindo os limites do domínio com condições de contorno periódicas.

JAFARI *et al.* (2008) utilizaram softwares de programação para geração da geometria de um leito de partículas não sobrepostas a partir de funções geradoras de números aleatórios, combinando-os com geradores de geometria apropriados para CFD. Com isso, os autores conseguiram gerar um leito com arranjo completamente irregular, mas com diâmetros iguais, como sugerido por GUARDO *et al.* (2004). Para esse caso, foram configuradas vários números de partículas e diâmetros diferentes (mas não na mesma configuração), a fim de se comparar leitos com porosidades diferentes.

Nenhum dos trabalhos acima diz respeito especificamente a problemas relacionados com reatores de polimerização, embora os casos estudados possam se aplicar a esses reatores. Porém alguns trabalhos também seguiram a mesma idéia já apresentada para estudar o efeito da presença de outras partículas na área de polimerização utilizando CFD. MCKENNA *et al.* (1998), MCKENNA *et al.* (1999) e ERIKSSON e MCKENNA (2004) analisaram a troca de calor considerando de duas a três partículas próximas, simulando o escoamento sobre as partículas suspensas em uma posição fixa no gás para algumas poucas configurações diferentes. MCKENNA *et al.* (1999) e ERIKSSON *et al.* (2010) avaliaram da mesma forma a troca de calor entre uma partícula e a parede do reator. De modo geral, os resultados apresentados sugerem a diminuição do Nu para as partículas que se encontram após outra partícula no sentido do escoamento do fluido, pois a primeira partícula altera a velocidade e a temperatura do gás que vai de encontro com a próxima partícula,. Isso ainda sugere o aparecimento de pontos quentes ou superaquecimento da partícula para algumas condições específicas apresentadas.

BEHJAT *et al.* (2008) analisaram algumas configurações diferentes, que não as de esferas alinhadas com o escoamento somente. Após uma série de simulações com parâmetros diferentes, sugeriu uma nova correlação para o cálculo de Nu da partícula. Os autores consideraram partículas arranjadas conforme a Figura 2.11, na qual A representa a distância entre o centro das partículas.



Figura 2.11 – Arranjos de partículas simulados por BEHJAT *et al.* (2008).

Segundo os resultados de BEHJAT *et al.* (2008), o Nu das partículas posicionadas após a primeira partícula para essas configurações também são menores. No entanto, nota-se que já não são tão diferentes da primeira partícula como no caso de alinhamento total. Resultados parecidos também foram encontrados por KAO *et al.* (2014). Isso sugere que a inserção de mais partículas no domínio de simulação poderia conduzir a resultados diferentes dos apresentados.

2.6.2 – Efeito da rotação da partícula

Embora esta seção esteja inserida nos estudos da partícula com a utilização de CFD, foram abordados também outros aspectos do efeito da rotação da partícula, pois poucos são os trabalhos que abordam esse assunto utilizando CFD especificamente. Além disso, uma visão geral também pode ajudar no entendimento dos efeitos da rotação na transferência de calor da partícula em sistemas de polimerização, visto a escassez de trabalhos no assunto.

Com base nos trabalhos citados acima, pode-se apontar que nos estudos da partícula em processo de polimerização não foi abordado o efeito da rotação da partícula, e no entanto esse pode exercer alguma influencia nos processo de transferência de calor e massa. A rotação da partícula pode ocorrer devido aos gradientes de velocidade presentes no escoamento ou ainda pelos choques com as paredes do reator ou com outras partículas. BEST (1998) apresentou uma ampla revisão de trabalhos que estimaram valores de rotação para partículas em escoamento com água entre 10 - 40 rotações por segundo e entre 100 e 1.000 rotações por segundo para escoamento em gás para diversos tamanhos de partículas. Baseando-se no modelo de esfera dura apresentado por CROWE *et al.* (2012), por exemplo, a colisão das partículas com as paredes do reator poderiam causar rotações ainda maiores em processos de polimerização, uma vez que a rotação ocasionada pelos choques é inversamente proporcional ao diâmetro da partícula e as partículas presentes nesses processos podem apresentar diâmetros menores do que aqueles mencionados por BEST (1998).

WU *et al.* (2008a) estudaram experimentalmente a rotação de partículas no *riser* de um Leito Fluidizado Circulante (LFC) por meio de um sistema de captura de

imagens de alta velocidade e encontraram uma velocidade de rotação média de 300 rotações por segundo para partículas de 500 μm de diâmetro e velocidade do gás de 5 m/s. Os autores encontraram ainda velocidade de rotação máxima de até 2.000 rotações por segundo.

Mesmo não restringindo os estudos à processos de polimerização, poucos trabalhos que investigam o efeito da rotação nos fenômenos de transferência de calor e massa em partículas podem ser encontrados na literatura (NIAZMAND e RENKSIZBULUT, 2003), bem como para os efeitos da rotação no coeficiente de arrasto, embora nesse último os efeitos parecem ser menos significativos (CROWE *et al.*, 2012).

Além disso, alguns desses trabalhos analisaram numérica e experimentalmente o efeito da rotação de esferas suspensas em um fluido estagnado, propondo ainda diversas correlações (AVUDAINAYAGAM, 1972; BAPTISTA *et al.*, 1997; DGHEIM *et al.*, 2012; KREITH *et al.*, 1963; TIENG e YAN, 1993). Esse, no entanto, não é de interesse do presente trabalho, visto que as partículas em reatores de polimerização estão inseridas em ambientes nos quais a presença do escoamento em torno da partícula é bastante relevante. A rotação para esses casos é geralmente expressado por meio do adimensional Ω , definido como:

$$\Omega = \frac{Rw}{v_{r,s}} \quad 2.21$$

onde Ω é o número de rotação adimensional, R é o raio da partícula, w é a velocidade angular da partícula em rad/s e $v_{r,s}$ é a velocidade relativa entre o gás e a partícula.

NOORDZIJ e ROTTE (1968) avaliaram o coeficiente médio de transferência de massa em uma esfera com eixo de rotação perpendicular a um escoamento com Re variando de 1.500 a 20.000 e rotações Ω de 0,0125 a 12,5. Os autores concluíram que ao se comparar as velocidades $v_{r,s}$ e Rw , o tipo de movimento associado à menor dessas velocidades poderia ser ignorado na determinação do coeficiente de transferência de massa. Além disso, foi verificado que o coeficiente de transferência de massa primeiro diminuiu com o aumento da rotação e depois de certo valor começava

aumentar, apontando que o ponto de mínimo ocorreu para valores de Ω próximos a 1, ou seja, para valores de $v_{r,s}$ e Rw de mesma magnitude.

EASTOP (1973) investigou o efeito da rotação no coeficiente de transferência de calor de uma esfera. Para isso, o autor realizou experimentos nos quais o eixo de rotação estava paralelo ao escoamento de ar com Re entre 4.640 e 11.590. O autor concluiu que a rotação não exerce influência no coeficiente de transferência de calor para $\Omega < 0,54$ e que para valores maiores que esse o coeficiente varia de forma quase linear com a rotação.

TAKHAR e WHITELOW (1978) avaliaram por meio da modelagem o efeito da rotação de uma esfera. Nesse caso, o eixo de rotação também foi admitido perpendicular ao escoamento, que por sua vez estava no regime de Stokes. Os autores assumiram baixas rotações para a esfera e concluíram que para todos os casos simulados a rotação aumenta o coeficiente de transferência de calor. Para condições parecidas àquelas do trabalho de TAKHAR e WHITELOW (1978), mas com eixo de rotação paralelo ao escoamento, VASUDEVAIAH e PATTURAJ (1992) mostraram que a transferência de calor tende a aumentar quando $Pe < 1$ e a diminuir quando $Pe > 1$.

BAPTISTA *et al.* (1997b) e CHAKRABANDHU e SINGH (1998) avaliaram o efeito da rotação na transferência de calor de partículas na presença de escoamento. Em ambos os trabalhos foram propostas correlações para o cálculo do Nu baseado em um número de Reynolds generalizado. O cálculo desse número de Reynolds foi baseado na velocidade relativa entre a partícula e o fluido, definida como a diferença entre a velocidade linear da superfície da partícula que está girando suspensa no fluido e a velocidade do fluido.

NIAZMAND e RENKSIZBULUT (2003) simulou uma esfera com Ω variando de 0 a 1 e Re variando de 10 a 300, encontrando resultados parecidos com os de NOORDZIJ e ROTTE (1968). Entretanto, os resultados de NIAZMAND e RENKSIZBULUT (2003) mostraram que Ω no ponto de mínimo para o coeficiente de transferência de calor não parece ser um valor fixo, mas que depende do número de Reynolds do escoamento em torno da partícula. Os autores mostraram ainda que o Nu local é muito mais afetado que Nu médio da esfera, resultado também apresentado por

NIAZMAND e RENKSIZBULUT (2004) para a mesma faixa de Re e baixos valores de Ω .

DGHEIM *et al.* (2013) avaliaram numericamente a transferência de calor e massa de uma gota esférica de combustível com influencia da rotação da gota e do escoamento laminar a sua volta. Os autores propuseram um número adimensional próprio para considerar o efeito da rotação nos fenômenos de transferência. De forma geral, mostram que aumento na velocidade de rotação contribuiu para o aumento das taxas de transferência de calor e massa. Por fim, propuseram algumas correlações para os coeficientes de transferência, algumas delas com o número adimensional próprio.

Como pode ser visto, pouco se sabe a respeito do efeito da rotação da partícula sobre os fenômenos de transferência de calor e massa em processos de polimerização ou em casos mais gerais. Isso é ainda mais claro quando observa-se que a maioria dos trabalhos que investigaram esses efeitos o fizeram para números de Reynolds e rotações bastante diferentes daqueles encontrados em reatores heterogêneos reais, especialmente nos reatores de polimerização.

2.7 – Comentários Finais

Embora a produção de olefinas tenha sido objeto de estudo por vários anos, as frequentes inovações na área dos catalisadores utilizados para obter tais resinas encorajam o desenvolvimento desses estudos ainda hoje. Essas inovações contribuem também para o surgimento de novas tecnologias de produção. Uma das mais recentes técnicas de produção de olefinas empregada industrialmente é o processo MZCR. Este, por sua vez, apresenta diversas vantagens frente às tecnologias mais tradicionais, citadas ao logo deste capítulo. No entanto, por se tratar de algo relativamente novo, ainda pouco foi estudado sobre esse processo.

Os poucos trabalhos que podem ser encontrados a respeito da polimerização heterogênea utilizando técnicas de CFD e voltados para o entendimento dos fenômenos que ocorrem na escala das partículas estão mais especificamente voltados para reatores de leito fluidizado ou leito fluidizado circulante. Esses trabalhos, em geral, admitem

uma partícula esférica isolada, sólida, fixa e de determinado tamanho, no estudo da transferência de calor entre partícula e meio reacional.

As técnicas de CFD constituem ferramentas importantes para estudos de modelagem e simulação de diversos processos industriais. A evolução dessas técnicas foi significativa nos últimos anos, acompanhando a evolução dos recursos computacionais. Dessa forma, essas técnicas podem ser vistas como aliadas da investigação de processos mais complexos, como o MZCR, por exemplo.

Optou-se por apresentar nessa seção apenas os trabalhos de CFD voltados para a investigação da partícula. Outros trabalhos que abordam a modelagem e simulação de reatores heterogêneos, utilizando técnicas de CFD, estão apresentados no Capítulo seguinte, após a revisão dos modelos mais comumente empregados para executar os estudos de simulação.

Capítulo 3 – Fluidodinâmica Computacional

3.1 – Definição

A Fluidodinâmica Computacional (CFD – *Computational Fluid Dynamics*) pode ser definida com um conjunto de técnicas de simulação computacional utilizado para análise de sistemas que envolvem escoamento de fluidos, bem como os demais fenômenos associados, como as transferências de calor e massa e as reações químicas. Segundo RANADE (2002), técnicas de CFD requerem relativamente poucas considerações restritivas e fornecem uma descrição completa dos campos de escoamento de todas as variáveis. Essas técnicas exigem uma capacidade computacional relativamente elevada, mas os avanços tecnológicos acelerados nas áreas de processamento e armazenamento de memória vêm contribuindo para a sua popularização.

Embora os custos de investimentos para utilização de CFD não sejam baixos, estes podem ser menores que as despesas necessárias para a instalação e operação de uma unidade experimental de alta qualidade, podendo-se destacar ainda outras vantagens (VERSTEEG e MALALASEKERA, 1995):

- Redução de prazos, custos e possibilidades de falhas ou mal funcionamento de novos projetos;
- Permitir o estudo de sistemas em que a realização de experimentos de qualidade gera custos elevados ou são impossíveis de serem realizados;
- Permitir o estudo de sistemas sob condições de riscos ou no limite do desempenho normal, como no caso de estudos de segurança;
- Obtenção de maiores níveis de detalhe nas simulações.

Mesmo com todas as vantagens das técnicas de simulação computacional, obviamente os experimentos não podem ser abandonados de uma forma geral, visto que é por meio deles que os modelos matemáticos são validados, comparando-se a simulação com a realidade. Além disso, os modelos de CFD são parametrizados por constantes e parâmetros físicos que devem ser estimados e validados com dados reais.

No entanto, estes experimentos podem ser realizados em quantidade cada vez menor, à medida que modelos mais acurados são construídos e as técnicas de resolução são aperfeiçoadas, possibilitando a simulação de problemas mais complexos, já que há muito ainda para ser desenvolvido e melhorado nesta área (FONTES *et al.*, 2005). Conforme aponta BLAZEK (2001), técnicas de CFD ainda representam tecnologias em desenvolvimento com muitas questões ainda em aberto, como na modelagem dos fenômenos de turbulência e combustão, transferência de calor e escoamentos viscosos, por exemplo.

Técnicas de fluidodinâmica computacional constituem ferramentas muito poderosas para a investigação de diversos sistemas, seja no meio acadêmico ou industrial, tendo por isso sido usada para estudos de (VERSTEEG e MALALASEKERA, 1995):

- Aerodinâmica de aviões, navios e veículos;
- Escoamento e misturas em reatores químicos;
- Turbo máquinas;
- Engenharia naval;
- Engenharia ambiental;
- Hidrologia e oceanografia;
- Meteorologia.

dentre muitas outras áreas.

3.2 – Componentes de uma simulação CFD

Em termos gerais, uma simulação CFD consiste basicamente na discretização espacial e temporal das equações de governo de um problema de escoamento, aproximando um sistema de equações diferenciais parciais por um sistema de equações algébricas, para posterior resolução. HIRSCH (2007) divide a simulação CFD nas seguintes etapas:

1. Definição do modelo matemático e nível de aproximação da realidade do problema a ser simulado;
2. Discretização espacial, definida pela geração da malha, seguida da discretização das equações do modelo (gerando um sistema de equações algébricas) e definição do esquema numérico;
3. Análise do esquema numérico quanto às propriedades de estabilidade e acurácia;
4. Obtenção da solução numérica, incluindo a seleção dos métodos de integração temporal, de resolução do sistema algébrico e de aceleração da convergência;
5. Análise dos resultados, geralmente realizada com a ajuda de softwares de visualização gráfica.

Diversos códigos comerciais de CFD possibilitam a realização das etapas descritas de forma ágil e simples, por meio de interfaces gráficas para entrada de parâmetros, solução das equações e análise dos resultados. VERSTEEG e MALALASEKERA (1995) fazem a divisão e apresentação das etapas acima de uma forma bastante interessante, inserindo-as no contexto das três partes fundamentais dos códigos CFD comerciais: pré-processamento, processamento e pós-processamento.

3.2.1– Pré-processamento

O pré-processamento é a etapa inicial de uma simulação CFD e envolve a definição do domínio computacional, a geração da malha, a definição dos fenômenos a serem modelados, a definição das propriedades dos materiais (fluidos e sólidos) envolvidos e a especificação das condições de contorno (VERSTEEG e MALALASEKERA, 1995).

A simulação de um dado sistema se inicia com a especificação dos fenômenos envolvidos e que devem ser avaliados, seguida do desenvolvimento do modelo matemático capaz de representá-los. A determinação do modelo a ser utilizado deve levar em consideração diversos fatores, como a reologia do fluido e tipo de escoamento. Como exemplo, para um fluido newtoniano incompressível as equações que descrevem o escoamento são as já bem estabelecidas equações de Navier-Stokes; no entanto, adicionando-se alguns fenômenos, como reações químicas, escoamentos multifásicos ou

multicomponentes e turbulência, tornam-se necessárias novas considerações, hipóteses e simplificações para a implementação de modelos que descrevam esses fenômenos com a aproximação desejada ou possível. A determinação de condições de contorno e iniciais consistentes também é crucial para a qualidade da simulação. Condições de contorno inapropriadas podem acarretar em resultados enganadores (RANADE, 2002).

O domínio computacional é a região de interesse na qual ocorrem os fenômenos a serem simulados e estão inseridas as geometrias que compõem o sistema. Em alguns casos, a própria geometria pode ser considerada a fronteira do domínio. A construção dessa geometria pode ser realizada por meio de softwares CAD (*Computer-Aided Desing*). No entanto, diversos códigos CFD comerciais têm seus próprios pacotes CAD para a realização desta tarefa, o que facilita a integração entre a geometria, a técnica de geração de malha e a definição de algumas propriedades da malha. O mesmo tem ocorrido com softwares projetados especificamente para a geração de malha.

Uma vez definido o domínio computacional, este é dividido em subdomínios (elementos, volumes de controle, células, nós, etc.). Essa representação discreta do domínio de solução é chamada de malha numérica e define a localização discreta onde as variáveis de interesse (velocidade, pressão, temperatura, concentrações, dentre outras) serão calculadas, os chamados *nós*, geralmente localizados ao centro de cada célula (FERZIGER e PERIC, 2002). A Figura 3.1 mostra a representação de um elemento de malha e suas vizinhanças.

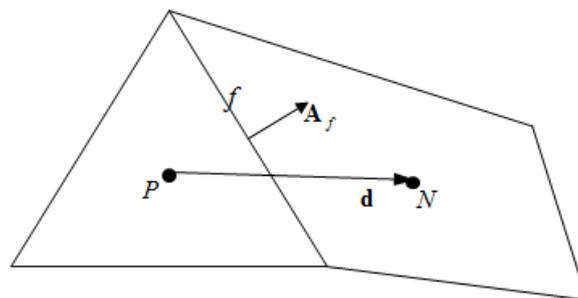


Figura 3.1 – Representação esquemática de uma célula da malha. f representa a face que separa os dois elementos, A_f é área da face, P e N são pontos centrais do elementos e d é a distância entre os pontos centrais.

A malha pode ser usualmente classificada como estruturada, estruturada por blocos ou não estruturada, dependendo do arranjo de seus elementos (Figura 3.2).

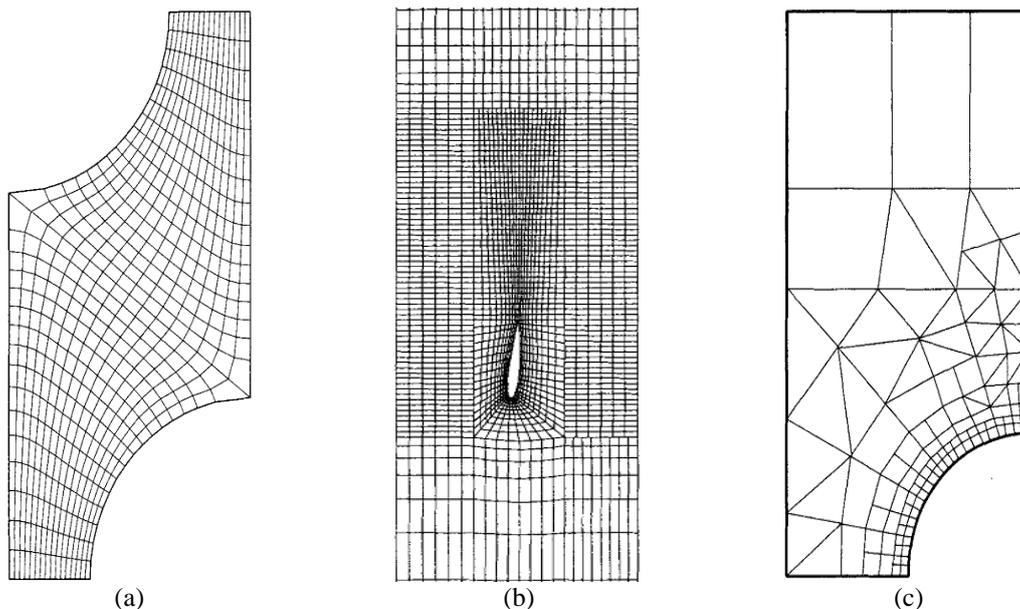


Figura 3.2 – Exemplo esquemático de malhas (FERZIGER e PERIC, 2002): (a) estruturada, (b) estruturada por blocos, (c) não estruturada.

A malha estruturada é formada por famílias de linhas coordenadas, uma para cada dimensão no espaço (duas famílias para 2D e três famílias para 3D), nas quais os pontos nodais estão alinhados, sendo que os membros de uma mesma família não se cruzam e cruzam membros de outras famílias apenas uma vez. Os pontos nodais estão localizados exatamente na interseção dessas linhas coordenadas e as células são quadriláteros ou hexaedros, para simulações em 2D e 3D, respectivamente (BLAZEK, 2001; FERZIGER e PERIC, 2002; HIRSCH, 2007). FERZIGER e PERIC (2002) destacam a forma como as vizinhanças das células estão conectadas como uma vantagem importante, pois simplifica a programação e desenvolvimento de técnicas de solução numérica, uma vez que a matriz do sistema de equações algébricas resultante da discretização apresenta uma estrutura regular. A desvantagem desse tipo de malha é a dificuldade para o controle da distribuição dos pontos nodais, sendo utilizada e conveniente apenas para geometrias simples. Esse problema pode ser resolvido (ou minimizado) com o uso de uma malha estruturada em bloco, que consiste na divisão do domínio de solução em blocos, que podem ou não se sobreporem, definindo uma malha estruturada para cada bloco e permitindo um refinamento de malha local (RANADE, 2002). Para geometrias ainda mais complexas pode ser utilizada uma malha não estruturada, que distribui os pontos nodais no domínio de solução de forma não necessariamente regular, conectando-os por triângulos, quadriláteros ou polígonos em simulações 2D ou por poliedros em simulações 3D, como tetraedros, prismas e hexaedros (HIRSCH, 2007). RANADE (2002) aponta como vantagens mais

importantes desse tipo de malha a flexibilidade, a possibilidade de refino localizado e o melhor controle das proporções. A principal desvantagem desse tipo de malha é tornar a solução do sistema de equações algébricas mais complexa e mais lenta que para malhas estruturadas.

A acurácia de uma solução em CFD depende da quantidade de células presentes na malha. Em geral, quanto maior o número de células, mais acurada é a solução; em compensação, o custo e tempo computacional aumentam. Uma boa malha deve ser mais refinada em áreas do domínio onde as variações são elevadas e mais aberta ou grosseira em áreas onde essas variações são menos significativas (VERSTEEG e MALALASEKERA, 1995). Um outro conceito importante é o de independência (ou convergência) de malha; ou seja, uma malha precisa ser refinada de tal forma que uma outra malha ainda mais refinada não forneça resultados significativamente diferentes dos anteriores. Algumas vezes, no entanto, pode ser necessária a utilização de uma malha não convergida que forneça resultados aceitáveis por conta das limitações resultantes do custo computacional.

3.2.2– *Processamento (Solução)*

A etapa seguinte do processo de simulação é a escolha do método de discretização das equações; ou seja, o método que permite a aproximação das equações diferenciais como um sistema de equações algébricas em termos das variáveis definidas em alguns pontos discretos no espaço e no tempo. Dentre os métodos de discretização, destacam-se os métodos de diferenças finitas, elementos finitos e volumes finitos. Outros métodos de discretização, como os métodos espectrais, podem ser utilizados, mas o uso é restrito a uma classe especial de problemas. Embora alguns métodos sejam mais adequados que outros em certos problemas, eles devem levar à mesma solução quando a malha é suficientemente refinada, de maneira que essa escolha muitas vezes é determinada de maneira um tanto arbitrária pelo desenvolvedor do código (FERZIGER e PERIC, 2002).

O Método de Diferenças Finitas (MDF) é o mais antigo método utilizado para a solução de equações diferenciais parciais, tendo sido utilizado pela primeira vez por

Euler em 1768 (BLAZEK, 2001; HIRSCH, 2007). Esse método consiste basicamente na aproximação das derivadas por meio de truncamento das séries de Taylor construídas em termos dos valores das variáveis nos pontos nodais da malha. A substituição dessas aproximações na equação de balanço gera uma equação algébrica para os valores da variável em cada ponto nodal, obtendo-se um sistema de equações algébricas (PATANKAR, 1980; VERSTEEG e MALALASEKERA, 1995). Este método é bastante simples e permite obter aproximações de alta ordem com facilidade; porém, requer uma malha estruturada, restringindo sua aplicação a casos mais simples, visto que é necessária uma transformação de coordenadas em casos mais complexos, o que pode inclusive aumentar o erro numérico da aproximação. Dessa forma, esse método é geralmente recomendado apenas para geometrias simples (BLAZEK, 2001). Outra desvantagem é o fato de não garantir que as equações de conservação sejam necessariamente satisfeitas, a não ser que cuidados especiais sejam tomados (FERZIGER e PERIC, 2002).

No Método de Elementos Finitos (MEF) o domínio é subdividido em vários volumes discretos ou elementos finitos, geralmente triangulares (2D) ou tetraédricos (3D), podendo gerar uma malha não estruturada (FERZIGER e PERIC, 2002). Em termos gerais, a variação local do fluxo de uma variável é descrita por uma função seccional simples, geralmente linear ou quadrática, que ao ser substituída na equação de governo gera um resíduo, ou um erro da aproximação (VERSTEEG e MALALASEKERA, 1995). Como destaca HIRSCH (2007), como esse erro não pode ser anulado em todos os pontos discretos do domínio, o melhor a fazer é exigir que a média ponderada dos resíduos sobre o domínio seja igual a zero. Esse método também é chamado de método de resíduos ponderados ou formulação frac. O resultado é um sistema de equações algébricas para os coeficientes da função de aproximação. Este método é muito utilizado em análises estruturais e, de acordo com BLAZEK (2001), foi popularizado para resolução das equações de Euler e Navier-Stokes apenas na década de 90. Ainda segundo esse autor, as principais vantagens do MEF são a capacidade de trabalhar com geometrias complexas, por poder fazer uso de uma malha não-estruturada e a formulação integral das equações, sendo apropriado para o tratamento de fluidos não-newtonianos.

O Método de Volumes Finitos (MVF) é utilizado na maioria dos principais códigos CFD comerciais (VERSTEEG e MALALASEKERA, 1995), inclusive no FLUENT® (FLUENT 12.0, 2009), ferramenta utilizada nesta tese. Segundo HIRSCH (2007), este método foi introduzido no contexto da fluidodinâmica por MCDONALD (1971) e MACCORMACK e PAULLAY (1972), para soluções em duas dimensões, e por RIZZI e INOUE (1973) para soluções em três dimensões.

No MVF o domínio (espacial e temporal) é subdividido em pequenos volumes de controle (células), nos quais as equações de balanço são integradas. Para o arranjo de malha co-localizado, no centro de cada volume encontra-se um ponto nodal (ou nó) que armazena o valor das várias a serem calculadas. Pode-se utilizar ainda o arranjo de malha descentralizado, em que os campos de velocidades são armazenados nas faces do volumes de controle. Atualmente, o arranjo co-localizado é utilizado na maioria dos códigos CFD, pois a integração das equações é realizada no mesmo volume de controle, simplificando o controle dos índices e implementação computacional (MALISKA, 2005; SILVA, 2008).

O processo de discretização das equações de balanço pode ser demonstrado considerando a equação de transporte para uma quantidade escalar genérica (φ) escrita na forma integral para um volume controle (V) qualquer, como apresentado na Equação 3.1.

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_V \rho \varphi dV + \oint \rho \mathbf{v} \varphi \cdot d\mathbf{A} = \oint \Gamma \nabla \varphi \cdot d\mathbf{A} + \int_V S_\varphi dV \quad 3.1$$

onde ρ é a massa específica, \mathbf{v} é o campo de velocidade, Γ é o coeficiente de difusão e S_φ é o termo fonte por unidade de volume. A Equação 3.1 é então aplicada a cada célula da malha computacional, como, por exemplo, a célula apresentada na Figura 3.1. Dessa forma, a discretização da Equação 3.1 numa dada célula resulta na Equação 3.2

$$\frac{\partial \rho \varphi}{\partial t} V + \sum_f \rho_f \mathbf{v}_f \varphi_f \cdot \mathbf{A}_f = \sum_f \Gamma_f \nabla_f \varphi \cdot \mathbf{A}_f + S_\varphi V \quad 3.2$$

onde N_f é o número de faces da célula, φ_f é o valor da propriedade na face, \mathbf{A}_f é o vetor área da face, $\rho_f \mathbf{v}_f \cdot \mathbf{A}_f$ é o fluxo mássico através da face.

Esquemas de interpolações devem ser utilizados para expressar os valores da variável e seus gradientes nas faces da célula. Para o termo difusivo, geralmente utiliza-se o método de diferenças centrais, que consiste em uma aproximação de segunda ordem da forma (PATANKAR, 1980; VERSTEEG e MALALASEKERA, 1995):

$$\varphi_f = \frac{\varphi_N + \varphi_P}{2} \quad 3.3$$

$$\nabla_f \varphi = \frac{\varphi_N - \varphi_P}{|\mathbf{d}|} \quad 3.4$$

Quanto ao termo convectivo, diversos esquemas de interpolação podem ser empregados, como a técnica de diferenças centrais, além da técnica de *upwind* de primeira e segunda ordem, de *power-law* e QUICK (FLUENT 12.0, 2009; MALISKA, 2005; PATANKAR, 1980; VERSTEEG e MALALASEKERA, 1995).

Os esquemas de diferenças centrais e *upwind* (que considera o valor na face igual ao valor no nó a montante) são os mais simples e mais comumente utilizados no MVF, podendo ser utilizados isoladamente ou em conjunto, a depender das características do escoamento, utilizando um esquema de interpolação híbrida para o termo convectivo e de diferenças centrais (2º ordem) para o termo difusivo (MALISKA, 2005; PATANKAR, 1980; VERSTEEG e MALALASEKERA, 1995). O esquema de interpolação a ser utilizado determina a acurácia da discretização espacial, conforme destaca BLAZEK (2001). O resultado da integração e interpolação das equações de governo é uma equação algébrica para cada grandeza em cada célula da malha.

O termo fonte S_φ pode ser uma função qualquer de φ e precisa ser linearizado, já que usualmente se busca um sistema linear para representar o sistema por meio da discretização. Dessa forma:

$$S_\varphi = S_p \varphi + S_c \quad 3.5$$

onde S_p e S_c são os coeficientes angular e linear, respectivamente, do termo fonte linearizado.

A discretização da variável tempo considera normalmente a divisão em pequenos passos de tempo (Δt). Dessa forma, algumas formulações usuais para a integração podem ser aplicadas, tais como a explícita, implícita e a totalmente implícita (MALISKA, 2005). Para simplificar o entendimento dessa etapa, pode-se generalizar a Equação 3.2 da seguinte forma (FLUENT 12.0, 2009):

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = F(\varphi) \quad 3.6$$

na qual a função $F(\varphi)$ representa a discretização espacial já discutida. A formulação implícita (método de Euler implícito) é incondicionalmente estável, independentemente do passo de tempo, ao contrário das outras formulações, sendo por isso a mais recomendada e utilizada no software FLUENT[®] (FLUENT 12.0, 2009). Nessa formulação, $F(\varphi)$ é avaliada no próprio passo de tempo considerado ($n+1$), utilizando a seguinte aproximação:

$$\frac{\varphi^{n+1} - \varphi^n}{\Delta t} = F(\varphi^{n+1}) \quad 3.7$$

onde n e $(n+1)$ representam dois instantes de tempo sucessivos.

Logo:

$$\varphi^{n+1} = \varphi^n + \Delta t F(\varphi^{n+1}) \quad 3.8$$

De acordo com a Equação 3.8, o valor da variável em uma célula qualquer da malha pode ser calculado levando em conta os valores calculados no passo de tempo anterior, além dos nós vizinhos e fronteiras incorporados na discretização espacial $F(\varphi^{n+1})$. Pode-se então expressar a equação de balanço na forma discreta em um célula como:

$$a_p \varphi_p^{n+1} = a_p \varphi_p^n + \sum_N a_N \varphi_N^{n+1} + b_p \quad 3.9$$

onde a_p e a_N são os coeficientes da equação associados aos valores da variável no nó da célula (P) e sua vizinhança (N), e b_p é o termo fonte na célula. Essa última equação ainda pode ser escrita na forma de um sistema de equações algébricas, considerando todos os elementos da malha:

$$\underline{A}\underline{\varphi} = \underline{b} \quad 3.10$$

no qual \underline{A} é a matriz de coeficientes, $\underline{\varphi}$ e \underline{b} são os vetores de variáveis e termos fontes, respectivamente. Por fim, o sistema algébrico resultante pode ser resolvido por métodos iterativos, como Gauss-Seidel e *Algebraic Multigrid*.

O MVF apresenta diversas vantagens, sendo uma das principais o fato de ser um método conservativo; ou seja, o método garante a conservação das quantidades de movimento, massa e energia em todos os volumes de controle e, conseqüentemente, no domínio como um todo, independentemente de quão refinada seja a malha (PATANKAR, 1980). Além disso, o método pode ser utilizado em geometrias complexas, com malhas estruturadas ou não, o que permite uma ampla faixa de aplicabilidade. FERZIGER e PERIC (2002) destacam ainda a simplicidade de aprendizagem e de programação, o que o torna o método ainda mais popular. No entanto, o autor apresenta como desvantagem a dificuldade de implementação de aproximações de ordem maior que 2 em geometrias 3D.

3.2.3– Pós-processamento

Por fim, os resultados devem ser visualizados, apresentados e analisados na etapa de pós-processamento. A utilização de softwares de CFD permite que a visualização e, conseqüentemente, a apresentação desses resultados seja feita de várias maneiras, como na forma de apresentação de dados, gráficos ou imagens construídas sobre a própria geometria do problema, para maior clareza. Utilizando a geometria proposta é possível, por exemplo, visualizar vetores de direção do escoamento, graduação de cores que quantificam grandezas desejadas (velocidade, concentração, temperatura, etc.), traçado das trajetórias de partículas e até mesmo animações dinâmicas (VERSTEEG e MALALASEKERA, 1995).

Uma boa interpretação dos resultados é tão importante quanto a obtenção dos resultados, uma vez que apresentação errônea dos dados obtidos destrói o valor de toda a simulação. Dessa forma, embora as técnicas de CFD constituam um bom conjunto de ferramentas, é preciso saber usá-las e conhecer o que está por trás da tela do software. O uso de modelos inapropriados ou condições de contorno inconsistentes pode produzir resultados fantasiosos e que não condizem com o fenômeno físico estudado. Além disso, o uso incorreto dos modelos pode gerar problemas numéricos que, por sua vez, podem invalidar a simulação ou influenciar os resultados de forma equivocada.

3.3– Modelos de turbulência

A turbulência em um escoamento de fluidos pode ser analisada numericamente de várias maneiras, de acordo com três abordagens básicas: a Simulação Numérica Direta (DNS - *Direct Numerical Simulation*); a Simulação das Grandes Escalas (LES - *Large Eddy Simulation*); e a Média de Reynolds aplicada às equações de Navier-Stokes (RANS - *Reynolds Averaged Navier-Stokes*). Na simulação DNS as equações de Navier-Stokes são diretamente discretizadas e resolvidas numericamente sem modelagem adicional, o que requer um malha muito refinada e passos de tempos muito pequenos para conseguir representar todas as escalas turbulentas envolvidas no escoamento. Por esse fato, a abordagem DNS requer muito esforço computacional, sendo utilizada em casos mais simples ou em que os esforços de cálculo não constituem um fator limitante.

Alternativas ao DNS são as abordagens LES e RANS para a modelagem de escoamentos turbulentos. As simulações LES resolvem equações de conservação filtradas por um filtro que separa as grandes escalas, que são resolvidas na malha, das pequenas escalas que são modeladas. Por outro lado, as simulações RANS decompõem as equações de governo em um campo médio e um campo de flutuações. Nos dois casos, a decomposição das equações em um campo médio ou filtrado e um campo de flutuações ocasiona o aparecimento de novas incógnitas, gerando o chamado problema de fechamento da turbulência (REZENDE, 2009).

Embora as simulações LES e RANS apresentem dificuldades adicionais para a modelagem em relação à simulação DNS, requerem um esforço computacional significativamente menor, especialmente a simulação RANS. Na Figura 3.3 pode-se visualizar a relação entre as dificuldades de modelagem e o custo computacional dessas três abordagens.

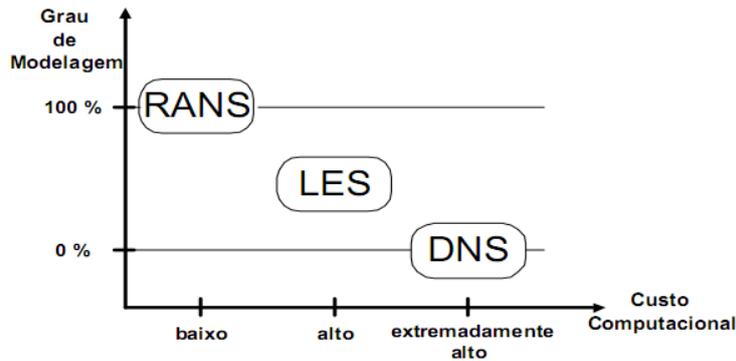


Figura 3.3 – Grau de modelagem e custo computacional dos modelos de turbulência (REZENDE, 2009).

A simulação RANS, visa especialmente ao baixo custo computacional, sendo apresentados a seguir os principais aspectos dessa abordagem para a simulação da turbulência e alguns modelos que solucionam o problema de fechamento.

Como já dito, os modelos RANS utilizam uma decomposição das equações de governo em campos médio e flutuante. Para isso, aplica-se a decomposição de Reynolds nas equações de Navier-Stokes, a qual descreve os valores instantâneos de uma variável como a soma do valor médio da variável e uma flutuação em torno dessa média, como propõe a Equação 3.11 para os campos de velocidade, por exemplo:

$$\mathbf{v} = \bar{\mathbf{v}} + \mathbf{v}' \quad 3.11$$

Sendo a média definida por:

$$\bar{\mathbf{v}} = \frac{1}{\Delta t} \int_{\Delta t} \mathbf{v} dt \quad 3.12$$

Sabendo-se que a média das flutuações é igual a zero, reescrevendo a equação da continuidade e quantidade de movimento e aplicando a decomposição de Reynolds juntamente como conceito de médias temporais apresentado, obtêm-se as equações RANS abaixo:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \bar{\mathbf{v}}) = 0 \quad 3.13$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho \bar{\mathbf{v}}) + \nabla \cdot (\rho \overline{\mathbf{v}\mathbf{v}}) = -\nabla \bar{p} + \nabla \cdot [\bar{\boldsymbol{\tau}} + \mathbf{T}_t] \quad 3.14$$

O processo de decomposição de Reynolds aplicado às equações de Navier-Stokes faz surgir nova incógnitas, que podem ser vistas na Equação 3.14 acima, na forma do chamado tensor de Reynolds, $\mathbf{T}_t = -\rho \overline{\mathbf{v}'\mathbf{v}'}$. O tensor de Reynolds é simétrico, o que fornece seis novas incógnitas ao problema ao invés de nove, originando o problema de fechamento, visto que não há uma equação para a sua determinação.

Algumas aproximações podem ser encontradas para o problema de fechamento, sendo a mais comum a hipótese de Boussinesq, que propõe uma similaridade entre as tensões viscosas laminares e as tensões viscosas turbulentas, como segue na Equação 3.15:

$$\mathbf{T}_t = -\rho \overline{\mathbf{v}'\mathbf{v}'} = \mu_t \left[\nabla \bar{\mathbf{v}} + \nabla \bar{\mathbf{v}}^T - \frac{2}{3} \mathbf{I} (\nabla \cdot \bar{\mathbf{v}} + \rho \kappa) \right] \quad 3.15$$

O termo $\rho \kappa$ representa uma pressão associada aos turbilhões e faz analogia à pressão estática. Nesse termo, κ é a energia cinética turbulenta, dada por:

$$\kappa = \frac{1}{2} \overline{\mathbf{v}'\mathbf{v}'} \quad 3.16$$

Considerando a forma do tensor de Reynolds acima, a equação de conservação de quantidade de movimento pode ser escrita como na Equação 3.17 abaixo:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho \bar{\mathbf{v}}) + \nabla \cdot (\rho \overline{\mathbf{v}\mathbf{v}}) = -\nabla \bar{P} + \nabla \cdot [\mu_{eff} (\nabla \bar{\mathbf{v}} + \nabla \bar{\mathbf{v}}^T)] \quad 3.17$$

Definindo a viscosidade efetiva e uma pressão modificada como:

$$\mu_{eff} = \mu + \mu_t \quad 3.18$$

$$\bar{P} = p + \frac{2}{3} \rho \kappa + \frac{2}{3} \mu_t (\nabla \cdot \bar{\mathbf{v}}) \quad 3.19$$

Embora tenha sido apresentada uma aproximação para o tensor de Reynolds, o problema não está completamente fechado, visto que o uso da hipótese de Boussinesq introduz na equação de quantidade de movimento a viscosidade turbulenta μ_t , que não é uma propriedade do fluido, mas sim uma variável do escoamento. Dessa forma, agora é preciso definir uma aproximação para a viscosidade turbulenta, e para isso existem uma série de modelos, desde aqueles que utilizam equações algébricas, chamados de modelos de zero equações, e outros que utilizam uma ou duas equações diferenciais adicionais, chamados de modelos de uma equação e duas equações, respectivamente.

Estão apresentados a seguir alguns modelos de duas equações comumente utilizados para simulação da turbulência utilizando a abordagem RANS. Esses modelos são o $\kappa-\varepsilon$, o $\kappa-\omega$ e o SST que é uma junção dos dois modelos anteriores.

3.3.1– Modelo $\kappa-\varepsilon$

Dentre os modelos de turbulência de duas equações, o modelo $\kappa-\varepsilon$ é o mais conhecido e popularmente utilizado na simulação de processos de interesse da engenharia em geral, devido a sua robustez e precisão em grande parte dos problemas que envolvem fluxos turbulentos (ANSYS, 2010). Segundo WILCOX (1994), esse modelo foi inicialmente proposto por JONES e LAUNDER (1972). No entanto, esse modelo conhecido como " $\kappa-\varepsilon$ Padrão" é utilizado como proposto por LAUNDER e SHARMA (1974) após receber algumas contribuições nos coeficientes de fechamento.

O modelo $\kappa-\varepsilon$ propõe o fechamento da turbulência adicionando duas novas variáveis ao problema: a energia cinética turbulenta, κ [m^2/s^2], definida conforme a Equação 3.16 e; a dissipação turbulenta, ε [m^2/s^3], definida como a taxa com que a energia cinética turbulenta é dissipada. Com efeito, a adição de duas novas variáveis sugere a adoção de duas novas equações de transporte, uma para κ e outra para ε como se segue:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho\kappa) + \nabla \cdot (\rho \bar{\mathbf{v}}\kappa) = \nabla \cdot \left[\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_\kappa} \right) \nabla \kappa \right] + P_\kappa - \rho\varepsilon + P_{kb} \quad 3.20$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho\varepsilon) + \nabla \cdot (\rho \bar{\mathbf{v}} \varepsilon) = \nabla \cdot \left[\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_\varepsilon} \right) \nabla \varepsilon \right] + \frac{\varepsilon}{\kappa} (C_{\varepsilon 1} P_\kappa - C_{\varepsilon 2} \rho \varepsilon + C_{\varepsilon 1} P_{\varepsilon b}) \quad 3.21$$

Nas equações acima, σ_κ , σ_ε , $C_{\varepsilon 1}$ e $C_{\varepsilon 2}$ são constantes propostas por LAUNDER e SPALDING (1974) e estão apresentadas na Tabela 3.1. P_κ é o termo de produção de turbulência devido às forças viscosas e calculado conforme a Equação 3.22.

Tabela 3.1 – Constantes do modelo κ - ε (LAUNDER e SPALDING, 1974).

σ_κ	σ_ε	$C_{\varepsilon 1}$	$C_{\varepsilon 2}$
1,0	1,3	1,44	1,92

$$P_\kappa = \mu_t (\nabla \bar{\mathbf{v}} + \nabla \bar{\mathbf{v}}^T) : \nabla \bar{\mathbf{v}} - \frac{2}{3} \mu_t \nabla \cdot \bar{\mathbf{v}} (\nabla \cdot \bar{\mathbf{v}} + \rho \kappa) \quad 3.22$$

Os termos P_{kb} e $P_{\varepsilon b}$ representam a produção e dissipação de energia turbulenta causada pela influência das forças de campo externas, como os campos gravitacional e centrífugo, e que foram desprezadas no presente trabalho.

A viscosidade turbulenta pode ser calculada pela relação entre a energia cinética turbulenta e a dissipação turbulenta:

$$\mu_t = C_\mu \rho \frac{\kappa^2}{\varepsilon} \quad 3.23$$

onde C_μ é constante e igual 0,09. Dessa forma, o problema de fechamento foi resolvido. No entanto, o modelo κ - ε é mais adequado para escoamentos completamente turbulentos, causando dificuldades adicionais para resolver escoamentos complexos e próximos a paredes, especialmente na sub-camada laminar e na camada de amortecimento, onde se fazem necessárias a aplicação de leis de parede (FLUENT 12.0, 2009).

3.3.2– Modelo $\kappa-\omega$

O modelo $\kappa-\omega$, assim como o anterior, também introduz duas novas variáveis no sistema de equações, sendo uma delas a energia cinética turbulenta κ , já definida, e a taxa de dissipação específica, ou frequência turbulenta, ω , definida ainda como a razão em ε e κ (WILCOX, 1994). As equações de transporte para essas duas variáveis podem ser escritas como se segue:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho\kappa) + \nabla \cdot (\rho\bar{\mathbf{v}}\kappa) = \nabla \cdot \left[\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_\kappa} \right) \nabla \kappa \right] + P_\kappa - \beta' \rho \kappa \omega + P_{kb} \quad 3.24$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho\omega) + \nabla \cdot (\rho\bar{\mathbf{v}}\omega) = \nabla \cdot \left[\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_\omega} \right) \nabla \omega \right] + a \frac{\omega}{\kappa} P_\kappa - \beta \rho \omega^2 + P_{ob} \quad 3.25$$

Os termos P_{kb} e P_{ob} representam a influência de forças de campo externas na produção de energia cinética turbulenta e dissipação específica, como os campos gravitacional e centrífugo, também desprezadas como no modelo $\kappa-\varepsilon$. O termo P_κ refere-se à produção de turbulência devido às forças viscosas e é calculado como no modelo $\kappa-\varepsilon$, conforme a Equação 3.22.

A vantagem desse modelo está no fato dele ser mais robusto e preciso que o modelo anterior, uma vez que a simulação próxima à parede, com baixo número de Reynolds, é mais efetivo, não requerendo funções de amortecimento complexas, como o modelo $\kappa-\varepsilon$. No entanto, mesmo que ainda seja necessário o uso de tais funções, é possível aplicar funções apropriadas para fluxo muito próximos a paredes. Porém, o modelo $\kappa-\omega$ pode apresentar problemas para a solução das variáveis incorporados no sistemas de equações fora da camada viscosa (ou seja, no fluxo livre).

Tabela 3.2 – Constantes do modelo $\kappa-\omega$ (WILCOX, 1994).

σ_κ	β'	σ_ω	a	β
2,0	0,09	2,0	5/9	0,075

Por fim a viscosidade turbulenta para o modelo $\kappa-\omega$ pode ser calculada como:

$$\mu_t = \rho \frac{\kappa}{\omega} \quad 3.26$$

3.3.3– Modelo SST (*Shear-Stress Transport*)

Visto que o modelo $\kappa - \varepsilon$ fornece bons resultados para escoamentos turbulentos livres, mas apresenta dificuldades para as simulações próximas às paredes, e que o modelo $\kappa - \omega$ apresenta características contrárias (ou seja, produz bons resultados em simulações em que a camada limite é importante, mas apresenta dificuldade para representação de escoamentos livres), a ideia proposta por MENTER (1994) é justamente mesclar os dois modelos, tirando proveito das suas melhores características. Dessa forma, a essência do modelo SST é a utilização do modelo $\kappa - \varepsilon$ nas regiões de escoamento livre e do modelo $\kappa - \omega$ nas regiões de camada limite.

Para que essa ideia pudesse ser implementada, primeiro foi preciso escrever o modelo $\kappa - \varepsilon$ em termos de ω e em seguida definir uma função de mistura entre os modelos. Dessa forma, na camada limite a função de mistura vale um e o modelo SST se torna o modelo $\kappa - \omega$, enquanto que fora da camada limite a função assume um valor igual a zero e o modelo SST então corresponde ao modelo $\kappa - \varepsilon$. As equações de transporte para energia cinética turbulenta, κ , e taxa de dissipação turbulenta específica, ω , para o modelo SST estão apresentadas a seguir nas Equações 3.27 e 3.28:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho\kappa) + \nabla \cdot (\rho\bar{\mathbf{v}}\kappa) = \nabla \cdot \left[\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_\kappa} \right) \nabla \kappa \right] + P_\kappa - \beta' \rho \kappa \omega + P_{kb} \quad 3.27$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}(\rho\omega) + \nabla \cdot (\rho\bar{\mathbf{v}}\omega) = \nabla \cdot \left[\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_\omega} \right) \nabla \omega \right] + (1 - F_1) 2\rho \frac{1}{\sigma_{\omega 2} \omega} \nabla \kappa \nabla \omega \\ + a \frac{\omega}{\kappa} P_\kappa - \beta \rho \omega^2 + P_{\omega b} \end{aligned} \quad 3.28$$

O segundo termo do lado direito da Equação 3.28 é chamado de difusão cruzada e tem o efeito de diminuir a dependência da corrente livre do modelo $\kappa - \omega$, visto que está multiplicada pela função de mistura F_1 , que assume o valor zero na corrente livre, onde o modelo $\kappa - \omega$ não funciona bem. A função de mistura F_1 pode ser definida como:

$$F_1 = \tanh(\arg_1^4) \quad 3.29$$

$$\arg_1 = \min \left[\max \left(\frac{\sqrt{\kappa}}{\beta' \omega y}, \frac{500\nu}{y^2 \omega} \right), \frac{4\rho\kappa}{CD_{\kappa\omega} \sigma_{\omega 2} y^2} \right] \quad 3.30$$

onde y é distância a partir da parede, ν é a viscosidade cinemática e $CD_{\kappa\omega}$ é a parte positiva da difusão cruzada:

$$CD_{\kappa\omega} = \max \left(2\rho \frac{1}{\sigma_{\omega 2} \omega} \nabla \kappa \nabla \omega, 10^{-10} \right) \quad 3.31$$

com $\sigma_{\omega 2} = 1,168$. A viscosidade turbulenta pode então ser calculada como:

$$\nu_t = \frac{\mu_t}{\rho} = \frac{a_1 \kappa}{\max(a_1 \omega, \mathbf{S} F_2)} \quad 3.32$$

$$\mathbf{S} = \frac{1}{2} (\nabla \bar{\mathbf{v}} + \nabla \bar{\mathbf{v}}^T) \quad 3.33$$

$$F_2 = \tanh(\arg_2^2) \quad 3.34$$

$$\arg_2 = \max \left(\frac{2\sqrt{\kappa}}{\beta' \omega y}, \frac{500\nu}{y^2 \omega} \right) \quad 3.35$$

Nesse modelo, a produção de energia cinética turbulenta é limitada para prevenir uma excessiva geração de energia turbulenta. Essa limitação é dada como:

$$P_\kappa = \min(P_k, 10\rho\beta'\kappa\omega) \quad 3.36$$

As constantes para o modelo SST também podem ser definidas utilizando a função de mistura F_1 , mesclando as constantes dos dois modelos anteriores. Dessa forma, um coeficiente qualquer ϕ do modelo SST pode ser calculado com base nos coeficientes dos modelos $\kappa-\omega$ (ϕ_1) e $\kappa-\varepsilon$ (ϕ_2) da seguinte maneira:

$$\phi = F_1 \phi_1 + (1 - F_1) \phi_2 \quad 3.37$$

Os coeficientes do modelo $\kappa-\omega$ e do modelo $\kappa-\varepsilon$ para o cálculo dos novos coeficientes estão listados na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Constantes do modelo SST (ANSYS, 2010).

Modelo	σ_{κ}	β'	σ_{ω}	a	β
$\kappa - \omega$	1,176	0,09	2,0	5/9	0,075
$\kappa - \varepsilon$	1,0	0,09	1,168	0,44	0,0828

3.4 – Modelagem de sistemas particulados em CFD

Como quase tudo na área da fluidodinâmica computacional, a modelagem e a simulação de sistemas particulados constitui problema recente e um campo ainda pouco explorado. Esse tipo de problema faz parte do grupo de escoamentos multifásicos, que se caracterizam pela presença de mais de uma fase, das quais ao menos uma delas é contínua. No caso de sistemas particulados há sempre pelo menos uma fase contínua e uma fase dispersa (particulados). Para esse tipo de escoamento, podem ser destacados dois tipos de modelo: um que trata a fase dispersa de forma discreta, chamada abordagem Lagrangeana; e outro que trata a fase dispersa como contínua, chamada abordagem Euleriana. A abordagem Euleriana considera por princípio todas as fases como meios interpenetrantes, no sentido de que uma concentração de cada uma das fases pode ser sempre definida em cada instante e em cada ponto do espaço (BRENNEN, 2005; SILVA, 2008). No entanto, o tratamento da fase contínua é o mesmo para as duas abordagens; dessa forma, pode-se denominar essas abordagens como Euleriana-Lagrangeana e Euleriana-Euleriana, respectivamente.

3.4.1 – Modelagem Euleriana-Lagrangeana

Nesse modelo, a fase dispersa é tratada separadamente da fase contínua, calculando-se o movimento e trajetória de cada partícula (VAN WACHEM *et al.*, 2001). Primeiramente são encontradas as soluções para as equações da fase contínua e em seguida as trajetórias das partículas são obtidas por meio do balanço de forças que agem sobre as mesmas, com auxílio de uma equação do movimento (DELNOIJ *et al.*, 1999). As equações para o movimento e posição de cada partícula são apresentadas na forma das Equações 3.38 e 3.39.

$$m_i \frac{d\mathbf{v}_i}{dt} = \sum \mathbf{F}_i \quad 3.38$$

$$\frac{dx_i}{dt} = \mathbf{v}_i \quad 3.39$$

onde m_i é massa da partícula i , \mathbf{v}_i é o vetor de velocidade da partícula i , x_i é a posição da partícula i e \mathbf{F}_i são as forças externas à partícula i .

Quando as partículas não afetam o campo de escoamento da fase contínua (ou seja, quando as partículas apenas são carregadas), a interação entre as fases é dita de uma via ou "*one-way coupling*". Isso ocorre, por exemplo, em suspensões bastante diluídas. Já quando a fase dispersa afeta o escoamento da fase contínua, esse efeito deve ser considerado e diz-se que existe uma interação em duas vias ou "*two-way coupling*" (PEIRANO e LECKNER, 1998). Esses efeitos são quase sempre computados no campo de escoamento iterativamente (SILVA, 2008). As interações entre partículas podem ser acrescentadas, considerando-se as colisões entre partículas e usando diferentes modelos de interação, apontados e descritos por VAN WACHEM e ALMSTEDT (2001). PEIRANO e LECKNER (1998) descrevem essa metodologia como um acoplamento de quatro vias ("*four-way coupling*").

A formulação Euleriana-Lagrangeana permite maior generalização e uma descrição mais precisa a respeito do comportamento de uma partícula no sistema. Em contrapartida, a capacidade computacional necessária para resolver o modelo aumenta significativamente com o aumento da quantidade de partículas no sistema, contribuindo para que essa abordagem seja usada essencialmente para descrever sistemas diluídos e em pequenas escalas ou em escoamentos de partículas isoladas, nos quais a modelagem Euleriana-Euleriana não é apropriada (BÉTTEGA e CORRÊA, 2009; PEIRANO e LECKNER, 1998; SILVA, 2008). O manual do FLUENT 12.0 (2009) recomenda que a abordagem Euleriana-Lagrangeana só seja usada quando a fração volumétrica de sólido não é maior do que 10 a 12%, condição que caracteriza uma porção mínima dos casos reais.

Essa abordagem pode ser encontrada em diversos trabalhos relacionados à simulação de escoamentos multifásicos. APTE *et al.* (2003) estudou escoamentos densos e regime de *spray* próximo ao injetor. DELNOIJ, KUIPERS *et al.* (1997a; 1999;

b) utilizaram a modelagem Euleriana-Lagrangeana em estudos de colunas de bolhas, investigando a relevância da razão de aspecto e das forças atuantes sobre a fase dispersa nesses processos destacando a importância da inclusão das forças de sustentação e de massa virtual. Um exemplo do uso dessa abordagem em leito fluidizado pode ser encontrado no trabalho de HOOMANS *et al.* (1996).

3.4.2– Modelagem Euleriana-Euleriana

Na modelagem do tipo Euleriana-Euleriana a fase contínua e a fase dispersa são consideradas como dois fluidos interpenetrantes, introduzindo-se na formulação uma fração volumétrica (SILVA, 2008). Em alguns casos, esse tipo de modelo é chamado de modelo de dois fluidos ou ainda de modelo multifluidos.

O modelo consiste em um sistema de equações de balanço médio local instantâneo para cada fase separadamente, levando-se em conta a conservação de massa, de quantidade de movimento e de energia de cada fase individualmente, acrescido de termos referentes às interações entre as fases (MINETO, 2008). A modelagem desses novos termos que regem o transporte de massa, quantidade de movimento e energia entre as fases é realizada pela aplicação das leis de fechamento. Detalhes a respeito da obtenção das equações de balanço locais instantâneas e da aplicação do procedimento de médias podem ser encontrados em DREW (1983), ENWALD *et al.* (1996), PEIRANO e LECKNER (1998), MILIOLI (2006).

3.4.2.1 – Modelo Hidrodinâmico

A seguir é apresentado o modelo multifluido, considerando as trocas de massa, quantidade de movimento e energia entre as fases. O equacionamento tem como principal referência o manual do programa FLUENT 12.0 (2009).

A Equação da Continuidade para a fase q qualquer pode ser dada na forma:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\alpha_q \rho_q) + \nabla \cdot (\alpha_q \rho_q \mathbf{v}_q) = \sum_{p=1}^n (\dot{m}_{pq} - \dot{m}_{qp}) + S_p \quad 3.40$$

onde α_q é a fração volumétrica da fase q , ρ_q é a densidade da fase q , \mathbf{v}_q é a velocidade da fase q , \dot{m}_{pq} e \dot{m}_{qp} referem-se aos termos de transferência de massa da fase p para a fase q e vice-versa, e S_p é o termo fonte.

A Equação 3.40 é utilizada para o cálculo da fração volumétrica de cada fase (α_q). A solução dessa equação para todas as fases secundárias, juntamente com a condição apresentada pela Equação 3.41, permite o cálculo da fração volumétrica para a fase primária

$$\sum_{q=1}^n \alpha_q = 1 \quad 3.41$$

A equação da conservação da quantidade de movimento para a fase q pode ser dada na forma:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}(\alpha_q \rho_q \mathbf{v}) + \nabla \cdot (\alpha_q \rho_q \mathbf{v}_q \mathbf{v}_q) = & -\alpha_q \nabla p - \nabla p_q + \nabla \cdot (\alpha_q \boldsymbol{\tau}_q) + \alpha_q \rho_q \mathbf{g} + \\ & + \sum_{p=1}^n (\mathbf{R}_{pq} + \dot{m}_{pq} \mathbf{v}_{pq} - \dot{m}_{qp} \mathbf{v}_{qp}) + (\mathbf{F}_q + \mathbf{F}_{lift,q} + \mathbf{F}_{vm,q}) \end{aligned} \quad 3.42$$

É importante salientar que, conforme demonstrado por ENWALD *et al.* (1996), o termo ∇p_q está presente apenas na equação da fase partícula e representa a pressão da fase sólida em questão. Na Equação 3.42, p é a pressão comum a todas as fases (pressão do sistema), \mathbf{g} é a aceleração do campo gravitacional, \mathbf{R}_{pq} é a força de arrasto, \mathbf{v}_{pq} e \mathbf{v}_{qp} são as velocidades relativas das fases, \mathbf{F}_q representa as forças externas, $\mathbf{F}_{lift,q}$ é a força de sustentação, $\mathbf{F}_{vm,q}$ é a força de massa virtual e $\boldsymbol{\tau}_q$ é o tensor de tensões viscosas, geralmente considerado newtoniano (ENWALD *et al.*, 1996) e dado por (BIRD *et al.*, 2002):

$$\boldsymbol{\tau}_q = \mu_q (\nabla \mathbf{v}_q + \nabla \mathbf{v}_q^T) + \left(\lambda_q - \frac{2}{3} \mu_q \right) (\nabla \cdot \mathbf{v}_q) \mathbf{I} \quad 3.43$$

onde μ_q e λ_q são as viscosidades dinâmica e dilatacional da fase q e \mathbf{I} é o tensor unitário.

As velocidades relativas das fases são definidas da seguinte forma: para $\dot{m}_{pq} > 0$ (transferência de massa da fase p para a fase q), $\mathbf{v}_{pq} = \mathbf{v}_p$; para $\dot{m}_{pq} < 0$ (transferência de massa da fase q para a fase p), $\mathbf{v}_{pq} = \mathbf{v}_q$. A mesma relação pode ser escrita para \dot{m}_{qp} ; ou seja, para $\dot{m}_{qp} > 0$, $\mathbf{v}_{qp} = \mathbf{v}_q$ e para $\dot{m}_{qp} < 0$, $\mathbf{v}_{qp} = \mathbf{v}_p$.

3.4.2.2 – Equações de Fechamento

Em escoamentos multifásicos podem ser consideradas diversas formas de interação entre as fases. No entanto, são mais comumente consideradas as forças de arrasto (considerada no termo \mathbf{R}_{pq}), sustentação e massa virtual como apresentadas na Equação 3.42.

A força de arrasto depende de diversos efeitos, como atrito, pressão, entre outros, e está sujeita à condição de que $\mathbf{R}_{pq} = -\mathbf{R}_{qp}$ e $\mathbf{R}_{pp} = 0$ (FLUENT 12.0, 2009). Essa força pode ser descrita para a fase q como:

$$\sum_{p=1}^n \mathbf{R}_{pq} = \sum_{p=1}^n K_{pq} (\mathbf{v}_p - \mathbf{v}_q) \quad 3.44$$

K_{pq} é o coeficiente de troca de momento entre as fases ($K_{pq} = K_{qp}$), que depende do tipo de fases envolvidas na transferência de momento, podendo ser modelado para interações fluido-sólido ou sólido-sólido, como no caso em questão (sistemas particulados), ou fluido-fluido, no caso de sistemas em que pelo menos duas fases são fluidas. Este termo também é comumente conhecido como função de arrasto e baseia-se, sobretudo, em correlações para o coeficiente de arrasto para uma partícula ou na queda de pressão, conforme enfatizado por ENWALD *et al.* (1996), que apresentou diversos modelos para a função de arrasto com uma descrição detalhada. No trabalho de DU *et al.* (2006) pode-se encontrar uma ampla revisão dos modelos usados para representar a função de arrasto na literatura.

Dentre os diferentes modelos usados para representar o coeficiente de transferência de momento fluido-sólido, destacam-se três, os quais se encontram implementados no FLUENT® (FLUENT 12.0, 2009). Esses modelos têm sido amplamente discutidos na literatura e são apresentados na Tabela 3.4, considerando l a fase fluida e s a fase sólida.

O modelo de GIDASPOW (1994) tem sido bastante empregado no estudo de leitos fluidizados utilizando CFD (CHALERMSINSUWAN *et al.*, 2010; CHENG *et al.*, 2011; CHENG *et al.*, 1999; FAN e FOX, 2008; GOLDSCHMIDT *et al.*, 2004; HOOMANS *et al.*, 1996). No entanto, de acordo com VAN WACHEM *et al.* (2001), conduz a resultados similares aos obtidos com o modelo de WEN e YU (1966).

Segundo VAN WACHEM *et al.* (2001) e DU *et al.* (2006), os termos de arrasto são os mais relevantes nas simulações CFD e o uso de diferentes modelos causa um significativo impacto no escoamento da fase dispersa. O último trabalho aponta o modelo de GIDASPOW (1994) como o que melhor representou dados experimentais.

Interações sólido-sólido também podem ser adicionadas ao modelo. Nesse caso, o coeficiente de transferência de momento é definido pela Equação 3.45 (SYAMLAL, 1987), na qual p e q representam fases sólidas com propriedades distintas.

$$K_{pq} = \frac{3(1 + e_{pq}) \left(\frac{\pi}{2} + C_{fr,pq} \frac{\pi^2}{8} \right) \alpha_p \rho_p \alpha_q \rho_q (D_p + D_q)^2 g_{0,pq} |\mathbf{v}_p - \mathbf{v}_q|}{2\pi (\rho_p D_p^3 + \rho_q D_q^3)} \quad 3.45$$

Na Equação 3.45, e_{pq} é o coeficiente de restituição, $C_{fr,pq}$ é o coeficiente de atrito entre as fases p e q e $g_{0,pq}$ é o coeficiente de distribuição radial no contato para as partículas p e q .

A força de sustentação age sobre uma fase secundária particulada principalmente devido a gradientes de velocidade na fase contínua, mas também pode aparecer se a partícula tiver rotação ou se movendo nas proximidades das paredes. Essa é uma força normal à velocidade relativa do fluido, que possui maior importância em partículas grandes e sistemas com baixo empacotamento (ENWALD *et al.*, 1996; SILVA, 2008). Em muitos casos a força de sustentação é desprezível, quando comparada com a força

de arrasto. No caso em que for considerada, a força que age sobre uma fase secundária p em uma fase primária q é definida como (BRENNEN, 2005):

$$\mathbf{F}_{lift,p} = -0,5 \alpha_p \rho_q (\mathbf{v}_q - \mathbf{v}_p) \times (\nabla \times \mathbf{v}_q) \quad 3.46$$

Tabela 3.4 – Modelos do coeficiente de transferência de momento entre as fases fluida e sólida.

Modelo	Coefficiente de transferência de momento	Situação Indicada
Syamlal-O'Brien (SYAMLAL <i>et al.</i> (1993))	$K_{st} = \frac{3\alpha_s \alpha_l \rho_l}{4v_{r,s}^2 D_s} C_D \left(\frac{Re_s}{v_{r,s}} \right) \mathbf{v}_s - \mathbf{v}_l $ <p>onde $Re_s = \frac{\rho_l D_s \mathbf{v}_s - \mathbf{v}_l }{\mu_l}$ e $C_D = \left(0,63 + \frac{4,8}{\sqrt{Re_s / v_{r,s}}} \right)^2$</p> <p>e $v_{r,s}$ é a velocidade terminal do sólido dada por:</p> $v_{r,s} = 0,5 \left(A - 0,06 Re_s + \sqrt{(0,06 Re_s)^2 + 0,12 Re_s (2B - A) + A^2} \right)$ <p>com $A = \alpha_l^{4,14}$, $B = 0,8 \alpha_l^{1,28}$ para $\alpha_l \leq 0,85$ e $B = \alpha_l^{2,65}$ para $\alpha_l > 0,85$</p>	Quando utilizado o modelo de tensão de cisalhamento de sólidos de SYAMLAL <i>et al.</i> (1993)
WEN e YU (1966)	$K_{st} = \frac{3}{4} C_D \frac{\alpha_s \alpha_l \rho_l \mathbf{v}_s - \mathbf{v}_l }{D_s} \alpha_l^{-2,65}$ <p>onde $C_D = \frac{24}{\alpha_l Re_s} \left[1 + 0,15 (\alpha_l Re_s)^{0,687} \right]$</p>	Sistemas diluídos
GIDASPOW (1994)	<p>Quando $\alpha_l > 0,8$ utiliza o modelo de WEN e YU (1966)</p> $K_{st} = \frac{3}{4} C_D \frac{\alpha_s \alpha_l \rho_l \mathbf{v}_s - \mathbf{v}_l }{D_s} \alpha_l^{-2,65}$ <p>onde $C_D = \begin{cases} \frac{24}{Re_s} \left[1 + 0,15 (Re_s)^{0,687} \right] & , \text{ se } Re_s < 1000 \\ 0,44 & , \text{ se } Re_s \geq 1000 \end{cases}$</p> <p>Quando $\alpha_l \leq 0,8$, utiliza-se a equação de Ergun</p> $K_{st} = 150 \frac{\alpha_s (1 - \alpha_l) \mu_l}{\alpha_l D_s^2} + 1,75 \frac{\alpha_s \rho_l \mathbf{v}_s - \mathbf{v}_l }{D_s}$	Sistemas densos

O efeito de massa virtual ocorre quando a fase secundária p acelera um determinado volume da fase primária q (massa virtual) e as partículas sofrem o efeito

de uma força devida à inércia da fase primária. Essa força é significativa quando a densidade da fase secundária é muito menor que a da fase primária (BRENNEN, 2005; FLUENT 12.0, 2009) e pode ser equacionada como:

$$\mathbf{F}_{vm,p} = 0,5 \alpha_p \rho_q \left(\frac{D_q \mathbf{v}_q}{Dt} - \frac{D_p \mathbf{v}_p}{Dt} \right) \quad 3.47$$

onde o operador $\frac{D_q(\cdot)}{Dt}$ representa a derivada material na fase q , definida como:

$$\frac{D_q(\cdot)}{Dt} = \frac{\partial(\cdot)}{\partial t} + \mathbf{v}_q \cdot \nabla(\cdot) \quad 3.48$$

Tanto a força de sustentação quanto a força de massa virtual devem ser adicionadas às equações de momento das duas fases, quando consideradas, de forma que $\mathbf{F}_{lift,q} = -\mathbf{F}_{lift,p}$ e $\mathbf{F}_{vm,q} = -\mathbf{F}_{vm,p}$.

Na modelagem multifásica pela abordagem Euleriana-Euleriana, o tensor das tensões viscosas (τ_q) precisa ser formulado para cada fase, que nesse caso são consideradas como fluidos. Admite-se uma formulação Newtoniana para esse tensor, o que é razoável para as fases contínuas, mas nem sempre para fases dispersas, principalmente quando se tratam de partículas sólidas. No entanto, essa formulação pode ser utilizada, levando-se em conta as propriedades não newtonianas da fase particulada, com a escolha de valores adequados para as viscosidades presentes no tensor, a fim de bem caracterizar o comportamento da fase sólida em questão.

Em geral, as viscosidades dinâmica e dilatacional da fase sólida são determinadas por meio da Teoria Cinética dos Escoamentos Granulares (TCEG), que baseia-se em resultados da Teoria Cinética dos Gases e fornece também resultados a respeito da pressão de sólidos. O estudo dessa teoria pode ser encontrado de forma mais profunda nos trabalhos de JENKINS e SAVAGE (1983), LUN *et al.* (1984), JENKINS e RICHMAN (1985), JOHNSON e JACKSON (1987) e LUN (1991), que deram diversas contribuições para o desenvolvimento da teoria, e de uma forma mais clara e sucinta nos trabalhos de SYAMLAL *et al.* (1993) e GIDASPOW (1994), que apresentaram uma discussão a respeito da teoria e suas considerações.

Por meio da TCEG é possível definir a temperatura granular (θ_s) como equivalente à energética térmica do movimento aleatório das moléculas de um gás, que é proporcional à energia cinética do movimento aleatório do meio particulado e mede a variação dessa energia, ocasionada pelos choques entre partículas (BÉTTEGA e CORRÊA, 2009; MINETO, 2009), sendo utilizada na formulação da pressão e viscosidade das fases sólidas.

A pressão de sólidos, pode ser expressa, de acordo com LUN *et al.* (1984), pela contribuição de um termo cinético e outro devido às colisões entre as partículas:

$$p_s = \alpha_s \rho_s \theta_s + 2(1 + e_{ss}) \alpha_s^2 \rho_s g_{0,ss} \theta_s \quad 3.49$$

O coeficiente de restituição (e_{ss}) depende das propriedades do meio particulado e θ_s é a temperatura granular da fase s . A função de distribuição radial ($g_{0,ss}$) define a probabilidade de colisão entre partículas. Para um sistema diluído, esse termo tende a um, enquanto que para sistemas muito densos, esse termo tende ao infinito. Diversos modelos para $g_{0,ss}$ podem ser encontrados na literatura e alguns deles estão implementados no FLUENT[®] (FLUENT 12.0, 2009), como, por exemplo, o modelo descrito por GIDASPOW (1994):

$$g_{0,ss} = \left[1 - \left(\frac{\alpha_s}{\alpha_{s,\max}} \right)^{\frac{1}{3}} \right]^{-1} \quad 3.50$$

e o modelo de SYAMLAL *et al.* (1993):

$$g_{0,ss} = \frac{1}{(1 - \alpha_g)} + \frac{3\alpha_s}{2(1 - \alpha_g)^2} \quad 3.51$$

VAN WACHEM *et al.* (2001) compararam diversos modelos para fechamento das equações de balanço. Eles destacaram que o modelo Euleriano-Euleriano não é sensível aos modelos de tensão do sólido e funções de distribuição radial, pois as aproximações são muito similares em regimes de escoamento denso.

Os termos de viscosidade do tensor de tensões da fase sólida estão relacionados com a troca de momento devido ao movimento e às colisões das partículas. A viscosidade dilatacional ou *bulk*, como é comumente denominada, caracteriza a resistência das partículas à compressão e à expansão (FLUENT 12.0, 2009) e pode ser dada na forma proposta por LUN *et al.* (1984):

$$\lambda_s = \frac{4}{3} \alpha_s \rho_s D_s g_{0,ss} (1 + e_{ss}) \left(\frac{\theta_s}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \quad 3.52$$

A viscosidade dinâmica ou de cisalhamento é formada por termos que consideram efeitos de colisão, efeitos cinéticos e, em alguns casos, de atrito:

$$\mu_s = \mu_{s,col} + \mu_{s,kin} + \mu_{s,fr} \quad 3.53$$

O termo de colisão é descrito por (GIDASPOW, 1994):

$$\mu_{s,col} = \frac{4}{5} \alpha_s^2 \rho_s D_s g_{0,ss} (1 + e_{ss}) \left(\frac{\theta_s}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \quad 3.54$$

A parte cinética da viscosidade para a fase sólida foi descrita por GIDASPOW (1994) como:

$$\mu_{s,kin} = \frac{10 \alpha_s \rho_s D_s \sqrt{\theta_s \pi}}{96 \alpha_s g_{0,ss} (1 + e_{ss})} \left[1 + \frac{4}{5} \alpha_s g_{0,ss} (1 + e_{ss}) \right]^2 \quad 3.55$$

e por SYAMLAL *et al.* (1993):

$$\mu_{s,kin} = \frac{\alpha_s \rho_s D_s \sqrt{\theta_s \pi}}{6(3 - e_{ss})} \left[1 + \frac{2}{5} \alpha_s g_{0,ss} (1 + e_{ss}) (3e_{ss} - 1) \right] \quad 3.56$$

Para escoamentos com fração volumétrica da fase sólida elevada, o efeito do atrito entre as partículas na geração de tensões é mais significativo. Nesses casos, o efeito de atrito pode ser incluído na viscosidade pela equação:

$$\mu_{s,fr} = \frac{p_s \sin \phi}{2\sqrt{I_{2D}}} \quad 3.57$$

onde p_s é a pressão de sólido (Equação 3.49), ϕ é o ângulo de atrito interno e I_{2D} é a segunda invariante do tensor de tensões.

Em escoamentos com fração volumétrica de sólidos acima do valor crítico, geralmente considerado 0,5 (FLUENT 12.0, 2009), as tensões ocasionadas pelo atrito precisam ser consideradas. Para isso, soma-se ao tensor de tensão viscosa um tensor de tensão de atrito, o que resulta na modificação dos termos de pressão de sólido, conforme mostrado na Equação 3.58, e da viscosidade de cisalhamento, como já mostrado na Equação 3.53 (HUILIN *et al.*, 2004):

$$p_s = \alpha_s \rho_s \theta_s + 2(1 + e_{ss}) \alpha_s^2 \rho_s g_{0,ss} \theta_s + p_{fr} \quad 3.58$$

O termo de pressão devido ao atrito, p_{fr} , é descrito por JOHNSON *et al.* (1990):

$$p_{fr} = Fr \frac{(\alpha_s - \alpha_{s,\min})^n}{(\alpha_{s,\max} - \alpha_s)^p} \quad 3.59$$

com $n = 2$, $p = 5$ e $Fr = 0,1 \alpha_s$. Já a viscosidade de atrito foi utilizada por SYAMLAL *et al.* (1993) na forma:

$$\mu_{s,fr} = \frac{p_{fr} \sin \phi}{2\sqrt{I_{2D}}} \quad 3.60$$

e por JOHNSON *et al.* (1990) como:

$$\mu_{s,fr} = p_{fr} \sin \phi \quad 3.61$$

A equação de balanço para temperatura granular derivada da TCEG pode ser dada por (DING e GIDASPOW, 1990):

$$\frac{3}{2} \left[\frac{\partial}{\partial t} (\rho_s \alpha_s \theta_s) + \nabla \cdot (\rho_s \alpha_s \mathbf{v}_s \theta_s) \right] = (-p_s \mathbf{I} + \boldsymbol{\tau}_s) : \nabla \mathbf{v}_s + \nabla \cdot (k_{\theta_s} \nabla \theta_s) - \gamma_{\theta_s} + \Theta_{ls} \quad 3.62$$

onde $(-p_s \mathbf{I} + \boldsymbol{\tau}_s) : \nabla \mathbf{v}_s$ descreve a geração de energia pelas tensões da fase sólida, $k_{\theta_s} \nabla \theta_s$ descreve o fluxo difusivo de energia, γ_{θ_s} é a dissipação de energia devida a

colisões e Θ_{ls} representa a transferência de energia entre as fases fluida e sólida. O coeficiente de difusão da energia granular, k_{θ_s} , pode ser dado pelo modelo de SYAMLAL *et al.* (1993):

$$k_{\theta_s} = \frac{15D_s \rho_s \alpha_s \sqrt{\theta_s \pi}}{4(41-33\eta)} \left[1 + \frac{12}{5} \eta^2 (4\eta-3) \alpha_s g_{0.ss} + \frac{16}{15\pi} (41-33\eta) \eta \alpha_s g_{0.ss} \right] \quad 3.63$$

onde $\eta = \frac{1}{2}(1+e_{ss})$.

Uma formulação alternativa pode ser dada pelo modelo de GIDASPOW (1994):

$$k_{\theta_s} = \frac{150D_s \rho_s \sqrt{\theta_s \pi}}{384(1+e_{ss}) g_{0.ss}} \left[1 + \frac{6}{5} \alpha_s g_{0.ss} (1+e_s) \right]^2 + 2\alpha_s^2 \rho_s D_s g_{0.ss} (1+e_{ss}) \sqrt{\frac{\theta_s}{\pi}} \quad 3.64$$

A dissipação de energia devida a colisões das partículas pode ser dada por (LUN *et al.*, 1984):

$$\gamma_{\theta_s} = \frac{12(1-e_{ss}^2) g_{0.ss}}{D_s \sqrt{\pi}} \rho_s \alpha_s^2 \theta_s^{3/2} \quad 3.65$$

e o termo de transferência de energia entre as fases sólida e fluida pode ser dada por:

$$\Theta_{ls} = -3K_{ls} \theta_s \quad 3.66$$

A temperatura granular também pode ser tratada de forma algébrica, desprezando-se a variação temporal e as contribuições de difusão e convecção da Equação 3.62, resultando em uma expressão algébrica. MINETO (2009) avaliou as duas abordagens, concluindo que o uso da equação diferencial parcial é mais preciso. O autor ainda sugeriu o uso da abordagem algébrica apenas quando um menor tempo de simulação for desejado. Por outro lado, VAN WACHEM *et al.* (2001) apontou que o uso da forma algébrica não leva a diferenças significativas, quando comparado ao uso da equação diferencial parcial, permitindo ainda diminuir o esforço computacional em aproximadamente 20%.

Alguns trabalhos que utilizaram a abordagem Euleriana-Euleriana podem ser citados, como os de AHMADZADEH *et al.* (2008), FAN e FOX (2008), CHALERMSINSUWAN *et al.* (2011) e VAN WACHEM *et al.* (1999) para simular reatores de leito fluidizado, e os de HUILIN *et al.* (2004), WANG *et al.* (2009) e CHALERMSINSUWAN *et al.* (2010), para simular reatores de leito fluidizado circulante.

Uma abordagem comumente usada para representar reatores de polimerização é a simulação apenas do comportamento macroscópico do reator. CHENG *et al.* (2011) utilizaram esse tipo de modelagem para a simulação de um reator do tipo leito fluidizado de polimerização, considerando ainda os aspectos turbulentos do sistema. No entanto, os autores consideraram tamanho único de partícula e não modelaram a reação. WEI *et al.* (2011) e YAN *et al.* (2012) utilizaram a abordagem Euleriana-Euleriana para simularem um MZCR, mas sem contribuições significativas. ERIKSSON e MCKENNA (2004) destacaram a dificuldade para o desenvolvimento de um modelo completo, que considerasse todos os aspectos da polimerização. Segundo eles, os custos para validar os modelos em escala real seriam muito altos e, além disso, mesmos os reatores de laboratório apresentariam sérias dificuldades para validar o modelo, devido às diferentes escalas envolvidas. Esse aspecto também dificulta o desenvolvimento dos modelos de CFD para sistemas de polimerização em função da dificuldade de abranger todas essas escalas.

3.5 – Comentários Finais

Neste capítulo foi apresentado o conceito de CFD, vantagens da abordagem CFD e etapas características de uma simulação utilizando essa ferramenta, bem como a modelagem de escoamentos turbulentos. Uma breve revisão da modelagem de sistemas particulados nesse ambiente de simulação foi apresentada, destacando alguns trabalhos que a utilizaram nessa área. Observa-se, no entanto, que muitos trabalhos de modelagem e simulação de sistemas particulados abordam configurações gerais, como por exemplo, um leito fluidizado constituído de partículas esféricas e de tamanho único, apenas com o objetivo de ilustrar o uso das correlações existente ou de propor novas correlações. Trabalhos que estudaram reatores de polimerização heterogêneos utilizaram a mesma

abordagem; ou seja, consideraram partículas de mesmo tamanho ou com pouco mais de um diâmetro diferente, sem crescimento e muitas vezes sem reação. Portanto, percebe-se que há muito o que ser feito e desenvolvido nessa área.

Capítulo 4 – Metodologia

Conforme apresentado nos capítulos anteriores, a indústria de poliolefinas tem passado por grandes avanços, com o intuito de oferecer produtos cada vez melhores e mais variados e em maiores quantidades. Dentro desse cenário, destacam-se os processos de produção contínua, capazes de expandir o leque de propriedades do produto final, adequando-os para as mais diversas aplicações. Um desses processos é o *Multizone Circulating Reactor* (MZCR), uma tecnologia recente e ainda pouco explorada na literatura, mas com enorme potencial para se firmar como uma das principais tecnologias para a produção de poliolefinas no futuro próximo.

Este trabalho visa à investigação da tecnologia MZCR avaliando a influência das variáveis de operação e o comportamento fluidodinâmico sobre a evolução dinâmica da troca térmica entre a partícula e o meio. O efeito contrário também é investigado; ou seja, a influência do comportamento das partículas sobre a operação do reator e o andamento da reação de polimerização.

O trabalho foi realizado por meio de simulações computacionais, utilizando como ferramenta os *softwares* de fluidodinâmica computacional ANSYS FLUENT[®] e ANSYS CFX[®]. A fluidodinâmica computacional tem sido bastante útil para compreensão de sistemas complexos, como no caso do reator em questão, em que diversas interações e escalas estão envolvidas. Na análise dos fenômenos de transferência de calor na polimerização em fase gasosa, por exemplo, MCKENNA *et al.* (1999) enfatizaram a importância do uso dessa técnica devido às diversas escalas de comprimento e de tempo envolvidas, bem como à dificuldade física para medir os coeficientes de transferência de calor nas partículas em crescimento, o que dificulta a determinação dos mecanismos responsáveis pela transferência de calor neste tipo de sistema.

A modelagem completa de sistemas de polimerização de olefinas é bastante complexa, devido às diversas escalas envolvidas, cada qual com suas particularidades. As diferentes escalas podem ser divididas em três partes: macroescala, mesoescala e

microescala (MCKENNA e SOARES, 2001). A Figura 4.1 ajuda a identificar as diferentes escalas envolvidas no processo.

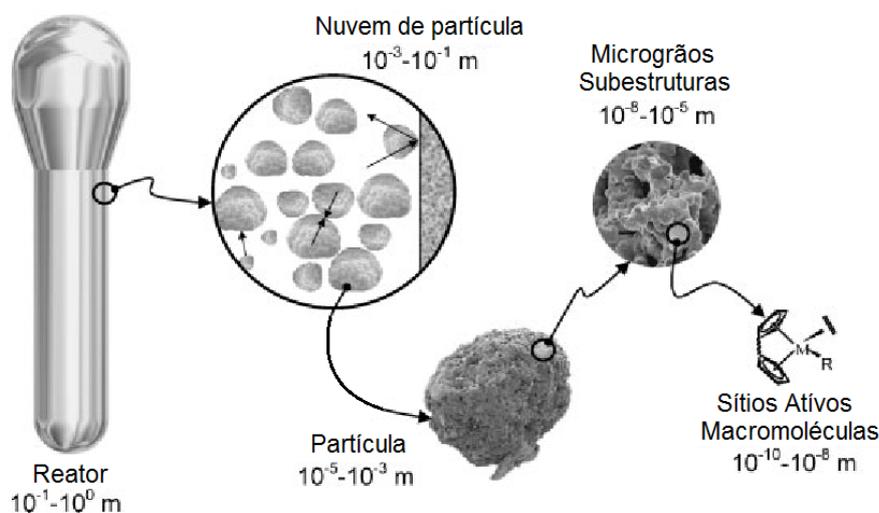


Figura 4.1 – Escalas características envolvidas na modelagem completa de reatores de polimerização de olefinas. Adaptada de MCKENNA *et al.* (2005).

De acordo com MCKENNA e SOARES (2001), na macroescala é descrita a dinâmica do reator, sua estabilidade e controle. Também são definidos os balanços globais de massa e energia e a distribuição de tamanhos de partículas, por exemplo. Na mesoescala é onde ocorre a maior parte dos fenômenos de transferência de massa e calor. Nessa escala são modeladas as interações partícula-partícula, partícula-parede e intrapartícula, a morfologia e evolução das partículas, bem como a possível ocorrência de aglomerações e de fusão do polímero em formação. A mesoescala separa as aproximações contínua e discreta usadas na macroescala e microescala, respectivamente. A microescala envolve a modelagem da cinética de polimerização, a caracterização dos sítios ativos e cadeias poliméricas produzidas, a caracterização das distribuições de massas molares e de outros aspectos moleculares.

O presente trabalho está focado principalmente na mesoescala, sendo essa a abordagem inicial; ou seja, o entendimento dos fenômenos que ocorrem na escala das partículas e suas interações, seja com outras partículas ou com o ambiente de reação. Dessa forma, define-se a maneira de como foi abordada a modelagem, visto que o desafio de compreender o processo em diversos aspectos, ou escalas, poderia ser encarado e trabalhado de duas formas distintas: da macro para a microescala ou, ao contrário, da micro para a macroescala. Assim, o problema poderia ser abordado iniciando com a análise dos fenômenos e do comportamento dinâmico do reator como

um todo, seguida da incorporação dos detalhes decorrentes de escalas menores, até alcançar o nível de detalhes desejado. O mesmo pode ser dito de uma visão inversa, com a análise sendo iniciada a partir dos fenômenos que ocorrem na partícula e sendo gradativamente estendida para compreender os fenômenos da macroescala, incorporando ainda as interações e conexões entre as diferentes escalas.

Assim, o estudo da tecnologia em questão foi realizado a partir da análise da partícula isolada (abordagem comum em estudos de modelagem e que será discutida adiante). Essa primeira etapa permite entender o comportamento da partícula no sistema, bem como a influência das condições do meio reacional sobre o comportamento da partícula. Embora seja visado o estudo do MZCR, os resultados dessa primeira análise podem ser estendidos para outros casos semelhantes, como, por exemplo, os reatores de leito fluidizado, que também operam em fase gasosa e em alguns aspectos se aproximam bastante do reator objeto de estudo dessa tese, especialmente os reatores de leito fluidizado circulante.

Este trabalho foi realizado utilizando códigos CFD comerciais ANSYS. No início foi utilizado o FLUENT[®]; no entanto, diante da necessidade de implementação de algumas equações adicionais durante o desenvolvimento do trabalho, optou-se por utilizar o CFX[®], pois o mesmo possui linguagem de programação bem mais simples para pequenas alterações. O uso de dois *solvers* diferentes não causou problemas de implementação, pois ambos funcionam perfeitamente com os mesmo módulos para desenvolvimento de geometrias e malha. Uma comparação entre os resultados apresentada no capítulo de resultados deixou isso mais claro. Todas as simulações foram realizadas em um computador pessoal equipado com processador Intel i7-3960X com 3,30 GHz de processamento e 32 GB de memória RAM. A seguir estão apresentadas as etapas de desenvolvimento do trabalho.

4.1– Configurações iniciais

O modelo empregado nas análises da partícula foi do tipo fluxo polimérico, devido à relativa simplicidade, mas também capacidade de descrever a evolução da partícula de forma geral. No entanto, em um primeiro momento as simulações foram

realizadas com partículas de tamanhos fixos, avaliando aspectos relativos à transferência de calor durante a polimerização, utilizando um modelo cinético simplificado, como apresentado na Seção 2.5, mas sem o comprometimento da qualidade dos resultados. A consideração de tamanho fixo da partícula é consistente, uma vez que o tempo de residência no reator é da ordem de horas e as escalas de tempo da fluidodinâmica são da ordem de segundos, podendo ser considerado então um estado pseudo-estacionário para a partícula (FAN *et al.*, 2007).

Foi desconsiderada a resistência à transferência de massa na partícula com base na discussão apresentada por MCKENNA *et al.* (1995), em que foi mostrado que seria inconsistente admitir a existência de resistência difusiva do monômero na partícula alta o suficiente para produzir gradientes de concentração e ainda assim garantir a produtividade dos catalisadores atuais.

Considerando então uma partícula isolada, sólida, com geração uniforme de calor, e ainda, que o referencial está fixo na partícula que está sendo transportada pelo gás, o modelo inicialmente implementado no ambiente CFD era composto pela equação da continuidade (Equação 4.1) e equações de balanço de quantidade de movimento para o gás (Equações 4.2 e 4.3) e balanço de energia para o gás e a partícula (Equações 4.4 e 4.5, respectivamente).

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) = 0 \quad 4.1$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho \mathbf{v}) + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v} \mathbf{v}) = -\nabla p + \nabla \cdot \boldsymbol{\tau} \quad 4.2$$

$$\boldsymbol{\tau} = \mu \left(\nabla \mathbf{v} + \nabla \mathbf{v}^T - \frac{2}{3} \mathbf{I} \nabla \cdot \mathbf{v} \right) \quad 4.3$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho_g C_{p,g} T_g) + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v} C_{p,g} T_g) = \nabla \cdot [k_{e,g} (\nabla T_g)] \quad 4.4$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho_s C_{p,s} T_s) = \nabla \cdot [k_{e,s} (\nabla T_s)] + \dot{Q}_{vol} \quad 4.5$$

O modelo de escoamento laminar descrito acima, foi implementado para uma geometria 2D, conforme apresentada na Figura 4.2, considerando simetria axial no problema inicial proposto. Dessa forma, o eixo x foi configurado como sendo um eixo axissimétrico.

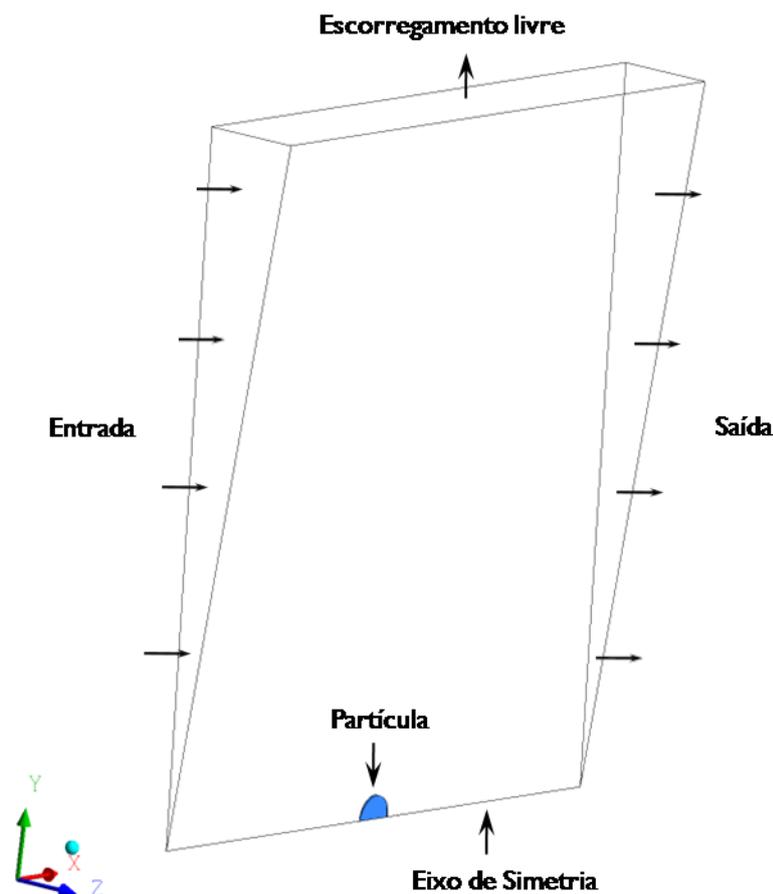


Figura 4.2 – Geometria utilizada no problema inicial.

Nota-se que ao configurar uma simulação 2D axissimétrica, o próprio software cria um pequeno elemento na direção angular em torno do eixo axissimétrico; no entanto a simulação ainda mantém a configuração de bidimensionalidade. Nas simulações considerou-se densidade e viscosidade constante. O escoamento do gás foi configurado na direção x ; ou seja, da esquerda para a direita, simbolizado pelas setas na Figura 4.2. As fronteiras do problema foram colocadas suficientemente afastadas da partícula, a uma distância de aproximadamente dez vezes o diâmetro da partícula, para evitar qualquer influência do contorno sobre o que ocorre em torno da partícula, empregando a condição de escorregamento livre nesse contorno, e de não-escorregamento na superfície da partícula. Os parâmetros utilizados nessas simulações estão relacionados na Tabela 4.1.

Os valores de parâmetros foram extraídos da literatura (ERIKSSON e MCKENNA, 2004; FERNANDES e LONA, 2004a; GHASEM *et al.*, 2009) como referência, a fim de tornar as comparações com trabalhos anteriores mais coerentes. No entanto a velocidade do gás foi considerada como sendo a velocidade terminal da

partícula, visto que para uma partícula em ascensão no *riser* essa seria a velocidade relativa do gás, enquanto para o *downer* seria a velocidade máxima do gás.

Tabela 4.1 – Parâmetros do caso base utilizados nas simulações iniciais.

Parâmetro	Partícula	Gás
Densidade [kg/m ³]	900 ^a	30 ^b
Viscosidade [kg/(m.s)] ^a	-	1,1x10 ⁻⁵
Diâmetro [µm]	200	-
k _c [W/(m.K)] ^a	0,117	0,0242
C _p [J/(kg.K)] ^a	2.150	2.230
Temperatura [K] ^b	-	343
Velocidade [m/s]	-	0,3287
Taxa de reação ^c [kg _{pol} /g _{cat} /h]	50	
Calor de Reação [kJ/mol] ^c	100	

^aERIKSSON e MCKENNA (2004);

^bFERNANDES e LONA (2004a)

^cMCKENNA *et al.* (1999)

Em um primeiro momento a taxa volumétrica de geração de calor no interior da partícula (\dot{Q}_{vol}) foi considerada constante e determinada com base no trabalho de MCKENNA *et al.* (1999) utilizando a equação:

$$\dot{Q}_{vol} = \frac{R_p \rho_{cat} \frac{4}{3} \pi R_0^3}{\frac{4}{3} \pi R^3} \Delta H_p \quad 4.6$$

onde R_p é a taxa de polimerização, ρ_{cat} é densidade da partícula de catalisador e aproximadamente 1 g/cm³, R_0 é o raio inicial da partícula de catalisador, R é o raio da partícula e ΔH_p é o calor de reação.

Dessa forma, para uma partícula com 200 µm de diâmetro, foi preciso considerar uma taxa de 5x10⁷ W/m³, equivalente a uma taxa de polimerização da ordem de 50.000 g_{pol}/g_{cat}/h e partícula de catalisador de 20 µm. Esse tamanho inicial da partícula de catalisador é razoável para a taxa considerada, visto que o tamanho do catalisador está

diretamente ligado à concentração de sítios ativos e, conseqüentemente, à taxa de polimerização e geração de calor. Como mostra a Equação 4.6, a taxa de geração de calor é diretamente proporcional ao tamanho da partícula de catalisador. Por outro lado, quanto maior partícula final, menor será a taxa de geração de calor, visto que a concentração inicial de sítios ativos estaria homogênea dispersa no volume da partícula.

Um estudo de independência de malha foi realizado, a fim de garantir que a malha utilizada fosse suficientemente refinada para fornecer resultados coerentes e confiáveis, sem aumentar expressivamente o tempo computacional. As malhas utilizadas nesse estudo possuíam números de elementos que variaram entre 8630 a 60156. Após serem comparados os resultados de simulações utilizando uma malha mais grosseira e outra mais refinada e não serem observadas diferenças significativas entre os mesmos, diz-se ter atingido a independência de malha; ou seja, admiti-se que a utilização de qualquer malha mais refinada que a anterior levará ao mesmo resultado. A convergência da solução foi obtida considerando-se resíduos totais para todas as variáveis conservadas abaixo de 10^{-9} . O resíduo total para uma dada variável pode ser dado pela soma dos resíduos da variável em cada elemento de malha.

A utilização de modelos de turbulência para o caso acima também foi avaliada, sendo considerados os modelos $k-\varepsilon$, $k-\omega$ e SST. A importância dessa análise é devida à possível formação de vórtices (esteira turbulenta) no escoamento do gás após o encontro com a partícula, que pode não ser adequadamente capturada utilizando o modelo laminar.

4.2– Verificação do modelo

Neste trabalho foi utilizada a simulação RANS, visando especialmente ao baixo custo computacional. Foram testados os modelos de turbulência $\kappa-\varepsilon$, $\kappa-\omega$ e SST discutidos na Seção 3.3 do presente trabalho.

A decisão sobre qual modelo utilizar foi tomada por comparação com os resultados apresentados por CLIFT *et al.* (1978) a respeito do escoamento em torno de

uma esfera e a formação da esteira turbulenta após a esfera. O modelo implementado também foi verificado utilizando os resultados de ABRAMZON (1986), que simulou a troca de calor entre uma esfera com geração de calor e o fluido escoando ao seu redor a baixo Reynolds ($10 < Re < 100$). Esse último estudo, mostrou que o comportamento do Nu está fortemente associado ao comportamento da esteira formada após a esfera, apontando a dificuldade de uma análise mais rigorosa devido à complexidade das interações existentes entre a transferência de calor interna e externa à esfera. Nesse ponto, o uso de ferramentas mais robustas, baseadas em técnicas de CFD, pode contribuir com a análise mais acurada desse tipo de problema de transferência de calor.

Uma vez implementado e verificado o modelo fluidodinâmico, foram analisadas diversas situações para uma partícula no meio gasoso, como o efeito de variações nas condições do gás de transporte, influência do tamanho da partícula e de diferentes taxas de reação (proporcionando diferentes taxas de geração de calor), efeitos de rotação e concentração de partículas.

4.3– Efeitos adicionais

Nesta seção estão descritos os procedimentos utilizados nas análises de diferentes variáveis que influenciam a troca térmica entre a partícula e o gás e, conseqüentemente, os perfis de temperatura internos e externos à partícula.

Gás de transporte

Buscou-se avaliar os efeitos da variação de algumas condições do gás de transporte, como a velocidade relativa entre o gás e partícula e a pressão de operação. Em alguns pontos do reator pode ocorrer o caso em que a velocidade relativa não seja a velocidade terminal da partícula, como por exemplo na entrada do reator ou nos casos de influência de outras partículas, influência de parede e principalmente na região do leito deslizante. A pressão do sistema influencia diretamente a densidade do fluido de transporte, visto que este se trata de um gás.

Considerando o fluido de transporte como gás ideal, pode-se avaliar o efeito da variação de pressão no reator em termos de densidade do gás conforme a Equação 4.7 para gases ideais.

$$\rho = \frac{P}{\frac{R_{ug}}{M_w} T} \quad 4.7$$

Embora esteja sendo tratado o problema da polimerização de olefinas e nesses sistemas em geral existe a presença de mais de um componente, foi tomado como base para essa análise inicial a massa molar do etileno (28 kg/kmol). Os parâmetros utilizados em simulações por FERNANDES e LONA (2004a) e GHASEM *et al.* (2009), sugerem que uma polimerização típica para esse reator é conduzida com uma mistura de gases, como monômeros, inertes e agentes de transferência de cadeia. No entanto, mais de 80% do gás seria constituído por etileno e inerte (N₂), que possui basicamente a mesma massa molar do etileno e, portanto, torna a consideração adotada bastante razoável. Variando a pressão entre 10 e 50 bar obtém-se uma densidade mínima de aproximadamente 10 kg/m³ e uma densidade máxima de aproximadamente 50 kg/m³ para o gás de transporte. Sendo assim, foram realizadas simulações 2D nas mesmas condições da Tabela 4.1, variando a densidade do gás de 10 a 50 kg/m³ para verificação do efeito da pressão. Utilizando nessa análise uma partícula de diâmetro 200 µm, para cada novo valor de densidade foi corrigida a velocidade terminal da partícula utilizando o procedimento apresentado por MASSARANI (2001), descrito pelas Equações 4.8 a 4.10:

$$C_D \text{Re}^2 = \frac{4 \rho_g (\rho_g - \rho_s) g D^3}{3 \mu^2} \quad 4.8$$

$$\text{Re} = \left[\left(\frac{C_D \text{Re}^2}{24} \right)^{-0.95} + \left(\frac{C_D \text{Re}^2}{0.43} \right)^{\frac{0.95}{2}} \right]^{-\frac{1}{0.95}} \quad 4.9$$

$$v_{r,s} = \frac{\text{Re} \mu}{\rho_g D} \quad 4.10$$

onde C_D é o coeficiente de arrasto, ρ_g é a densidade do gás, ρ_s é a densidade da partícula, g é a força gravitacional, D é o diâmetro da partícula, μ é a viscosidade do gás e $v_{r,s}$ é a velocidade terminal da partícula.

Para a velocidade relativa, também buscou-se determinar a faixa característica de interesse. Dessa forma, considerando partículas de diâmetro entre 50 e 500 μm , para que o gás com densidade de 10 kg/m^3 tenha capacidade de arrastar todas as partículas, sua velocidade deve ser igual a pelo menos 1,1 m/s para vencer a velocidade terminal da maior partícula. A fim de avaliar o efeito da velocidade do gás na transferência de calor da partícula, considerou-se novamente uma partícula com diâmetro de 200 μm e foram avaliadas as seguintes velocidades: 0,05; 0,2; 0,7; 1,0; e 1,5 m/s. Como as velocidades do gás não são mais as velocidades terminais da partícula nessas simulações, variou-se também a densidade do gás.

A investigação do efeito de pressão variando apenas a densidade do gás é razoável, visto que as outras propriedades como viscosidade, capacidade calorífica e condutividade térmica pouco dependem da pressão, podendo ser mais significativa suas variações com a temperatura do meio. Sendo assim, para avaliar o efeito das mudanças de propriedades do gás com a temperatura, foram utilizados dados de propriedades obtidos por meio do software VRTerm 1.6. Esse software disponibiliza um suplemento para o Microsoft Office Excel que permite o cálculo de propriedades de substâncias puras ou misturas de componentes. Utilizando essas duas ferramentas, foram construídas equações para cada uma das propriedades citadas com dependência da temperatura, inclusive a densidade do gás.

Para determinar as variações das propriedades foram considerados os modelo de mistura e gás ideal implementados no VRTherm 1.6. Para a composição do gás foi utilizado como referência o trabalho de FERNANDES e LONA (2004a). Com base nos dados obtidos, observou-se um comportamento essencialmente linear para as propriedades com relação à temperatura e apenas a densidade foi melhor representada por um polinômio de segunda ordem. As Equações 4.11 a 4.14 representam as variações de propriedades do gás com a temperatura, na faixa de 300 e 410 K. Essas variações podem também ser visualizadas na Figura 4.3, que mostra a representação gráfica das equações abaixo.

$$\mu [Pa.s] = 3,42 \cdot 10^{-8} T + 2,51 \cdot 10^{-6} \quad 4.11$$

$$C_{p,g} [J/(kg \cdot K)] = 1,657 T + 7,873 \cdot 10^2 \quad 4.12$$

$$k_{e,g} [W/(m \cdot K)] = 9,886 \cdot 10^{-5} T + 7,016 \cdot 10^{-3} \quad 4.13$$

$$\rho_g [kg/m^3] = 2,506 \cdot 10^{-4} T^2 + 0,2661 T + 93,69 \quad 4.14$$

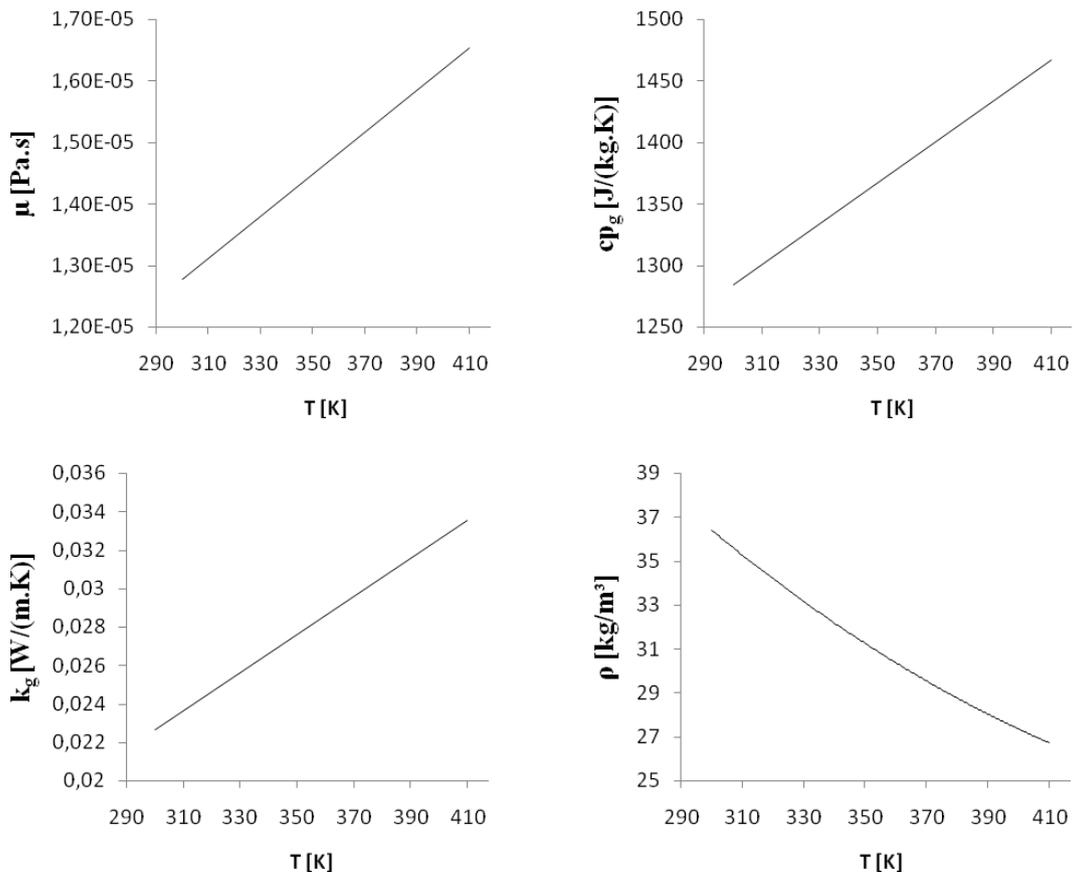


Figura 4.3 – Variação das propriedades do gás.

Com a variação de propriedades do gás, como a viscosidade e densidade, espera-se que a velocidade terminal da partícula também mude. Assim, foi preciso também implementar a variação da velocidade do escoamento, admitida como sendo igual à velocidade terminal da partícula. Para isso, foram utilizadas mais uma vez as Equações 4.8 a 4.10. Os resultados dessa análise para variações nas condições do gás de transporte serviram de base para configuração de todas as outras simulações.

Rotação da partícula

A fim de analisar o efeito da rotação da partícula na transferência de calor, foi incluído o termo de velocidade no balanço de energia para a partícula (Equação 4.5), obtendo-se a Equação 4.15.

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho C_{p,s} T_s) + \nabla \cdot (v \rho C_{p,s} T_s) = \nabla \cdot [k_{e,s} (\nabla T_s)] + \dot{Q}_{vol} \quad 4.15$$

As coordenadas de rotação estão apresentadas na Figura 4.4.

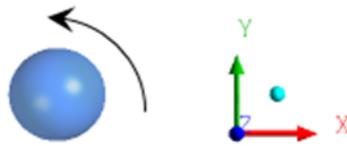


Figura 4.4 – Coordenadas de rotação da partícula para simulação 3D.

Para as simulações que levaram em conta a rotação da partícula, foram utilizadas sempre simulações 3D. Para avaliar se o efeito da rotação era significativo, foram admitidas diversas velocidades de rotação relativamente elevadas. Dessa forma, se o efeito da rotação não for significativo para rotações elevadas, espera-se que também não sejam para velocidades pequenas. Ou seja, se os perfis de temperatura no interior da partícula não sofrerem variações pronunciadas para velocidades elevadas, em relação aos perfis obtidos com velocidade angular nula, espera-se que esses mesmos perfis também sejam mantidos para baixas velocidades de rotação. Esse feito também foi investigado para diferentes tamanhos de partículas e taxas de reação.

O efeito de rotações mais elevadas foi verificado com base no modelo de esfera dura (CROWE *et al.*, 2012), utilizado para calcular a velocidade de rotação de uma partícula após o choque com uma superfície plana.

Tamanho e taxa de reação

Buscou-se analisar a influência do tamanho da partícula e da taxa de geração de calor nos perfis de temperatura da partícula. Para tal foram consideradas partículas com diâmetros variando de 50 a 500 μm . De forma geral, a concentração de sítios catalíticos ativos foi mantida constante durante a evolução de tamanho da partícula, sendo apenas

diluídos na massa polimérica à medida que a partícula ficava maior. No entanto, numa primeira análise considerou-se que todas as partículas apresentavam a mesma taxa de geração de calor, \dot{Q}_{vol} , independentemente do tamanho, o que caracterizaria o uso de partículas de catalisadores com concentrações de sítios reativos diferentes. Utilizando a mesma ideia (de mesma taxa de geração de calor para tamanhos diferentes), mas alterando o valor da taxa, ainda seria possível perceber como a atividade catalítica pode influenciar o controle térmico do reator.

Retornando à consideração de concentração de sítios ativos constante, deve-se considerar a diluição no volume da partícula, à medida que o tamanho da partícula aumenta, sendo essa a premissa do Modelo do Fluxo Polimérico (MPF). Assim, tomando por base mais uma vez a Equação 4.6 para o cálculo da taxa de geração de calor, é possível calcular a taxa Q_2 para qualquer tamanho de partícula R_2 partindo de um outro valor de taxa conhecido Q_1 utilizando a relação de volumes abaixo:

$$Q_2 = Q_1 \left(\frac{R_1}{R_2} \right)^3 \quad 4.16$$

Com as Equações 4.6 e 4.16 é possível avaliar, por exemplo, a transferência de calor e a evolução dos perfis de temperatura para uma mesma partícula, à medida que ela se torna maior, mantendo as hipóteses de concentração de catalisador constante e geometria simplificadas sem a presença de fronteiras móveis. Além disso, com essa simplificação foi possível conduzir a análise variando a taxa de reação R_p na Equação 4.6, avaliando a evolução de diferentes partículas em crescimento com taxas volumétricas de reação diferentes.

Concentração de partículas

Após inúmeras análises de simulação da partícula isolada, avaliou-se a necessidade de investigação a respeito da influência da proximidade de outras partículas e do choque e contato entre elas. Foram avaliados cenários com formação de possíveis aglomerados de partículas, com o abandono da simplificação de partícula isolada, visto que esse é um caso bastante real no interior do reator, especialmente na zona de leito deslizando. O entendimento do que ocorre durante a aglomeração de partículas é de

profundo interesse, pois é justamente nessas situações em que há maior risco de superaquecimento das partículas, o que pode causar sérios problemas operacionais ao processo, como já discutido nos capítulos anteriores.

Inicialmente foi calculado e avaliado o espaçamento médio entre as partículas, que determina se as partículas podem de fato ser consideradas isoladas ou se sofrem influência dos campos de velocidade e temperatura de alguma outra partícula. Esse espaçamento pode ser calculado, segundo CROWE *et al.* (2012), considerando a fração de volume de uma partícula de tamanho D imersa em cubo com lados de tamanho L , conforme mostra a Figura 4.5 e é calculado com a Equação 4.17.

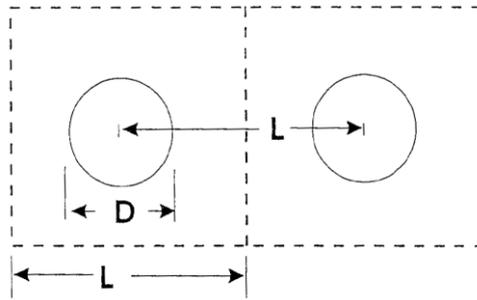


Figura 4.5 – Espaçamento inter-partículas (CROWE *et al.*, 2012).

$$\alpha_d = \frac{(\pi/6)D^3}{L^3} \quad 4.17$$

Que rearranjando fornece a relação de distâncias entre as partículas:

$$\frac{L}{D} = \sqrt[3]{\frac{\pi}{6\alpha_d}} \quad 4.18$$

CROWE *et al.* (2012) apresentou ainda as definições de sistemas dispersos e sistemas diluídos baseado na relação entre o tempo de resposta da partícula às mudanças na velocidade do escoamento, τ_v , e o tempo entre as colisões partícula-partícula, τ_c , fornecendo uma estimativa de como é controlado o movimento das partículas.

Da equação do movimento para uma partícula esférica no gás, obtém-se o tempo de resposta de momento:

$$\tau_v = \frac{\rho_d D^2}{18\mu} \quad 4.19$$

Já o tempo entre colisões pode ser estimado a partir das equações de frequência de colisão, que fornecem:

$$\tau_c = \frac{1}{2,25n\pi D^2 \sigma_v} \quad 4.20$$

Na Equação 4.20, σ_v é o desvio padrão da flutuação de velocidade da partícula devido à turbulência do gás e n é a densidade numérica de partículas, que pode ser definida por meio da fração volumétrica da fase dispersa:

$$\alpha_d = n \frac{\pi D^3}{6} \quad 4.21$$

Por fim, a razão entre os tempos pode ser escrita como:

$$\frac{\tau_v}{\tau_c} = \frac{\rho_d \alpha_d D \sigma}{1,33\mu} \quad 4.22$$

Na Equação 4.22, σ_v pode ser considerado da ordem da raiz da média dos quadrados das flutuações turbulentas do gás (velocidade *rms*), que pode ser escrita como o produto entre a velocidade média do gás (\bar{v}) e a intensidade turbulenta (I), que por sua vez pode ser escrita como na equação abaixo (ANSYS, 2010):

$$I = 0,16 \text{Re}^{-1/8} \quad 4.23$$

Utilizando a Equação 4.22, então, é possível estimar quais são os efeitos mais significantes no movimento da partícula: os efeitos de velocidade do fluido ou de colisão entre partículas (ou, em outras palavras, se o escoamento é diluído ou denso). Só após essa análise, apresentada no capítulo a seguir, foi possível definir as novas estratégias de simulação.

4.4– Comentários Finais

Foi apresentada nesse capítulo a metodologia empregada para o estudo da partícula no processo MZCR. Mais especificamente, o estudo foi focado na zona de polimerização denominada *riser*, que tem as características de transporte pneumático, embora alguns resultados possam ser estendidos a discussões para a zona de leito deslizante. Devido a isso, todas as simulações foram configuradas para velocidades do gás iguais à velocidade terminal da partícula, que é a velocidade relativa entre o gás e a partícula em um escoamento em que as partículas são arrastadas.

A hipótese inicial de partícula isolada é razoável do ponto de vista da facilidade na implementação do modelo e da investigação inicial de um problema. No entanto foi apresentada uma discussão a respeito dos efeitos associados à presença de outras partículas. Também devido à simplificação do problema, atenção especial foi dada na verificação do modelo empregado.

A investigação dos efeitos sobre a partícula associados às variações das propriedades e principalmente da rotação em partículas de sistemas de polimerização configura algo novo no assunto, visto que trabalhos com essa abordagem são escassos. O efeito da variação do tamanho da partícula juntamente com a taxa de reação (ou geração de calor) ainda é assunto bastante discutido e não totalmente claro. Em relação ao processo MZCR todos esses assuntos são ainda menos claros, pois trabalhos com as perspectivas de modelagem assim estão focados principalmente em leitos fluidizados, como já discutido nos Capítulos 2 e 3, principalmente pelo fato desse processo ser relativamente recente. No entanto, mesmo estando especificamente focado no MZCR, a metodologia utilizada sugere que a maioria dos resultados possam ser comparados à de outros processos mais tradicionais.

Capítulo 5 – Simulações

Neste capítulo estão apresentados os resultados obtidos segundo as formulações e observações feitas no capítulo anterior, começando com a verificação da consistência do modelo implementado no ambiente de simulação e seguindo com as análises dos diversos fatores que podem influenciar as taxas de transferência de calor da partícula para o gás.

5.1– Verificação do modelo

A verificação do modelo descrito consiste no estudo de independência de malha e comparação dos resultados obtidos para determinadas configurações com dados contidos na literatura. Assim, a seguir estão apresentados resultados para diversas malhas para o modelo inicial, seguido dos resultados para os modelos de turbulência. Por fim, é mostrada a consistência do modelo implementado, utilizando para esse fim dados publicados na literatura.

Independência de malha

As primeiras simulações foram realizadas utilizando o conceito apresentado na Seção 2.6, que considera uma partícula isolada, sólida, gerando calor, fixa e suspensa no escoamento de gás nas condições do caso base apresentado na Tabela 4.1. A região de maior interesse é a região próxima da partícula e, portanto, foi utilizada uma malha mais refinada nessa região, a fim de obter mais detalhes sobre os fenômenos que ocorrem ali. A malha é gradativamente mais esparsa, à medida que se afasta da partícula, evitando um excessivo custo computacional. A geometria e uma malha representativa podem ser vistas na Figura 5.1.

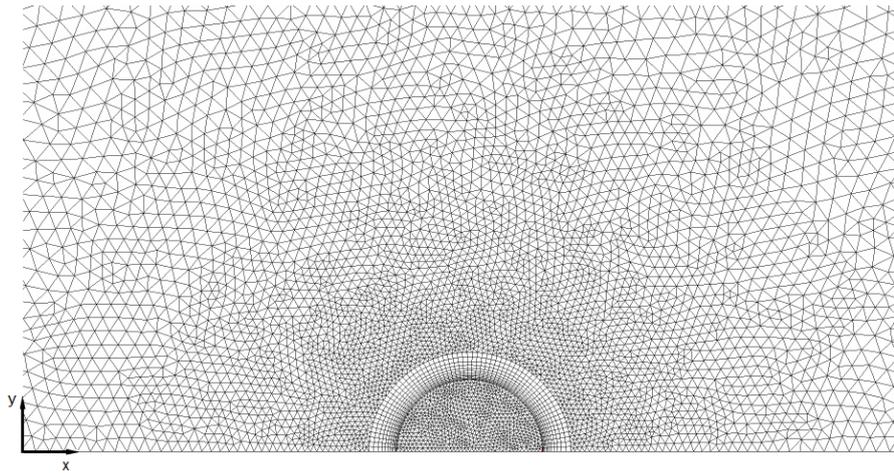


Figura 5.1 – Geometria e exemplo de malha iniciais próximas à partícula (16088 elementos).

Um estudo de independência de malha foi realizado, a fim de garantir que a malha utilizada fosse suficientemente refinada para fornecer resultados coerentes e confiáveis, sem aumentar expressivamente o tempo computacional. As malhas utilizadas nesse estudo possuem quantidades de elementos que variam de 8630 a 60156. Todas as malhas foram geradas com elementos de fundo (maior elemento) com tamanho da face máximo de 5×10^{-5} m e fator de expansão dos elementos de 1,03. Para cada malha, no entanto, foi considerado tamanho mínimo de elementos diferentes no interior da partícula e, conseqüentemente, no domínio como um todo, uma vez que a expansão foi feita a partir da partícula; ou seja, uma vez definido o tamanho dos elementos na partícula, o elementos do restante do domínio foram expandidos a partir desse ponto. Assim, todas as malhas apresentaram um maior refino próximo à partícula se tornando menos refinada quanto mais distante da partícula até o tamanho máximo definido como elemento de fundo. Uma camada de prisma foi gerada sobre a superfície da partícula a fim de capturar com maior precisão os fenômenos que ocorrem na camada limite, pois é nessa região que se encontram as maiores dificuldades de solução das equações de conservação bem como na aplicação dos modelos de turbulência. As características de cada malha utilizada estão apresentadas na Tabela 5.1 e a Figura 5.2 mostra, de forma geral, o resultado das simulações para o modelo laminar, localizando as linhas que foram utilizadas como referências para o estudo de independência de malha.

As Linha 1 da Figura 5.2 foi posicionada na direção perpendicular ao escoamento e no centro da partícula buscando entender o quanto a presença da partícula pode influenciar o escoamento do gás, ou seja, determinar a que distancia o escoamento ainda sofre influência da partícula. Além disso, tanto a Linha 1 quanto a Linha 2 estão

posicionadas em regiões do escoamento que parecem ser mais afetadas pela presença da partícula. A Linha 2 não está posicionada no centro da partícula pois a região a esteira que se forma imediatamente após a partícula será analisada separadamente, pois é a região de maior complexidade do escoamento em torno da partícula

Tabela 5.1 – Características das malhas utilizadas.

Número de Elementos	Tamanho do elemento na partícula	Tamanho da primeira camada de prisma	Número de camada de prismas	Fator de crescimento da camada de prismas
8630	$1,5 \times 10^{-5}$	$1,0 \times 10^{-6}$	12	1,2
10096	$1,0 \times 10^{-5}$	$1,0 \times 10^{-6}$	12	1,2
16088	$5,0 \times 10^{-6}$	$5,0 \times 10^{-7}$	15	1,2
27576	$2,5 \times 10^{-6}$	$5,0 \times 10^{-7}$	15	1,2
60156	$1,0 \times 10^{-6}$	$5,0 \times 10^{-7}$	15	1,05

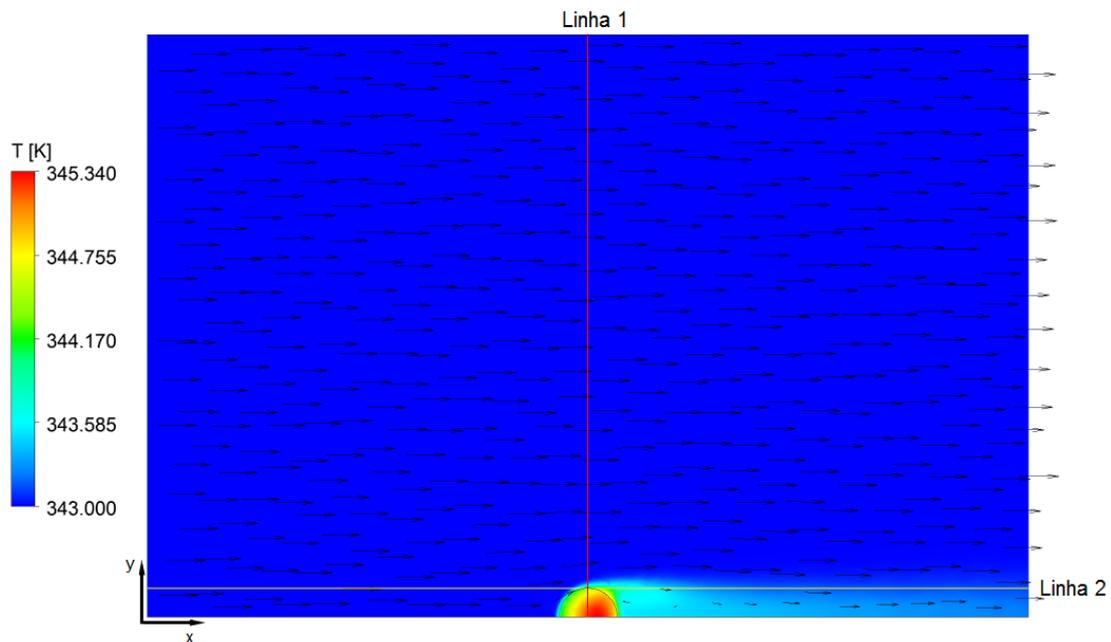


Figura 5.2 – Contorno de temperatura e vetores de velocidade para partícula isolada. Modelo laminar

Para o estudo de independência de malha, foram avaliados os dados de temperatura e velocidade nas linhas apresentadas na Figura 5.2 e de temperatura e o número de Nusselt (Nu) local na superfície da partícula para diversas malhas. Na Figura 5.3 pode-se observar a variação da temperatura ao longo das linhas utilizadas no estudo de malha. Na Figura 5.5 pode-se observar a variação da temperatura e Nu ao longo da

superfície da partícula e na Figura 5.6 a variação de velocidade do escoamento nas linhas utilizadas. Nessas figuras, a legenda fornece o número de elementos usados em cada malha e como pode ser visto, para todas as malhas, os resultados são muito parecidos, tanto na superfície da partícula quanto ao longo das linhas 1 e 2.

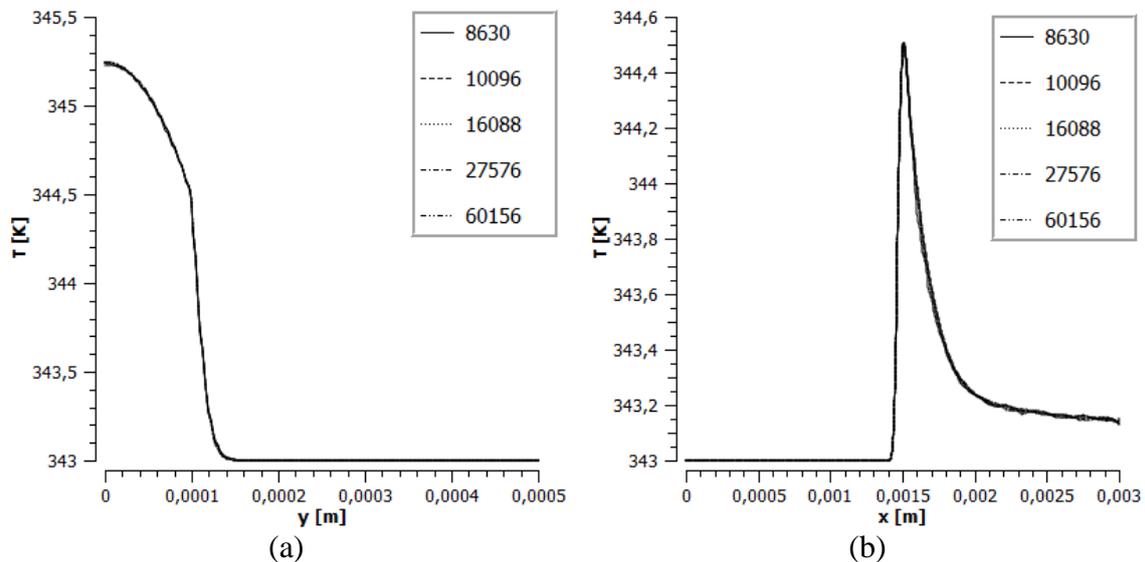


Figura 5.3 – Estudo de independência de malha para a temperatura utilizando o modelo laminar: (a) Linha 1; (b) Linha 2.

Conforme visto na Figura 5.3a o máximo de temperatura está no centro da partícula, ou seja, no ponto mais distante do escoamento. É possível notar ainda que a temperatura do escoamento é alterada apenas bem próximo à partícula, e que a uma distância da superfície, aproximadamente, igual a metade do raio da partícula a temperatura do escoamento é a mesma da corrente livre. A Linha 1 foi posicionada em $0 < Y < 0,003$ m, mas optou-se por mostrar os perfis apenas para $0 < Y < 0,0005$ m, visto que para valores de $Y > 0,0005$ o efeitos da partícula sobre o escoamento são nulos, como pode ser visto na Figura 5.3a. Para a Linha 2 (Figura 5.3b) a temperatura é alterada praticamente só após o contato com a superfície e o gás demora muito mais a ser resfriado após o encontro com a partícula, ou seja a esteira formada após a partícula influencia o escoamento a distâncias muito maiores. No entanto é possível notar que, embora a esteira formada perdure, a temperatura do gás cai rapidamente a valores não muito maiores que da corrente livre.

Foram analisados também os resultados para os perfis de temperatura e o Nu na superfície da partícula. Para isso, os resultados estão apresentados com base nas coordenadas apresentadas na Figura 5.4 que mostra as configurações geométricas de

todos os casos estudados, incluindo o eixo de rotação que foi utilizado nos casos que consideram esse efeito e que estão discutidos mais adiante.

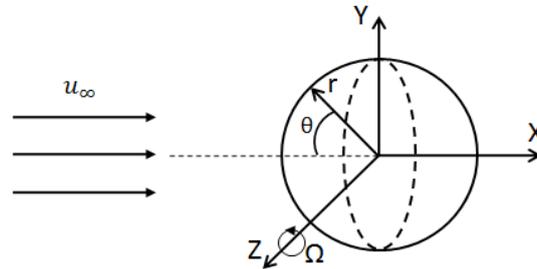


Figura 5.4 – Esquema da geometria e referências para todos os casos.

A Figura 5.5 mostra os perfis de temperatura e o Nu na superfície da partícula ao longo da coordenada θ como apresentado na Figura 5.4.

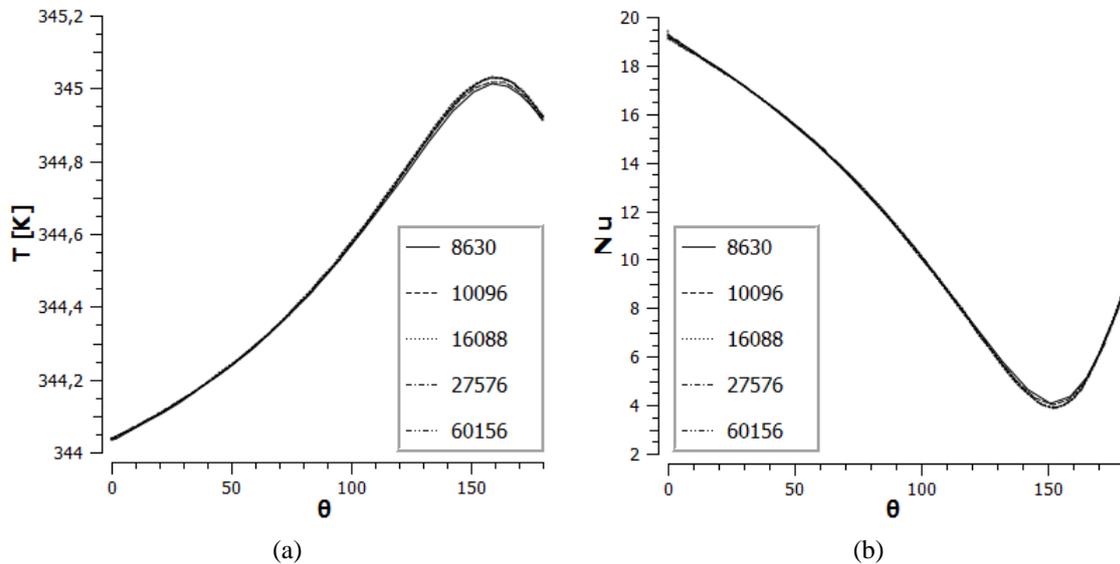


Figura 5.5 – Independência de malha para o modelo laminar: (a) temperatura e (b) Nu na superfície da partícula.

Na Figura 5.5 é possível perceber, mais claramente o efeito da região de recirculação formada após a partícula. Nota-se que a menor temperatura na superfície da partícula é no ponto de estagnação, ou seja, no primeiro ponto onde o escoamento encontra a superfície da partícula. Em seguida o fluido é continuamente desacelerado pela superfície da partícula até o ponto de mínimo no valor de Nu (Figura 5.5b), e é nesse ponto em que o fluido apresenta a menor velocidade, e conseqüentemente a superfície da partícula aquece. O Nu na superfície da partícula aumenta devido a formação do vórtice após a partícula que acelera o fluido próximo à superfície.

Na Figura 5.6 é possível ver claramente a condição de não escorregamento na superfície de partícula. Para Linha 1, nota-se que a velocidade aumenta (a partir de zero na superfície da partícula) rapidamente até um máximo e em seguida cai para valores próximos àqueles da corrente livre. No caso da Linha 2, o escoamento é desacelerado na superfície da partícula e precisa de uma distância muito maior da partícula para retornar às condições normais do escoamento, isso devido a formação da esteira que se estende após a partícula. No entanto, da mesma forma que acontece para a temperatura, os valores de velocidade não são muito diferentes antes e após a partícula, especialmente após a região de recirculação.

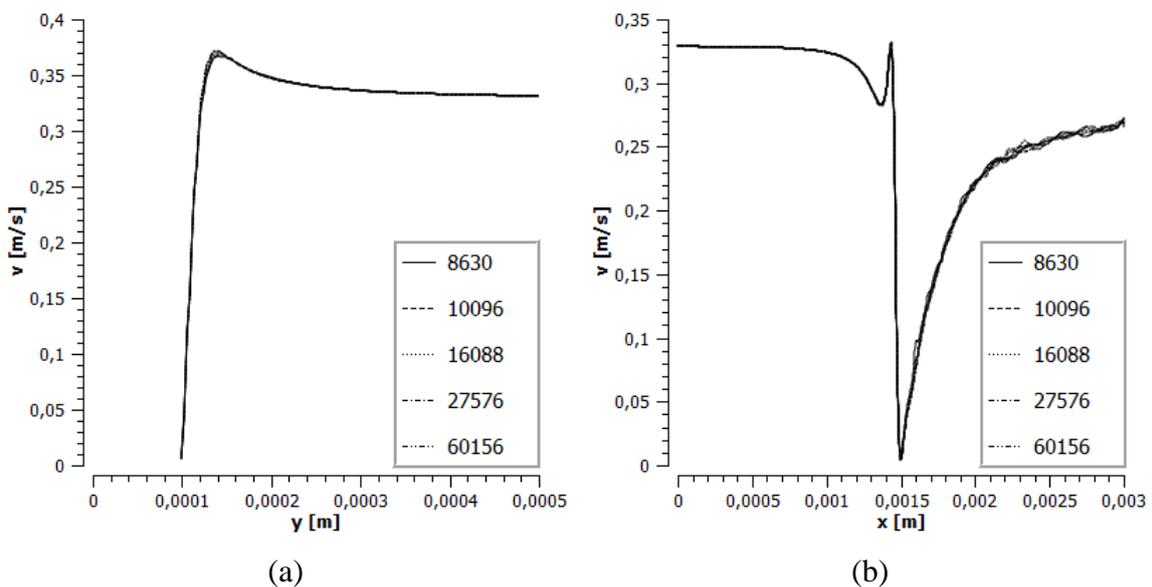


Figura 5.6 – Estudo de independência de malha para o escoamento utilizando o modelo laminar: (a) Linha 1; (b) Linha 2.

É importante notar, pelos dados apresentados na Figura 5.3 e na Figura 5.6, que a distância da fronteira do domínio na direção radial (Y) e a condição de contorno empregada nessa fronteira (escorregamento livre) foram suficientes para não interferir nos resultados da região próxima à partícula, como desejado. ERIKSSON e MCKENNA (2004), por exemplo, utilizaram fronteiras a uma distância de dez vezes o diâmetro da partícula. No entanto, os resultados apresentados no presente trabalho, mostraram que a uma distância da partícula de aproximadamente cinco vezes o seu diâmetro, os efeitos da presença da partícula não são mais sentidos na direção radial.

Observa-se que, para essa configuração, uma malha de aproximadamente 10.000 elementos foi suficiente para que se atingisse a independência nos resultados em relação

à malha. Além disso as malhas geradas apresentaram, de forma geral, boa qualidade. Isso pode ser observado na Tabela 5.2 que apresenta os aspectos das malha que caracterizam a qualidade da malha.

Tabela 5.2 – Aspectos de qualidade da malha.

Número de Elementos	Qualidade de elemento	Razão de aspecto	Distorção	Ortogonalidade
8630	0,9468	1,3561	0,0503	0,9698
10096	0,9489	1,2385	0,04675	0,9704
16088	0,9470	1,3397	0,0464	0,9720
27576	0,9567	1,2437	0,0406	0,972
60156	0,9539	1,2450	0,0538	0,9672

A qualidade dos elementos da malha é dado pela razão entre o volume (3D) ou área (2D) de um elemento pelo comprimento de suas arestas. Logo para elementos quadrados ou cúbicos a qualidade de elemento é 1. A razão de aspecto defini o quão próximo de um figura equilátero é a forma de um elemento. Logo para elementos equiláteros a razão de aspecto é 1. A distorção de um elemento também fornece uma medida a respeito da forma do elemento, mas em termos dos ângulos internos. Para um elemento perto do ideal (ou seja, elementos com faces iguais) a distorção é próxima de 0, sendo que distorções abaixo de 0,4 são consideradas para malhas de boa qualidade e valores abaixo de 0,25 são considerados excelentes. A ortogonalidade diz respeito à posição dos pontos centrais do elementos e a face que os separam. Nesse caso, quando os pontos centrais dos elementos estão alinhados à face que os separam, os elementos apresentam ortogonalidade próxima de 1, caracterizando uma boa malha (ANSYS, 2010).

Embora os valores apresentados na Tabela 5.2 mostrem boa qualidade da malha, esses são valores médios entre todos os elementos da malha, o que significa que a malha precisa ser analisada com um pouco mais de cautela. Por exemplo, a razão de aspecto apresentou valores muito mais próximos de um para a maioria dos elementos, e apenas alguns poucos elementos apresentaram valores bem maiores que um. Nesse caso, uma análise rápida mostra que os elementos com grandes razões de aspectos são os elementos da camada de prisma posicionados na superfície da partícula, pois a primeira

camada é sempre muito pequena, o que não causa grande preocupação em termos de qualidade da malha. O mesmo foi observado por exemplo para a distorção. Por fim, os resultados obtidos, aparentemente, também se mostraram consistentes com a implementação proposta. Dessa forma, pode-se considerar que o modelo inicial foi implementado adequadamente para a realização das primeiras simulações.

Modelos de Turbulência

Foram analisados os modelos de turbulência κ - ϵ , κ - ω e SST. Como parâmetro de comparação foram utilizados os dados de comprimento de esteira compilados por CLIFT *et al.* (1978), apresentados na Figura 5.7

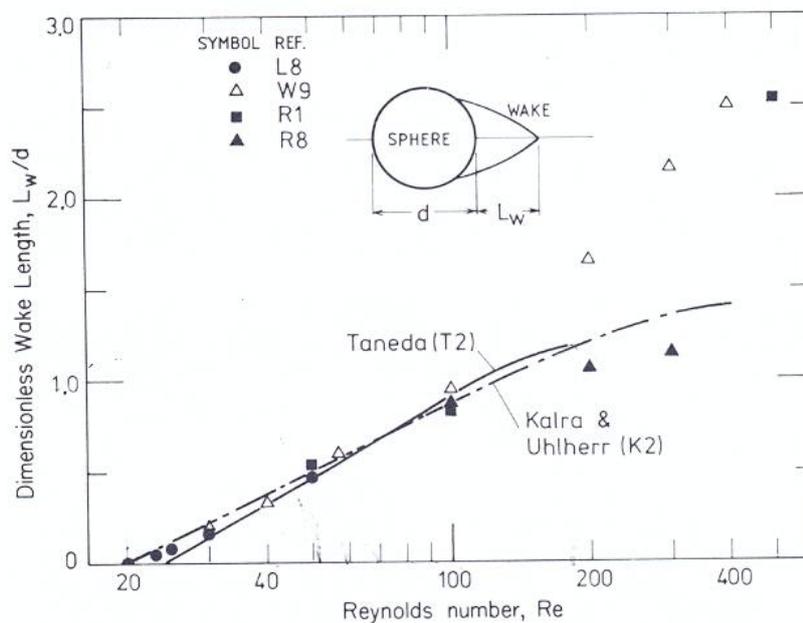


Figura 5.7 – Comprimento adimensional de esteira da esfera (retirado de CLIFT *et al.*, 1978).

Para o caso base apresentado na Tabela 4.1, observa-se uma velocidade terminal de 0,3287 m/s e número de Reynolds de partícula igual a 179 para a partícula de 200 μm . Dessa forma, de acordo com os dados da Figura 5.7, espera-se uma esteira de aproximadamente 240 μm para essa partícula. A Figura 5.8 mostra os resultados para as simulações com os três modelos de turbulência em relação ao comprimento de esteira.

Observa-se a formação de uma região de recirculação logo após a partícula que favorece o aparecimento dos perfis de temperatura e Nu já mostrados anteriormente no estudo de malha. Como mostrado na Figura 5.10b, por exemplo, há o aparecimento de um mínimo no valor de Nu na superfície da partícula, que se encontra justamente no

ponto onde começa a zona de recirculação mostrada na Figura 5.8, chamado ponto de separação. Desse ponto em diante o fluido escoava sobre a partícula em sentido contrário, devido à recirculação, aumentando novamente o coeficiente de transferência de calor. Após a formação da região de recirculação o escoamento tende a retornar às condições da corrente livre, como mostrado por exemplo na Figura 5.9 e Figura 5.11.

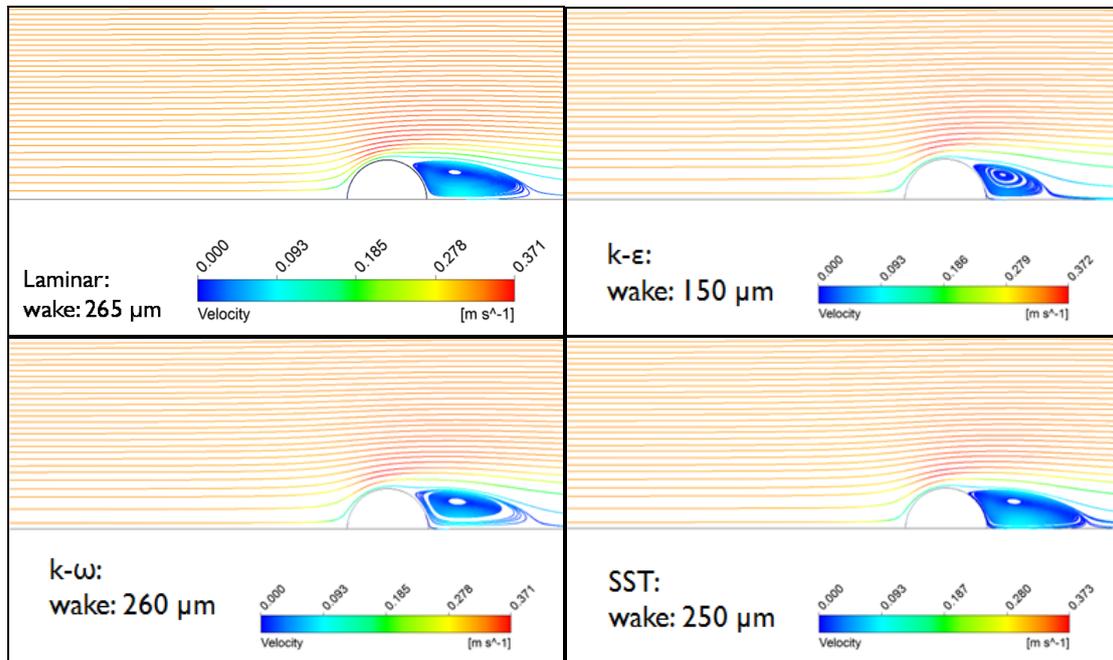


Figura 5.8 – Comprimento de esteira da esfera simulada.

De acordo com os resultados apresentados na Figura 5.8, o modelo SST foi o que permitiu a obtenção dos melhores resultados em comparação com os dados de CLIFT *et al.* (1978), sendo dessa forma o modelo utilizado no restante das simulações. Esse resultado já poderia ser esperado, uma vez que o modelo SST, é mais eficiente em simulações de escoamento próximo e afastado de paredes.

Pelo fato da escolha recair sobre o SST, foi realizada uma nova verificação da malha utilizada; ou seja, foi realizado um novo teste de independência de malhas. Utilizando as malhas do teste anterior, os resultados obtidos foram essencialmente os mesmos, como pode ser visto nas figuras abaixo, nas quais estão presentes os valores de temperatura (Figura 5.9) e velocidade (Figura 5.11) nas Linhas 1 e 2 da Figura 5.2, além da comparação do número de Nusselt e temperatura na superfície da partícula (Figura 5.10) entre as diferentes malhas testadas.

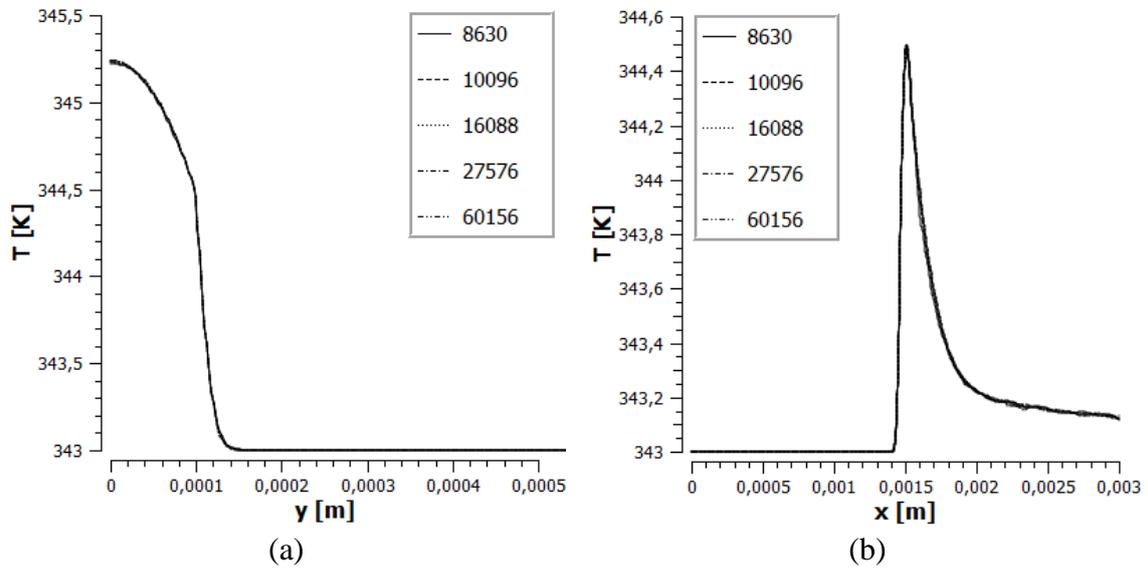


Figura 5.9 – Estudo de independência de malha para a temperatura utilizando o modelo SST: (a) Linha 1 e (b) Linha 2 mostradas na Figura 5.2.

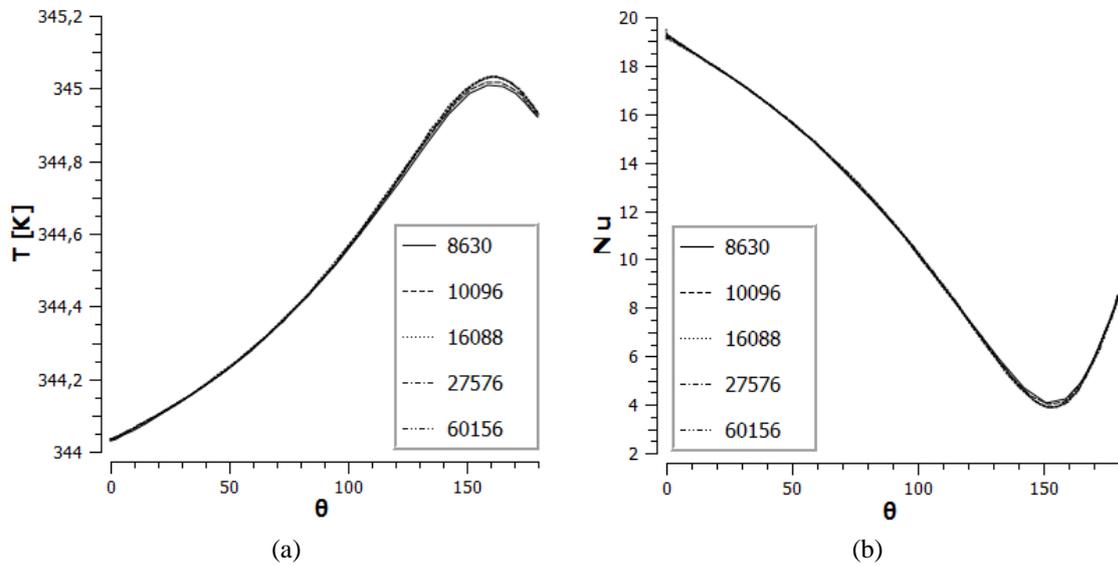


Figura 5.10 – Estudo de independência de malha para modelo SST: (a) temperatura e (b) Nu na superfície da partícula.

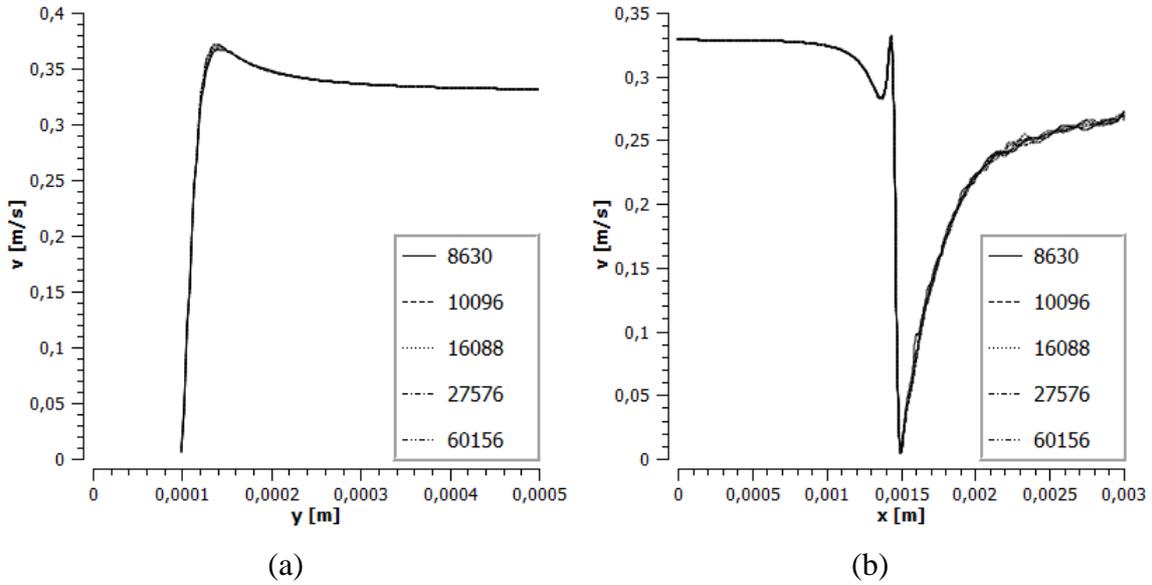


Figura 5.11 – Estudo de independência de malha para o escoamento utilizando o modelo SST: (a) Linha 1 e (b) Linha 2 mostradas na Figura 5.2

Como pode ser visto nas figuras acima, a independência de malha também foi alcançada para o modelo de turbulência proposto. Além disso, a principal diferença entre utilizar ou não um modelo de turbulência para as malhas estudadas foi a captura correta da região de recirculação formada após a partícula.

Ainda a respeito da malha, um parâmetro bastante utilizado para se determinar a qualidade da malha, em especial no tratamento do escoamento próximo à parede, é o y^+ , uma distância adimensional a partir da parede calculado de acordo com a Equação 5.1.

$$y^+ = \frac{v_\tau y}{\nu} \quad 5.1$$

onde y é a distância à parede, ν é a viscosidade cinemática e v_τ é a velocidade de atrito definida em função da tensão cisalhante na parede, τ_s , como:

$$v_\tau = \sqrt{\frac{|\tau_s|}{\rho}}; \quad \tau_s = \mu \left(\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial y} \right) \Big|_{y=0} \quad 5.2$$

Valores apropriados para y^+ para modelos de turbulência que utilizam função de parede, como o κ - ϵ , são da faixa de $y^+ \leq 30$. Já para os modelos do tipo κ - ω e SST

recomenda-se valores na faixa de $y^+ \leq 1$ (REZENDE, 2009; SALIM e CHEAH, 2009). Nota-se pela Figura 5.12 um y^+ menor que 0,2 em todo o domínio para a malha com 16088 elementos, por exemplo, garantindo um bom tratamento do escoamento próximo à superfície da partícula.

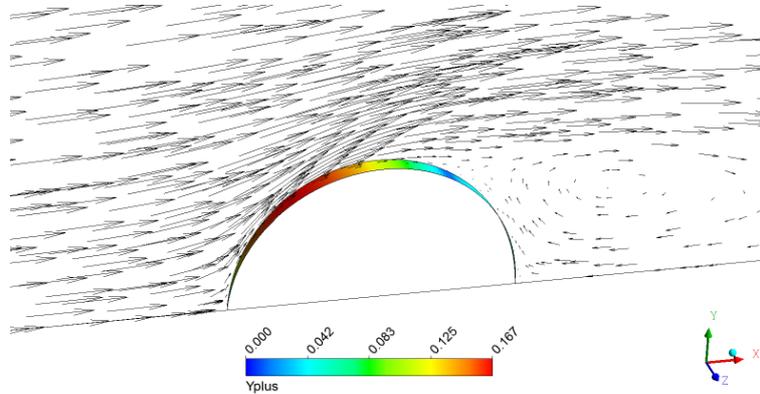


Figura 5.12 – y^+ na superfície da partícula.

Verificação

A fim de verificar a consistência do código utilizado, os dados de simulação foram comparados com aqueles apresentados no trabalho de ABRAMZON (1986). O autor simulou a troca de calor entre uma esfera com geração de calor e o fluido escoando ao seu redor a baixo Reynolds ($10 < Re < 100$) e confirmou que, para uma taxa de geração interna de calor uniforme, o Nu médio da esfera varia entre o valor calculado quando se considera o fluxo de calor na superfície constante e o valor calculado quando se considera a temperatura na superfície constante. Além disso, mostrou que o Nu é pouco influenciado pela relação de condutividades térmicas do fluido e esfera, sugerindo maior dependência em relação às condições de escoamento. O autor ainda mostrou que o comportamento do Nu está fortemente associado ao comportamento da esteira formada após a esfera, apontando a dificuldade de uma análise mais rigorosa devido à complexidade das interações existentes entre as taxas de transferência de calor interna e externa à esfera. ABRAMZON (1986) definiu uma temperatura adimensional conforme as Equações 5.3 e 5.4:

$$T^* = \frac{(T - T_b)}{\Delta T^*} \quad 5.3$$

$$\Delta T^* = \frac{\dot{Q}_{vol} R^2}{3k_{e,g}} \quad 5.4$$

A comparação entre os resultados de ABRAMZON (1986) e os resultados utilizando CFD estão apresentados na Figura 5.13 para um escoamento com $Re = 100$, $Pr=3$ e condutividades térmicas do fluido e sólido iguais.

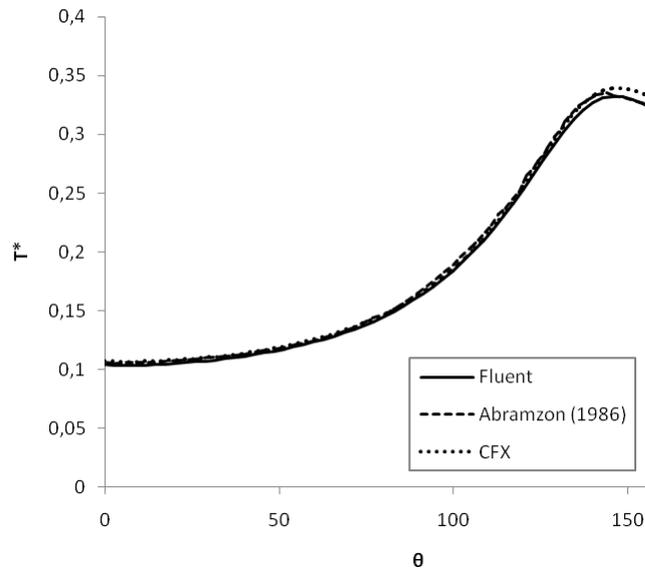


Figura 5.13 – Verificação da implementação CFD.

Nota-se que os resultados das simulações em ambiente CFD estão em perfeito acordo com a modelagem e simulação tradicional apresentada por ABRAMZON (1986), conferindo consistência e maior segurança nas análises a serem apresentadas adiante neste trabalho.

Condição de Simetria

Foi avaliada a possibilidade da utilização de simulações em 2D e/ou a necessidade da utilização de simulações 3D para os casos mais simples. Todas as simulações anteriores foram realizadas em 2D, definindo um eixo de simetria no meio da partícula e ao longo da direção axial, conforme mostra a Figura 4.2.

De acordo com CLIFT *et al.* (1978) para valores do número de Reynolds entre 130 e 400 começa-se a observar a formação de uma esteira instável atrás da esfera, com oscilações na ponta dessa esteira, em um ponto mais afastado da superfície da partícula. Esse resultado então deveria ser esperado para a simulação em questão, visto que para

uma partícula de 200 μm e com propriedades descritas na Tabela 4.1, tem-se uma velocidade terminal de 0,3287 m/s (utilizada na simulação) e Reynolds de 179. Para efeito de comparação foi simulado o mesmo caso, porém utilizando uma configuração de geometria 3D, conforme mostra a Figura 5.14.

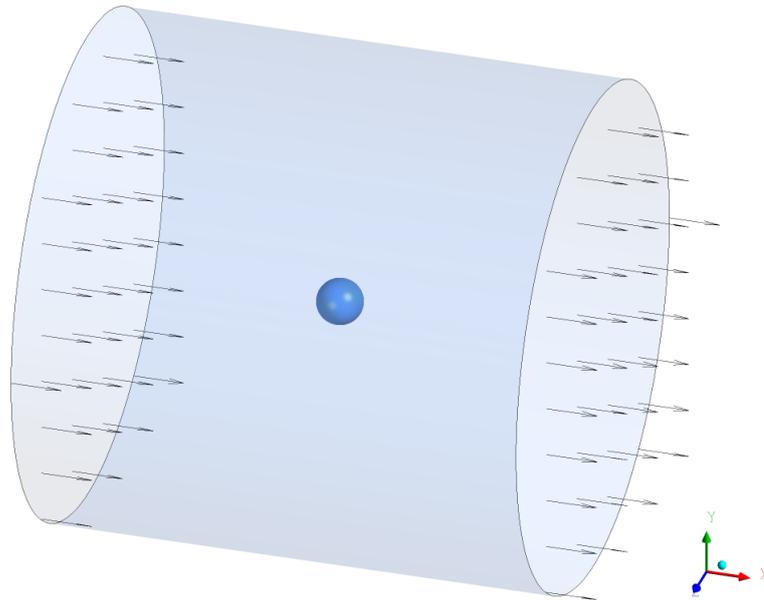


Figura 5.14 – Configuração da geometria usada para a simulação 3D.

Como já mencionado, espera-se que nas proximidades da partícula a simetria do problema seja mantida. Como pode ser observado na Figura 5.15, para as condições especificadas essa simetria realmente se mantém.

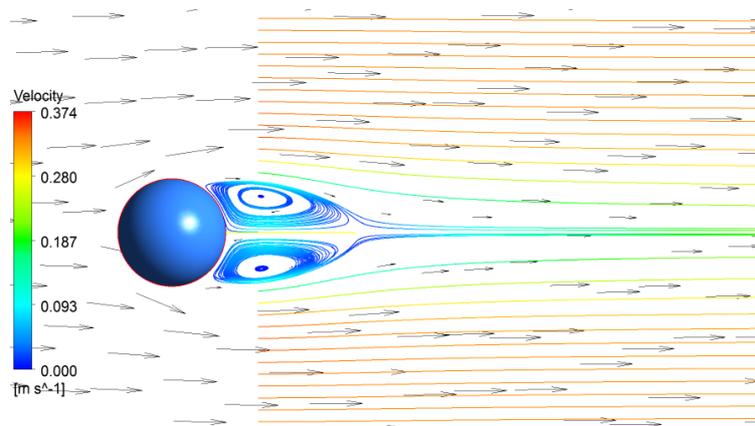


Figura 5.15 – *Streamlines* no plano X-Y para a simulação 3D.

Observa-se que a região de recirculação logo após a partícula, que favorece o aparecimento dos perfis de temperatura e Nu já mostrados anteriormente no estudo de

malha, possui características de simetria. Além disso, de acordo com os resultados apresentados por CLIFT *et al.* (1978), a esteira formada atrás da partícula deve ser da ordem de 240 μm de comprimento, sendo esse exatamente o valor encontrado na simulação 3D, e após isso o escoamento começa a retornar às condições de corrente livre. Quanto ao que acontece mais próximo à partícula, como na superfície por exemplo, a Figura 5.16 mostra que os resultados são muito próximos nos dois casos estudados.

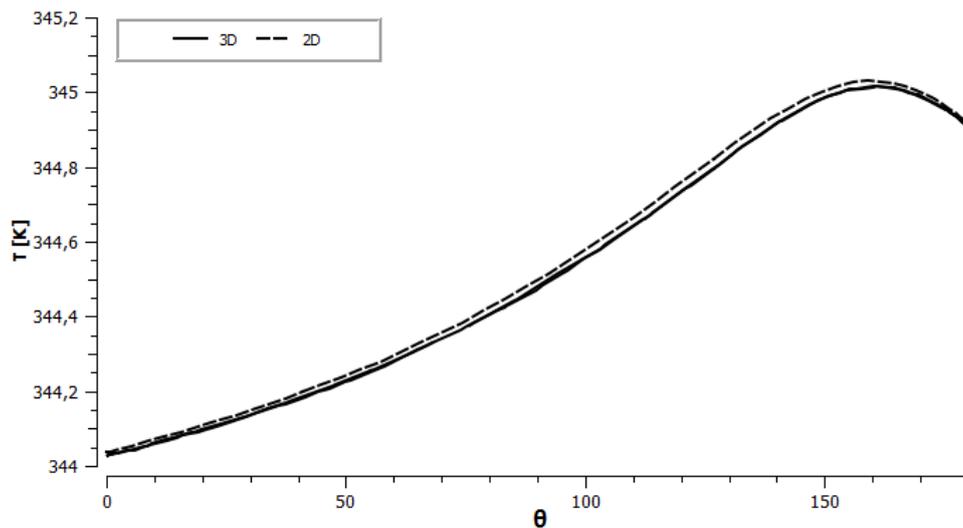


Figura 5.16 – Perfil de temperaturas na superfície da partícula para simulação 2D e 3D.

Para a simulação 3D, o perfil de temperatura mostrado na Figura 5.16 foi obtido para a circunferência da partícula projetada sobre o plano (x,y), ou seja, a curva na Figura 5.16 referente à simulação 3D descreve a temperatura na parte superior e inferior da partícula. Logo, é possível perceber que o mesmo perfil de temperatura é encontrado na parte superior e inferior da partícula, confirmando a simetria do escoamento, principalmente nas regiões próximas à superfície da partícula.

Considerando os resultados acima, pode-se dizer que o problema apresenta simetria para as condições simuladas. Embora haja pequenas diferenças entre os resultados para a simulação 2D e 3D, nota-se que é possível obter resultados muito bons utilizando a configuração 2D, em especial quando os interesses estão voltados para a partícula e suas proximidades. Outro fato relevante é que, com a simplificação do domínio, o esforço computacional, e conseqüentemente, o tempo de simulação caem significativamente, passando de aproximadamente 24 para 2 ou 3 horas de simulação,

uma redução de aproximadamente 10 vezes no tempo de simulação. Dessa forma, quando possível é aconselhável tal simplificação.

5.1.1– Comentários de Fechamento

O modelo sugerido foi amplamente avaliado em termos de qualidade da solução obtida da sua utilização. Um primeiro estudo de malha serviu como base para implementação do modelo e posterior análise dos modelos de turbulência. As malhas estudadas mostram boa qualidade quando avaliadas por diversas métricas e os modelos de turbulências foram avaliados baseando-se em resultados experimentais, simulados e consolidados da literatura.

Por fim, as características do escoamento sobre as partículas mostraram que a consideração de simetria para o problema é uma boa alternativa para reduzir os tempos de simulação sem comprometimento significativo nos resultados, definindo-se a estratégia de análise dos diversos casos.

5.2– Efeito do gás de transporte

Nesta seção estão discutidas as influências que alterações nas condições do gás podem exercer sobre a troca térmica entre a partícula e o gás. Variações nas condições e propriedades do gás de transporte influenciam diretamente no coeficiente de transferência de calor da partícula para o gás, como por exemplo, a velocidade do escoamento e alterações nas propriedades de transporte de calor, como o calor específico e a condutividade térmica. Saber como essas propriedades podem interferir na transferência de calor ajuda na decisão de como configurar os próximos casos a serem analisados. Nessa análise, todas as simulações aqui contidas foram realizadas com a geometria 2D.

O efeito da pressão do gás sobre a taxa de transferência de calor da partícula para o gás foi avaliado simplificando a análise em termos da variação de densidade do gás. Foram utilizados valores de densidade entre 10 e 50 kg/m³ que equivalem a

pressões entre 10 e 50 bar, como discutido na Seção 4.3. Utilizando nessa análise uma partícula de diâmetro 200 μm , para cada novo valor de densidade foi corrigida a velocidade terminal da partícula, conforme mostra a Tabela 5.3.

Tabela 5.3 – Velocidade terminal da partícula para diversas densidades do gás.

Densidade do gás (kg/m^3)	Velocidade terminal da partícula (m/s)
10	0,5025
20	0,3875
30	0,3287
40	0,2908
50	0,2636

A Figura 5.17 mostra o Nu local na superfície da partícula, na qual pode ser observada a influência da variação de densidade sobre a taxa de transferência de calor entre a partícula e o gás. É possível notar que, à medida que a densidade aumenta, a diferença entre os Nu é menor, especialmente para pressões acima de 30 kg/m^3 , tornando as trocas térmicas mais similares para os maiores valores de densidade. Essa observação pode ficar mais clara quando se observam os perfis de temperatura na superfície da partícula, como mostrado na Figura 5.18.

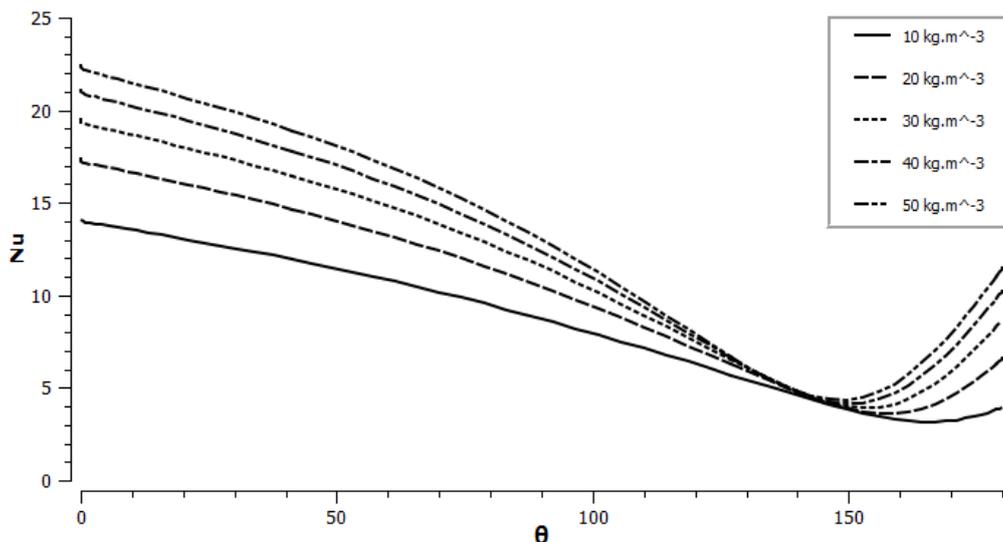


Figura 5.17 – Efeito da densidade do gás. Nu na superfície da partícula.

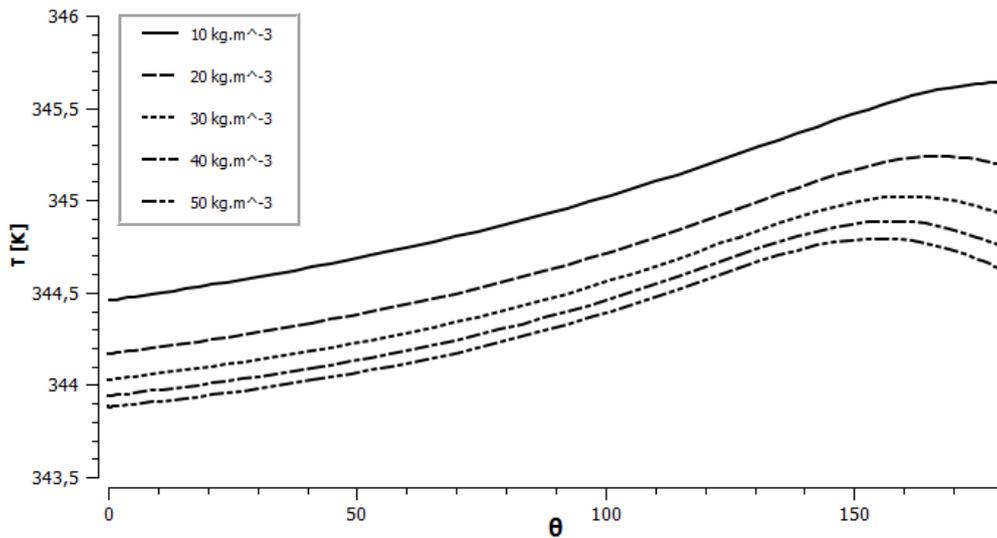
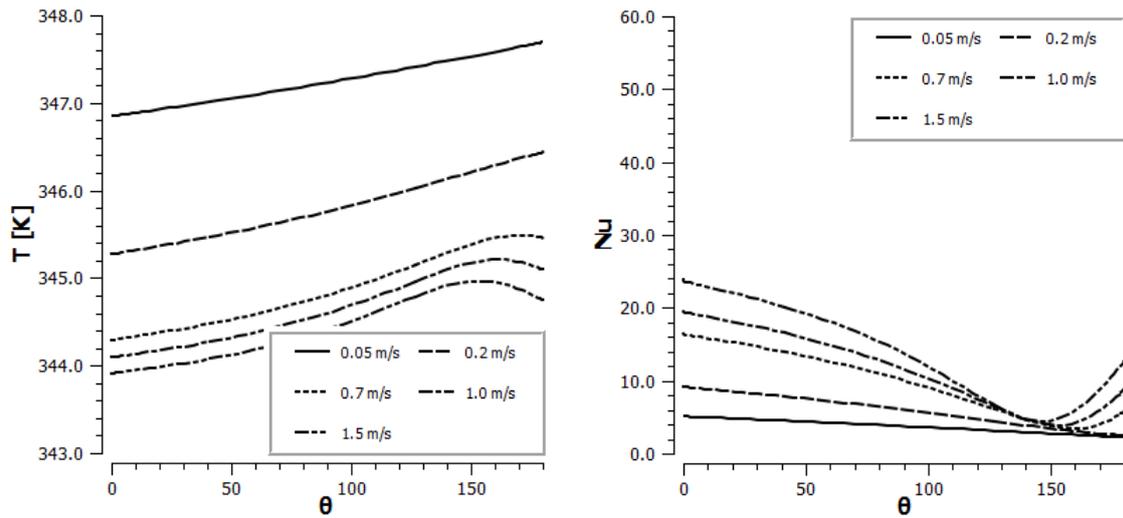


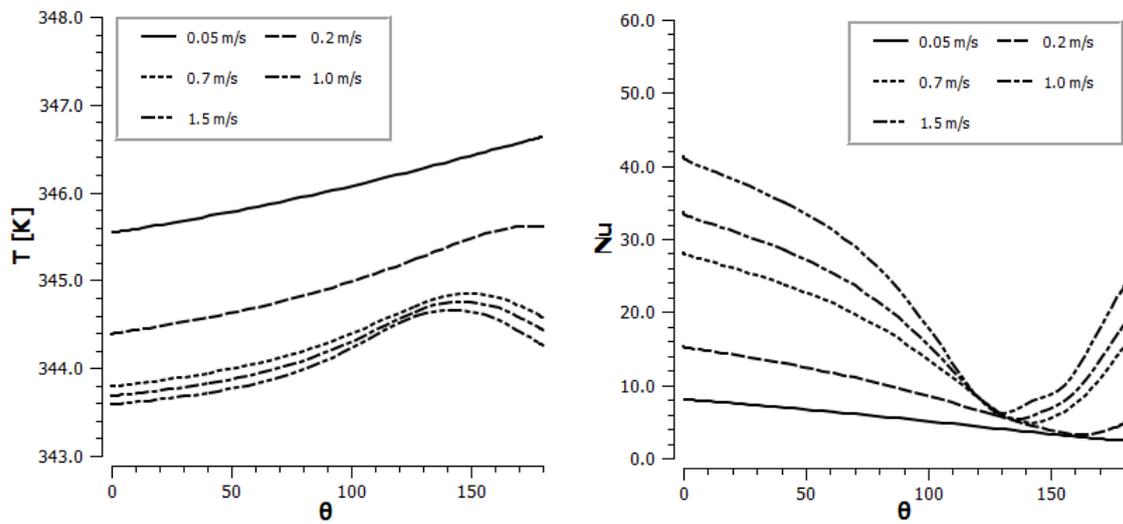
Figura 5.18 – Efeito da densidade do gás. Perfil de temperatura na superfície da partícula.

Dessa forma, nota-se que para densidades acima de 30 kg/m^3 os efeitos passam a ser menos significativos. Nesse caso, considerando a massa molar do etileno, a pressão estaria em torno de 30 bar. Assim, pressões acima desses valores não parecem trazer benefícios muito significativos para a transferência de calor na partícula; em contrapartida, poderia contribuir com o aumento dos riscos de operação, devido às pressões elevadas e aumento da concentração de monômero na partícula favorecendo o aumento da taxa de reação e consequentemente a geração de calor na partícula. Por outro lado, pressões muito baixas tornam o controle térmico mais difícil, como já conhecido na tecnologia de polimerização à gás, possibilitando dessa forma trabalhar com maiores taxas de reação em sistemas com pressões relativamente elevadas.

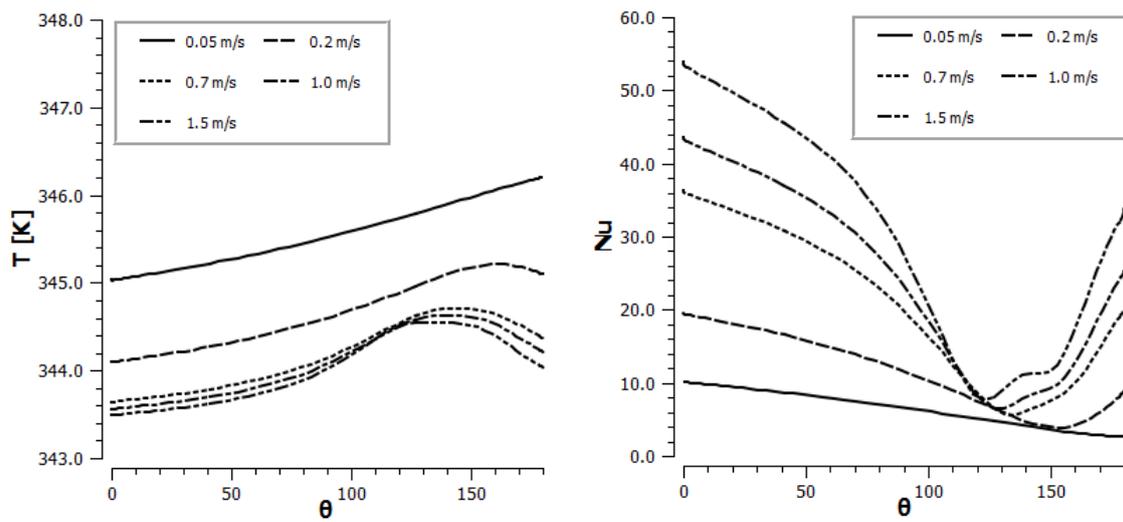
Para avaliar o efeito da velocidade do gás sobre a taxa de transferência de calor da partícula, considerou-se novamente uma partícula com diâmetro de $200 \mu\text{m}$ e as seguintes velocidades: 0,05; 0,2; 0,7; 1,0; e 1,5 m/s. Variou-se também a densidade do gás. Assim para cada velocidade citada acima foi investigado também o efeito da densidade para os mesmo valores da primeira coluna da Tabela 5.3. Como visto no caso anterior, parece mais fácil perceber os efeitos na transferência de calor entre partícula e gás olhando para os perfis de temperatura na superfície de troca. Dessa forma, a Figura 5.19 mostra os perfis de temperatura e o Nu na superfície da partícula para as densidades de 10, 30 e 50 kg/m^3 para as diversas velocidades relativas do gás.



(a)



(b)



(c)

Figura 5.19 – Efeito da velocidade do gás na transferência de calor da partícula isolada. Perfis de temperatura e Nu na superfície da partícula: (a) 10 kg/m³; (b) 30 kg/m³; (c) 50 kg/m³.

Nota-se que para valores acima de 0,7 m/s, a velocidade do gás passa a exercer menor influência sobre a taxa de transferência de calor da partícula, visto que os perfis de temperatura e Nu não são muito diferentes a partir desse valor. Foi possível notar mais uma vez que para densidades do gás acima de 30 kg/m³ as variações nos resultados também são pequenas, confirmando os resultados anteriores. Com isso, pode-se dizer para situações em que a velocidade relativa entre a partícula e o gás for maior que 0,7 m/s, a velocidade provavelmente não será uma variável muito importante para a troca de calor. O mesmo é observado para pressões acima de 30 bar, ou indiretamente, densidade de 30 kg/m³. De forma geral, o aumento da densidade e velocidade do gás facilitam a transferência de calor na partícula. Por outro lado, os efeitos não são tão expressivos, mostrando que a taxa de reação é o fator preponderante nos problemas relacionados ao controle térmico nos sistemas de polimerização em fase gasosa. Em termos de tamanho de partícula, para densidade do gás de 30 kg/m³, velocidade relativa de 0,7 m/s e todas as outras propriedades mantidas como as do caso base (Tabela 4.1), esse resultado equivale a uma partícula de aproximadamente 600 μm . Sendo assim, todos os outros resultados presentes neste trabalho foram obtidos para esse valor de densidade constante, exceto quando explicitamente dito em contrário, e tamanho máximo de partícula de 500 μm .

O efeito das mudanças de propriedade do gás com a temperatura na troca térmica, foi analisado utilizando as Equações 4.11 a 4.14 obtidas por meio do software VRTerm 1.6. A variação de propriedades sugere que a velocidade terminal da partícula também muda, e esta foi calculada seguindo o procedimento proposto por MASSARANI (2001) para partículas esféricas e descrito pelas Equações 4.8 a 4.10.

A consistência desse procedimento para alterações no campo de velocidade foi verificada adiante na discussão sobre os resultados para taxas de reação variáveis, sendo por hora admitido como uma boa alternativa para implementação de estudos com propriedades variáveis com a temperatura para o gás. Para efeito de comparação entre os casos com propriedades constantes e propriedades variáveis, definiu-se uma nova variável, $\Delta T_{sup_{1-2}}$, que é a diferença entre a temperatura na superfície da partícula utilizando propriedades variáveis e a temperatura na superfície da partícula utilizando propriedades constantes a 343 K. Foi considerada para esse caso uma partícula de diâmetro 50 μm , visto que é para partículas menores que a variação das propriedades

pode ser mais pronunciada, pois essas partículas apresentam um taxa de geração de calor maior devido ao pequeno volume. Assim, para uma partícula de 50 μm e com atividade de 50 $\text{kg}_{\text{pol}}/\text{g}_{\text{cat}}/\text{h}$, a taxa de geração de calor calculada com base na Equação 4.6 é de $3,2 \times 10^9 \text{ W}/\text{m}^3$. Na Figura 5.20 está apresentada essa diferença entre os casos com propriedades constantes e variáveis.

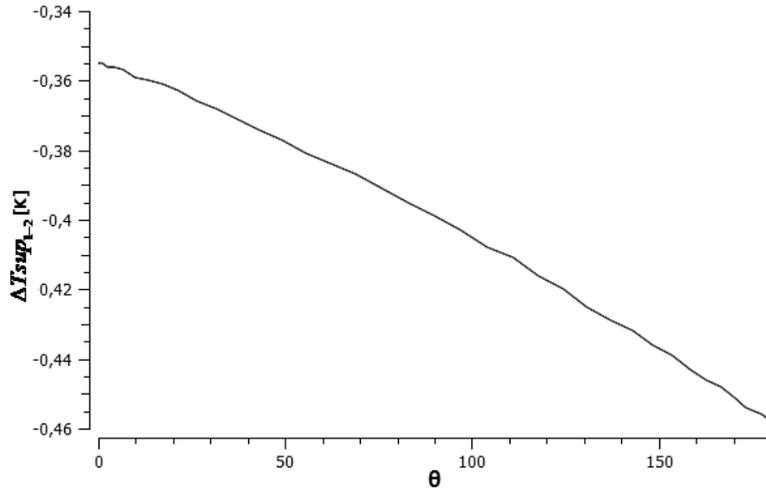


Figura 5.20 – Efeito da variação das propriedades do gás com a temperatura. Diferença entre propriedades variáveis e propriedades constantes.

A diferença entre os perfis de temperatura calculados com e sem variação das propriedades do gás é muito pequena e o efeito é mais significativo na região de formação da esteira caracterizada pela recirculação do gás e conseqüentemente há maior aumento da temperatura. O valor negativo de ΔT_{sup1-2} mostra que a temperatura da partícula é menor quando considerada a variação de propriedades. Além disso, é possível ver na Figura 5.21, que a variação da temperatura do gás não afeta o perfil de temperatura da partícula qualitativamente, mas apenas de forma quantitativa.

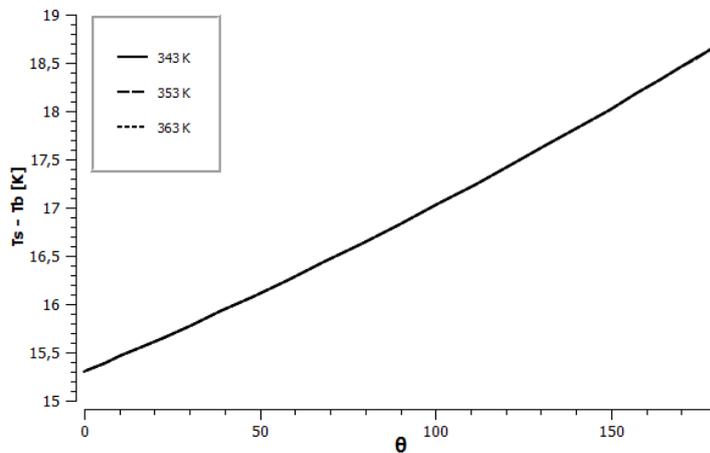


Figura 5.21 – Diferença de temperatura entre a superfície da partícula e o escoamento para diferentes temperaturas do gás.

Na Figura 5.21, estão apresentadas as curvas de diferença de temperatura entre a superfície da partícula (T_s) e a temperatura do gás (T_b) para diferentes valores de temperatura do gás. Nota-se que o aumento da temperatura do gás causa apenas o aumento da temperatura da partícula, mas não muda a diferença de temperatura entre a partícula e o gás, uma vez que o Nu, que depende essencialmente do escoamento e das propriedades do gás, e que não mudam de forma apreciável, se mantém essencialmente constante. É possível notar ainda que o efeito causado pela variação de propriedade do fluido, $\Delta T_{sup_{1-2}}$, é desprezível comparada a $T_s - T_b$, não passando de 2,5%.

Conforme mostram as Equações 4.11 e 4.14, a viscosidade aumenta com a temperatura, o que tende a diminuir a velocidade terminal e desfavorece a troca de calor; porém, a densidade também diminui se contrapondo à viscosidade no cálculo da velocidade terminal. Outro ponto interessante é que a alteração no valor da velocidade é realizada no contorno de entrada da geometria (Figura 4.2), requerendo um valor único para viscosidade e densidade do gás, que passou a ter valores locais, dependentes da temperatura. Para resolver essa situação, considerou-se o maior valor de viscosidade e o menor valor de densidade calculado em todo o domínio. Assim, obteve-se a velocidade terminal calculada para a maior temperatura do gás presente no domínio simulado e conseqüentemente, a menor taxa de transferência possível. Diante disso, fica claro que as variações das propriedades do gás exercem pouca influência na troca térmica, pois essas variações se mostraram muito pequenas e irrelevantes, sendo todas as simulações apresentadas adiante conduzidas com propriedades constantes e com os mesmos valores já apresentados na Tabela 4.1.

5.2.1– Comentários de Fechamento

As variações nas condições de operação do gás como, pressão e temperatura, se mostram muito mais relevantes na transferência de calor entre partícula e o meio que as propriedades físicas do gás. Densidades elevadas favorecem a troca de calor, mas oferecem maior risco de operação e podem aumentar as taxas de reação na partícula devido ao possível aumento da transferência de massa para a partícula aumentando a taxa de geração de calor. Por tanto, parece razoável uma pressão de equilíbrio. Para as análises apresentadas, pressões em torno de 30 bar se mostram um valor adequado para

a pressão, em conformidade as pressões utilizadas em outros trabalhos da literatura (FERNANDES e LONA, 2004a; b; WEI *et al.*, 2011; YAN *et al.*, 2012).

A análise da velocidade do gás mostrou que partículas maiores que aproximadamente 600 μm sofrem pouca influência do escoamento externo no riser e por isso as simulações nas seções seguintes utilizaram tamanhos máximos de 500 μm . As variações das propriedades físicas do gás com a temperatura apresentaram efeito desprezível na troca de calor e também foram desprezadas nas simulações seguintes.

5.3– Efeito da rotação da partícula

A influência da velocidade de rotação no perfil de temperatura da partícula foi avaliado simulando diferentes valores de velocidade angular e tamanhos de partículas. Todas as simulações com efeito de rotação foram realizadas com geometria 3D, nas condições da Tabela 4.1 (caso base) e com velocidade relativa entre o gás a partícula igual à velocidade terminal da partícula. A Tabela 5.4 resume todos os casos apresentados nesse trabalho que levam em conta a rotação da partícula e apresenta também o número de rotação adimensional que relaciona o efeito da rotação no escoamento extremo e é definido pela Equação 5.5.

$$\Omega = \frac{wR}{v_{r,s}} \quad 5.5$$

onde w é a velocidade de rotação em radianos por segundo, R é o raio da partícula e $v_{r,s}$ é velocidade do gás em torno da partícula, que no caso do *riser* é a velocidade terminal da partícula.

Em todos os casos a taxa de geração de calor foi calculada com base na Equação 4.6 para uma partícula inicial de catalisador com $D = 20 \mu\text{m}$ e atividade de 50 $\text{kg}_{\text{pol}}/\text{g}_{\text{cat}}/\text{h}$, exceto para os Casos 5 e 6, nos quais a taxa de geração de calor foi imposta propositalmente como será discutido mais adiante.

Tabela 5.4 – Casos simulado com o efeito de rotação.

Caso	D [μm]	\dot{Q}_{vol} [W/m ³]	$v_{r,s}$ [m/s]	Re	w_z [Rpm]	Ω
1	200	5×10^7	0,3287	179,31	2000	0,0637
2	200	5×10^7	0,3287	179,31	300	0,0096
3	500	$3,2 \times 10^6$	0,6176	842,23	300	0,0127
4	50	$3,2 \times 10^9$	0,0688	9,38	300	0,0114
5	500	5×10^7	0,6176	842,23	300	0,0127
6	50	5×10^7	0,0688	9,38	300	0,0114
7	200	5×10^7	0,3287	179,31	10^5	3,1856
8	50	$3,2 \times 10^9$	0,0688	9,38	4×10^5	15,2229

Os casos analisados foram definidos com critérios diferentes. O primeiro caso foi definido com base no tempo característico de condução de calor da partícula. Os casos 2 a 6 foram definidos admitindo uma rotação mais baixa que a rotação utilizada no Caso 1, variando também o tamanho da partícula e taxa de geração de calor para uma mesma configuração de rotação. Os casos 7 e 8 foram definidos utilizando o modelo de esfera dura para choque entre esferas e superfícies planas. As definições e análise de cada caso estão apresentadas a seguir.

5.3.1– Rotação baseada no tempo característico de condução na partícula (Caso 1)

O tempo característico de condução de calor para a partícula, calculado a partir da Equação 5.6 é de aproximadamente 0,165 segundos.

$$\tau_{cond} = \frac{\rho C_{p,s} R^2}{k_{e,s}} \quad 5.6$$

Para uma análise inicial, tomou-se o valor de τ_{cond} como referência para definir uma velocidade de rotação que fosse considerada suficientemente rápida para ocasionar algum efeito significativo sobre a partícula. Dessa forma, admitindo-se 5 rotações a cada 0,16 segundo, atinge-se o valor de aproximadamente 2000 rpm, sendo esse valor configurado inicialmente. Em um primeiro instante foi considerado o estado

estacionário e a Figura 5.22 mostra uma comparação entre os perfis de velocidade e temperatura para os casos com e sem rotação de uma partícula com $D = 200 \mu\text{m}$ e nas condições da Tabela 4.1.

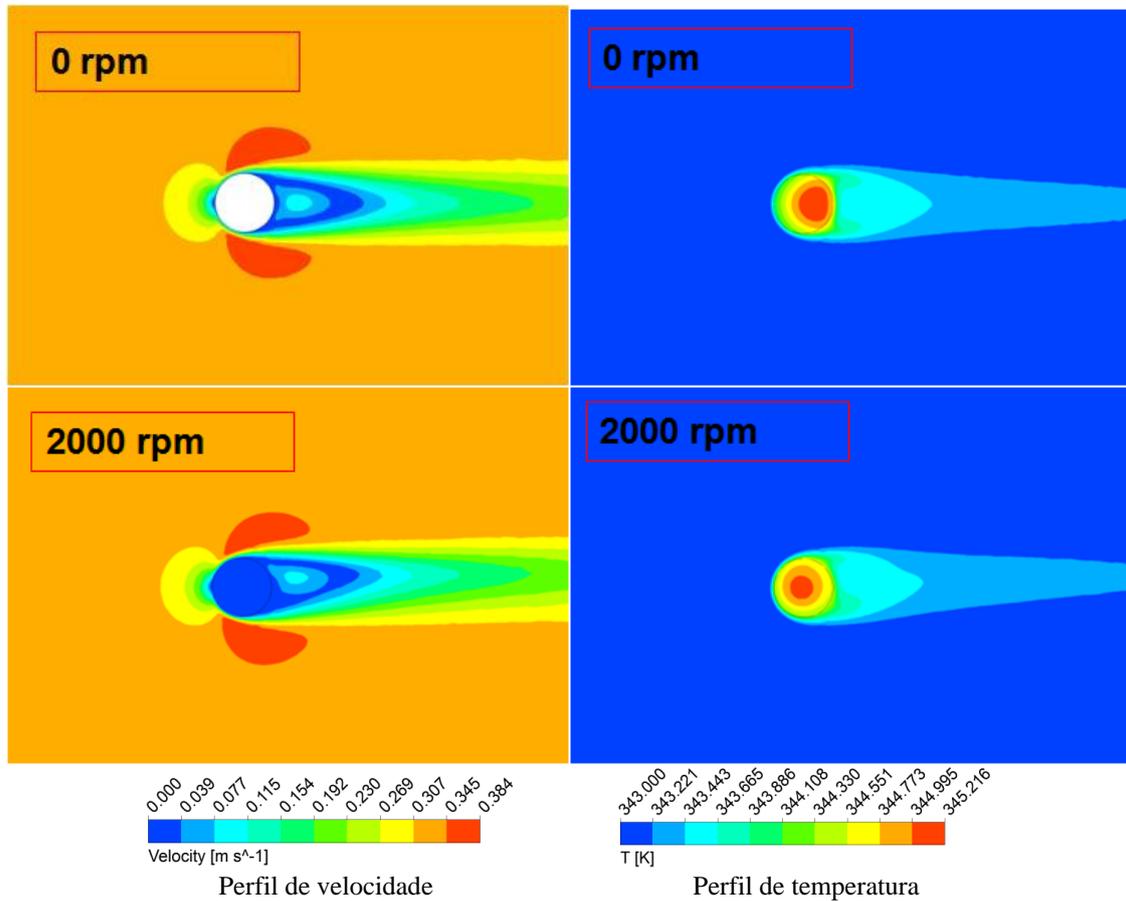


Figura 5.22 – Resultados para a partícula com e sem rotação e em estado estacionário (2.000 rpm).

Percebe-se um pequeno desvio no campo de velocidade no sentido da rotação da partícula, mas aparentemente não muito significativo. No entanto, a simetria discutida anteriormente foi claramente quebrada, o que pode mais facilmente ser notado na Figura 5.23 que mostra as linhas de corrente para o escoamento próximo à partícula em diferentes perspectivas.

É possível perceber tanto pela Figura 5.22 quanto pela Figura 5.23 que o escoamento externo tem uma pequena diferença em relação ao caso sem rotação. As linhas de corrente mostradas na Figura 5.23 não seguem mais alinhadas ao plano de visualização como, por exemplo, foi possível perceber na Figura 5.15 que mostra um comportamento simétrico nas linhas de corrente do escoamento após a partícula sem rotação no plano X-Y. Ao incluir a rotação na partícula, nota-se que as linhas de

corrente após a partícula se misturam cruzando os planos de visualização e quebrando a simetria do escoamento.

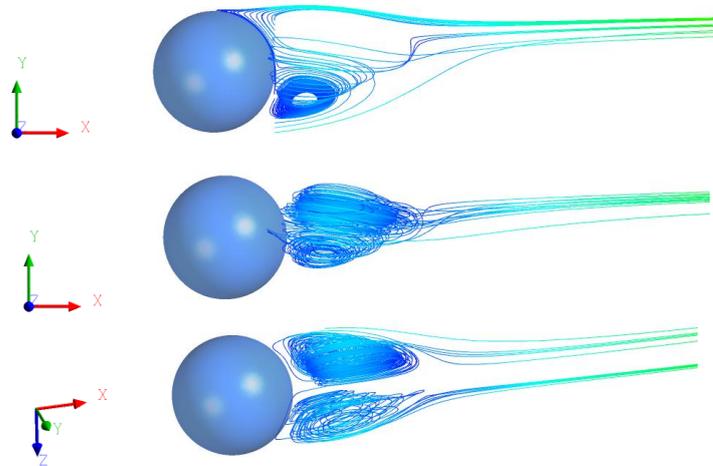


Figura 5.23 – Linhas de corrente na esteira formada pela partícula com rotação (2000 rpm) e estado estacionário em diferentes perspectivas.

O efeito da rotação no escoamento pode ainda ser analisado por meio do número de rotação adimensional, Ω , definido pela Equação 5.5. Para o caso analisado tem-se que $\Omega = 0,0637$, e portanto, o efeito da rotação no escoamento externo é esperado que seja pequeno. De fato, ao analisar as Figura 5.22 e a Figura 5.23 nota-se que, embora o escoamento tenha sofrido alguma alteração, a rotação ainda não foi suficiente para descaracterizar o escoamento externo.

A maior diferença entre os dois casos parece mesmo estar no perfil de temperatura no interior da partícula. Para avaliar a influencia da rotação, os perfis de temperatura internos das partículas foram avaliados nos eixos cartesianos tal como apresentados na Figura 5.4, sendo a origem dos eixos localizada no centro da partícula. Na Figura 5.24 estão apresentados os perfis de temperatura no interior da partícula para os eixos mencionados.

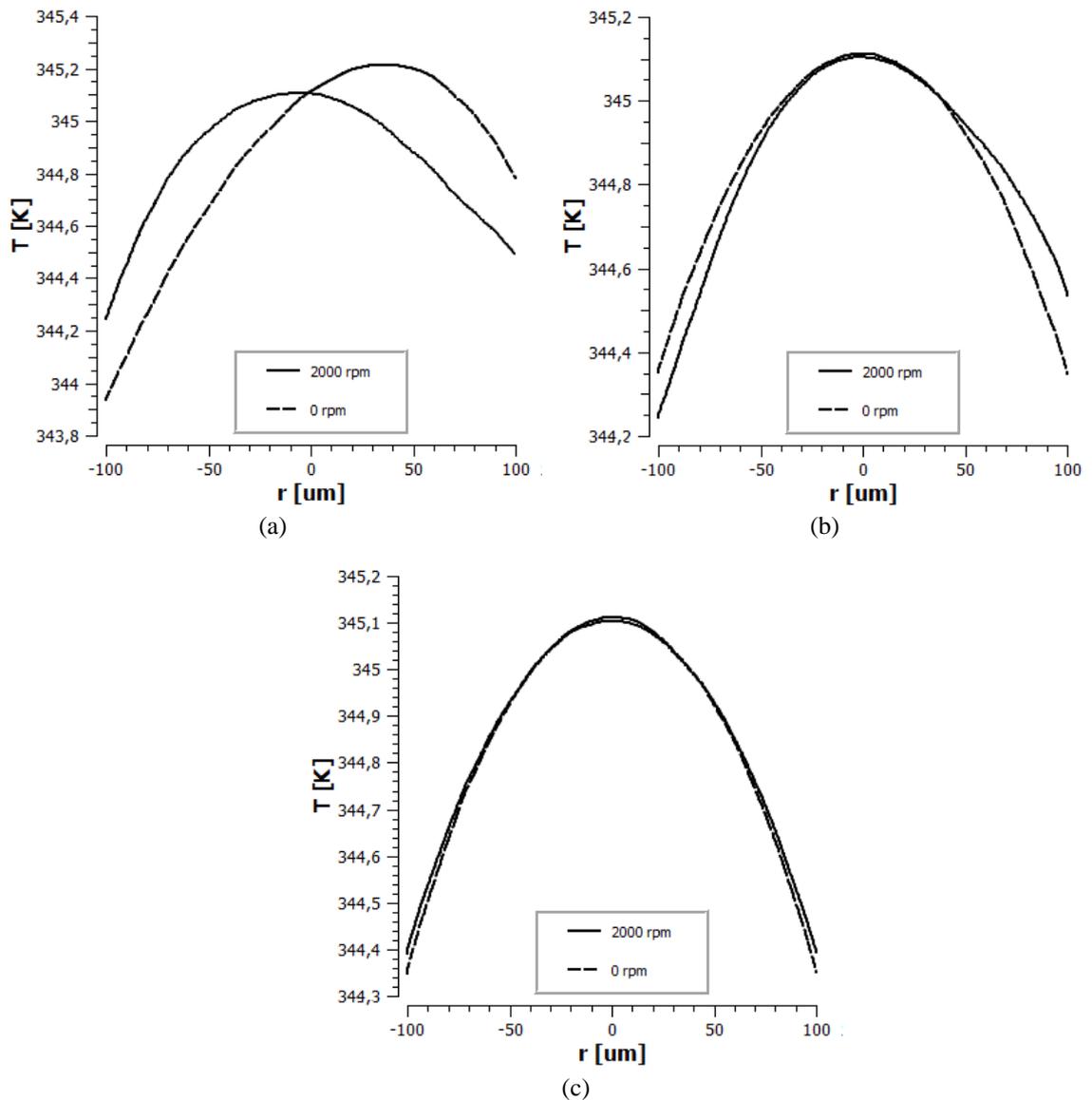


Figura 5.24 – Perfis de temperatura no interior da partícula com rotação e estado estacionário: (a) X; (b) Y; (c) Z

Pode-se notar, na Figura 5.24, que houve uma homogeneização no perfil de temperatura no sentido do escoamento (eixo X, Figura 5.24a), que apresentava uma variação de temperatura de aproximadamente 1,3 graus para a partícula sem rotação e passou para uma variação de aproximadamente 0,7 grau quando considerada a rotação. O mesmo não pode ser dito para os outros pontos analisados (eixo Y e Z, Figura 5.24b,c), o que leva a crer que, para a partícula como um todo, a faixa de temperatura no seu interior não sofreu significativas alterações. O grau de homogeneização no interior da partícula para rotações moderadas não foi expressivo, o que gera a expectativa de que para rotações mais baixas esse efeito seja ainda menor.

5.3.2– Rotação constante e tamanhos variados

Caso 2

Foram realizadas simulações para as mesmas condições anteriores, porém alterando a rotação para 300 rpm e considerando também o caso transiente. Para tal, foi considerada como condição inicial ($t=0$) o resultado da simulação em estado estacionário e sem rotação. Dessa forma, também será possível a comparação entre os casos em que a partícula apresenta ou não a rotação. Na Figura 5.25 estão apresentados os contornos para a velocidade nos casos sem rotação ($t=0$) e com rotação após 0,2 s. Como pode ser observado, os perfis de velocidade ficaram praticamente inalterados quando considerada ou não a rotação.

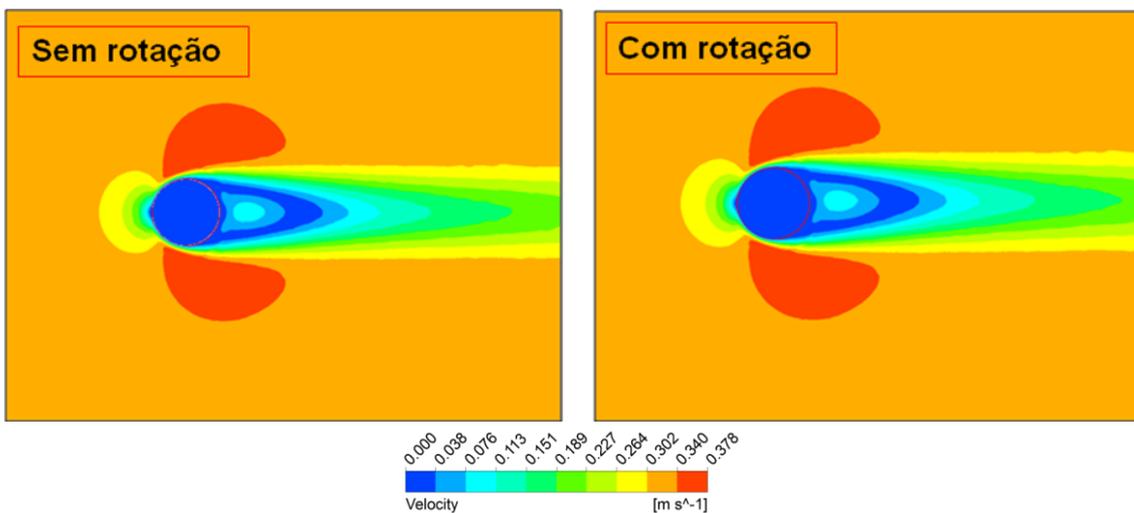


Figura 5.25 – Contorno de velocidade para a partícula com rotação de 300 rpm ($t = 0,2$ s) e sem rotação ($t = 0$ s).

Embora a condição de simetria tenha sido quebrada quando considerada a rotação da partícula, como já apresentado anteriormente para o caso com rotação moderada (Caso 1), no caso de uma rotação mais baixa observa-se menor alteração nas linhas de correntes do escoamento nas proximidades da partícula. Esse efeito pode ser visto na Figura 5.26 que mostra as linhas de corrente para o escoamento em $t = 0,2$ s em diferentes perspectivas.

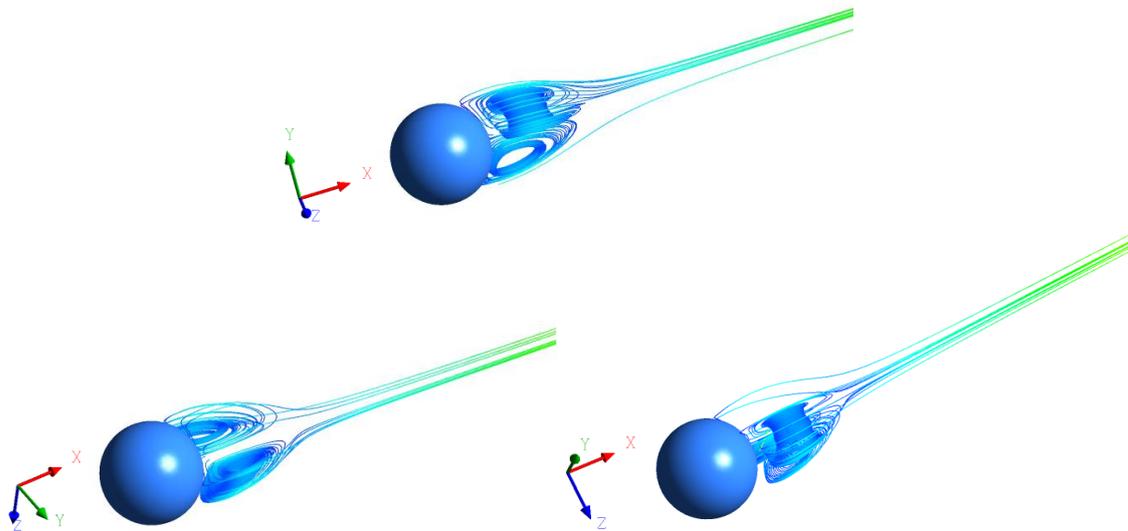


Figura 5.26 – Linhas de corrente na esteira formada pela partícula com rotação de 300 rpm ($t = 0,2$ s). Diferentes perspectivas.

Mais uma vez é possível perceber o efeito da rotação é muito pequeno em relação ao escoamento externo. De fato, o escoamento externo assume características muito mais próximas do caso sem rotação visto que para o rotação de 300 rpm nas condições especificadas $\Omega = 0,0096$, bem abaixo do número de rotação do primeiro caso.

Em comparação com os perfis de velocidade, a temperatura na partícula sofre maior variação com o efeito da rotação. Na Figura 5.27 estão apresentados os contornos para os perfis de temperatura na partícula.

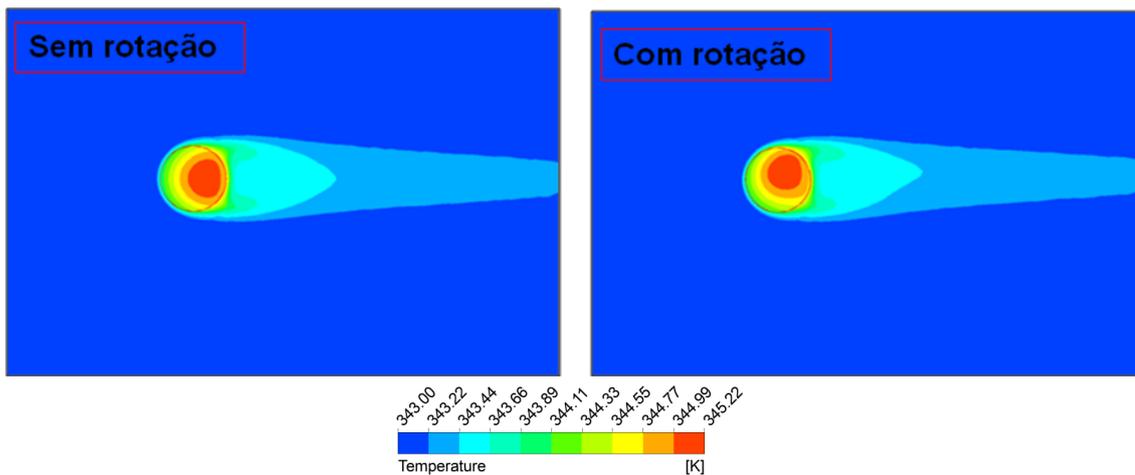


Figura 5.27 – Contorno de temperatura para a partícula com rotação de 300 rpm ($t = 0,2$ s) e sem rotação ($t = 0$ s).

Com base nos resultados apresentados na Figura 5.27, o perfil de temperatura no interior da partícula sofreu uma pequena alteração. Mas, antes de analisar de fato o que

ocorreu com esses perfis, foi observada a dinâmica da partícula partindo do caso sem rotação como condição inicial. A Figura 5.28 apresenta essa dinâmica de forma simplificada com quadros em instantes de tempo diferentes.

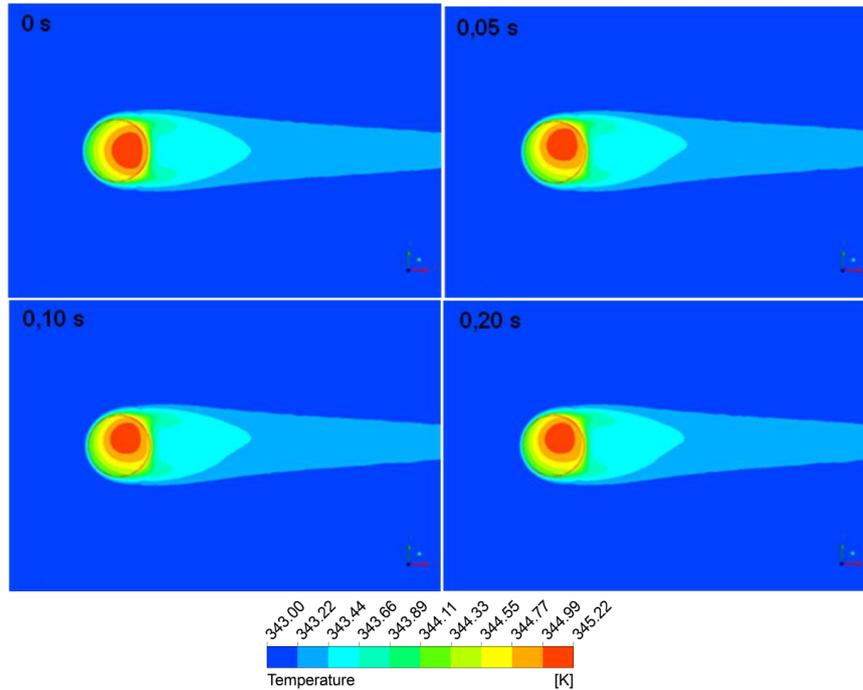


Figura 5.28 – Dinâmica da partícula com rotação (300 rpm). Perfis de temperatura.

É possível perceber que a partícula atinge o estado estacionário rapidamente. Ou seja, a dinâmica da partícula é muito rápida, como era de esperar haja visto o tempo característico para transferência de calor de 0,16s, como já mencionado anteriormente.

O tempo característico do escoamento pode ser dado como:

$$\tau_{esc} = \frac{D}{\max(v_{r,s}, w_z R)} \quad 5.7$$

Para o caso analisado, $\tau_{esc} = 6 \times 10^{-4}$ s. Dessa forma, o tempo característico para troca de calor é muito superior ao tempo característico do escoamento e controla a dinâmica da partícula. Assim, assumir uma condição de estado estacionário para o escoamento parece razoável. Para ficar mais clara essa dinâmica foram utilizados novamente os eixos de referência no interior da partícula para análise dos perfis de temperatura. Na Figura 5.29 estão apresentados esses perfis nos eixos X e Y.

Nota-se que o estado estacionário é atingido muito rapidamente, o que consolida a hipótese e simulações realizadas considerando apenas o estado estacionário também para a troca de calor. Ainda por meio da Figura 5.29 é possível comparar o que acontece com os perfis de temperatura para a partícula sem rotação ($t = 0$) e com rotação (300rpm). Qualitativamente, os perfis são praticamente os mesmos, havendo apenas uma pequena variação na faixa de temperatura encontrada nos casos analisados, sendo que a variação maior pode ser notada no eixo Y; ou seja, ao longo da seção vertical e transversal ao escoamento. Ainda que se note essa variação, a mesma não se mostra muito significativa, estreitando a faixa de temperaturas em no máximo 2 graus. De fato, se retomarmos os resultados apresentados na Figura 5.27, que compara os contornos de temperatura para a partícula com e sem rotação, é difícil perceber uma variação significativa na escala de temperaturas para os dois casos. No entanto, é fácil perceber que houve um deslocamento do ponto de maior temperatura; em outras palavras, o perfil de antes apenas mudou de lugar, mas continua com o mesmo padrão e temperaturas. Para verificar se é isso mesmo que ocorre, foi traçada uma nova linha no interior da partícula como mostra a Figura 5.30.

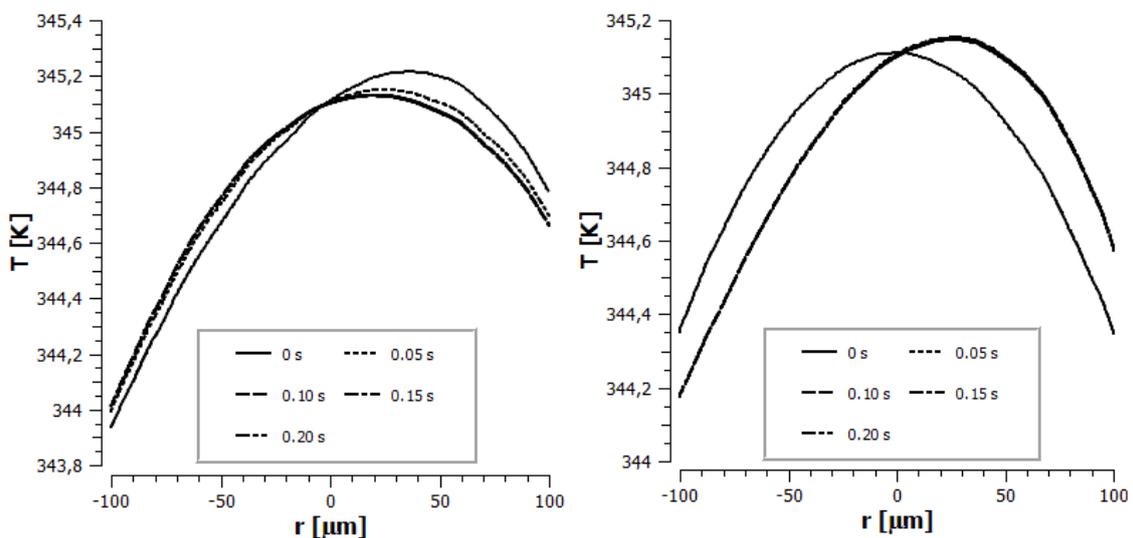


Figura 5.29 – Perfis de temperatura no interior da partícula com rotação (300rpm e transiente) e sem rotação ($t = 0$): (a) X; (b) Y.

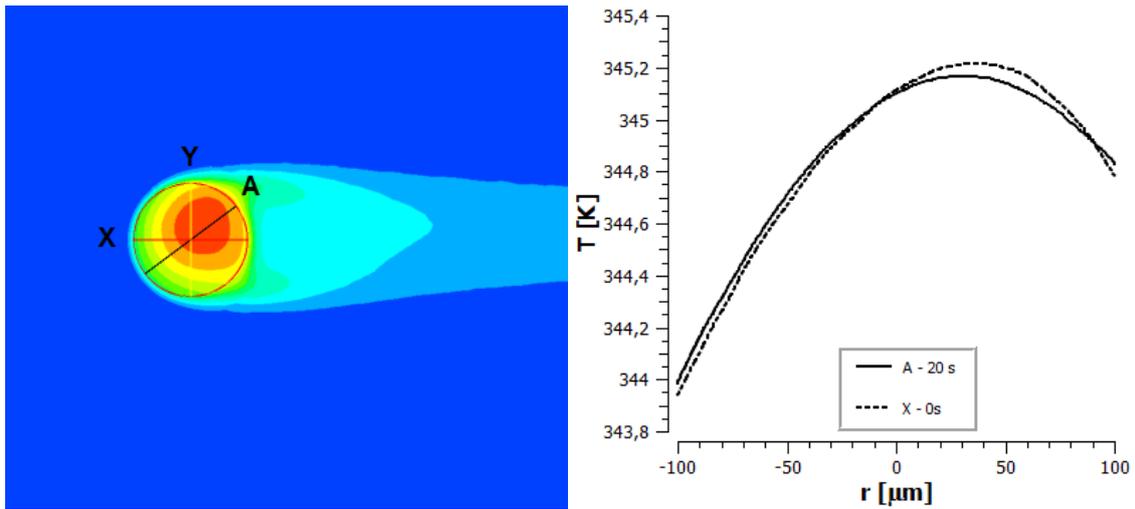


Figura 5.30 – Deslocamento do perfil de temperatura devido à rotação da partícula. 300 rpm e $t = 0,2$ s.

É possível perceber agora, que com rotações razoáveis, os perfis de temperatura na partícula não sofrem muitas alterações, mas apenas se deslocam. Dessa forma, em termos de resfriamento da partícula, o impacto da rotação parece mínimo, ao menos para partículas de tamanho médio, como é caso em questão ($200\mu\text{m}$), e rotações não muito elevadas, sendo necessária uma velocidade de rotação bastante elevada para se conseguir observar algum efeito mais marcante.

Casos 3 e 4

O efeito da rotação foi investigado também para partículas maiores e menores. Sendo assim, foi considerada uma partícula de $500\mu\text{m}$, com velocidade do gás de $0,6180\text{ m/s}$ (velocidade terminal da partícula) e taxa de geração de calor de $3,2 \times 10^6\text{ W/m}^3$, sem rotação e com rotação de 300 rpm. Na Figura 5.31 estão apresentados os contornos de velocidade e temperatura para esta partícula.

Pode ser observado na Figura 5.31 que em partículas maiores o efeito da rotação parece ser mais significativo, tanto no campo de velocidade externo à partícula quanto no perfil de temperatura no interior da mesma. De fato, os perfis de temperatura para tais partículas são mais homogeneizados, como pode ser observado na Figura 5.32, na qual estão apresentados os perfis de temperatura no interior da partícula.

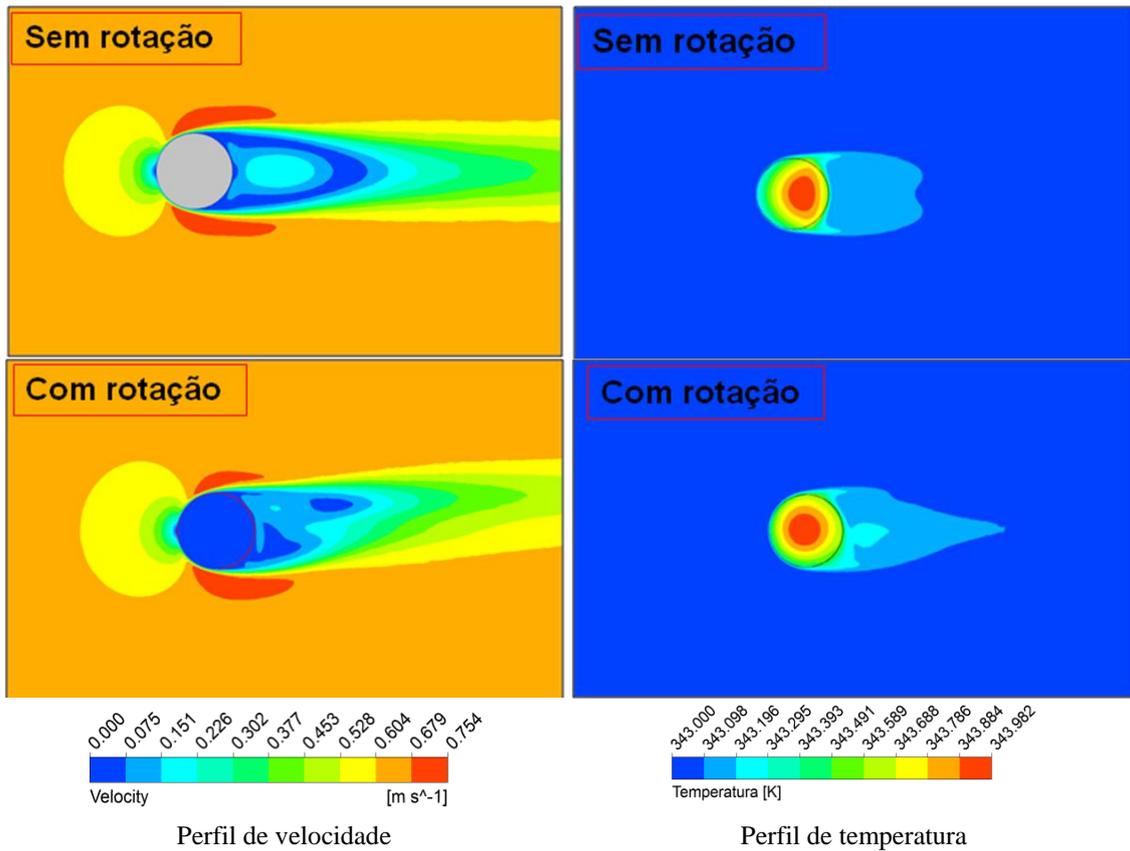


Figura 5.31 – Contornos para a partícula de 500 μm . Com e sem rotação de 300 rpm.

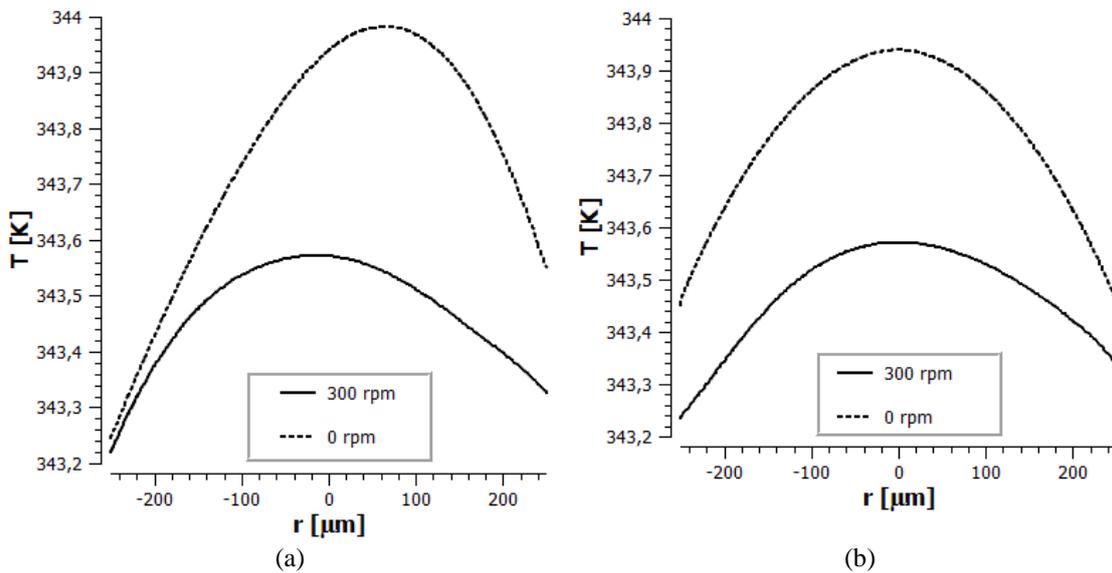


Figura 5.32 – Perfil de temperatura interno para partícula de 500 μm com e sem rotação de 300 rpm.: (a) X; (b) Y

Conforme apresentado na Figura 5.32, os perfis internos de temperatura da partícula são claramente mais simétricos e homogêneos, e conseqüentemente a temperatura máxima foi reduzida. No entanto, esse efeito não parece tão significativo

quando os resultados são analisados de forma quantitativa, visto que, mesmo sem considerar a rotação da partícula a variação de temperatura dentro da partícula não ultrapassa 1°C. Isso ocorre porque, para partículas muito grandes, a concentração de catalisador é menor, diminuindo também a taxa de geração de calor.

Foi considerada também uma partícula de 50 µm, com velocidade do gás de 0,06885 m/s (velocidade terminal da partícula) e taxa de geração de calor de $3,2 \times 10^9$ W/m³, sem rotação e com rotação de 300 rpm. Na Figura 5.33 estão apresentados os contornos de velocidade e temperatura para essa partícula.

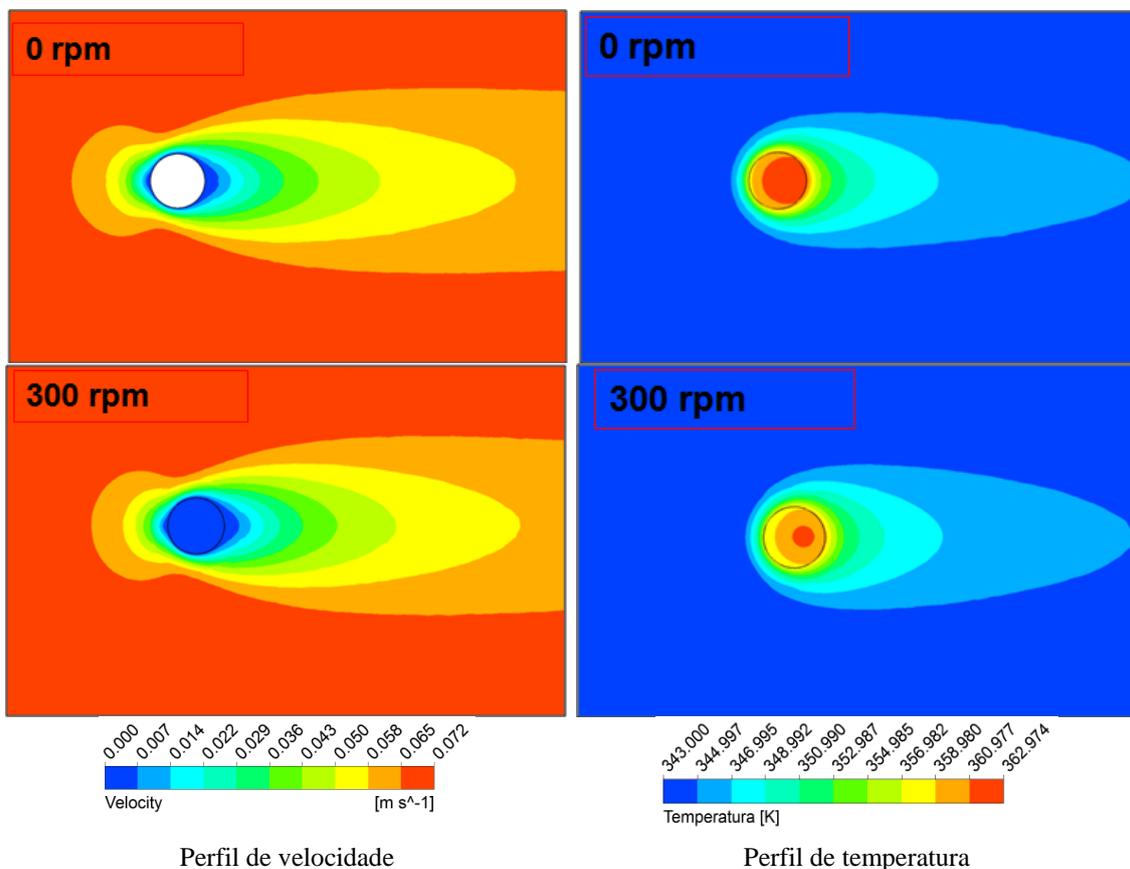


Figura 5.33 – Contornos para a partícula de 50 µm com e sem rotação de 300 rpm.

Observando a Figura 5.33, nota-se que uma rotação baixa ($\Omega = 0,0114$) para partículas pequenas afeta quase que exclusivamente o perfil de temperatura na partícula. A figura a seguir mostra esses perfis no interior da partícula de 50 µm sem rotação e com rotação.

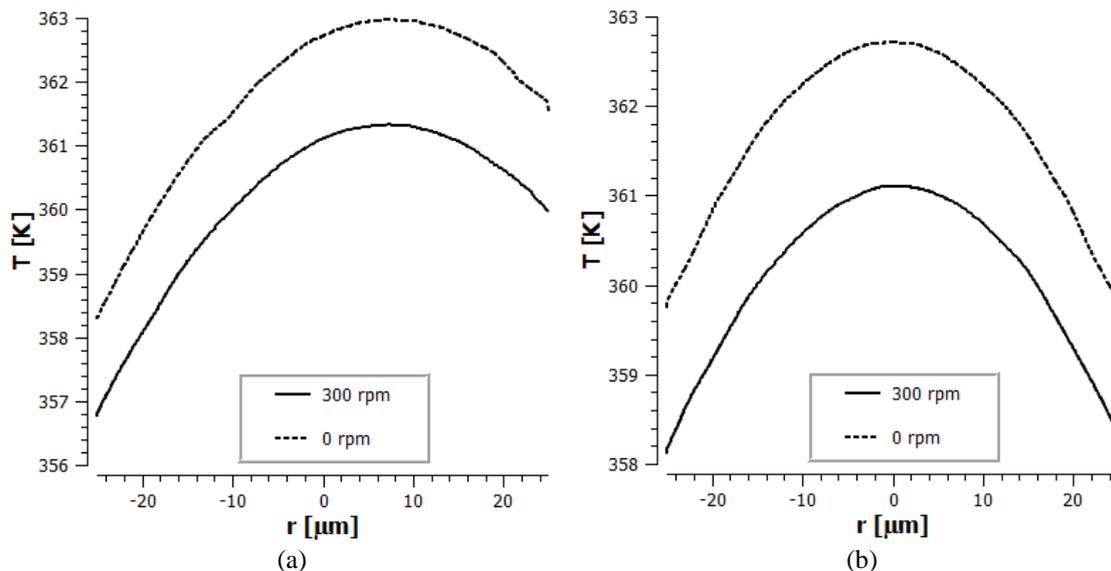


Figura 5.34 – Perfil de temperatura interno para partícula de 50 μm . Com e sem rotação de 300 rpm: (a) X; (b) Y.

Diferentemente do que acontece com partículas maiores, os perfis de temperatura foram mantidos (Figura 5.34), mas a redução de temperatura foi mais significativa em termos de valores totais, chegando a praticamente 2°C . Nesse ponto, pode-se dizer então que, para um mesmo valor de velocidade angular, o efeito da rotação da partícula é mais significativo para partículas maiores, no sentido de homogeneizar os perfis de temperatura internos; em contra-partida, esse efeito é maior em partículas pequenas, no sentido do resfriamento total da partícula. Já para partículas de um tamanho médio, a rotação apenas desloca o perfil de temperaturas interno, mantendo-o quase intacto qualitativamente, não afetando os valores de temperatura no interior da partícula.

Casos 5 e 6

A fim de avaliar mais claramente o efeito da rotação em partículas de tamanhos diferentes, outras duas simulações foram realizadas: uma com a partícula de 500 μm e outra com a partícula de 50 μm , ambas com uma mesma taxa de geração de calor por unidade de volume igual a $5 \times 10^7 \text{ W/m}^3$ (taxa de geração para uma partícula de tamanho médio). A alteração na taxa de geração de calor significa alterar a atividade do catalisador. Para a taxa de geração de calor no valor estipulado e fixa configura uma partícula pequena com baixa atividade e uma partícula grande com elevada atividade catalítica. Com isso esperava-se avaliar se a taxa de geração de calor poderia alterar os perfis internos de forma não só quantitativa, mas também qualitativamente. Tem-se

então, uma partícula grande com muita geração de calor e uma partícula pequena com baixa geração de calor. Na Figura 5.35 estão os perfis de temperatura para as duas situações.

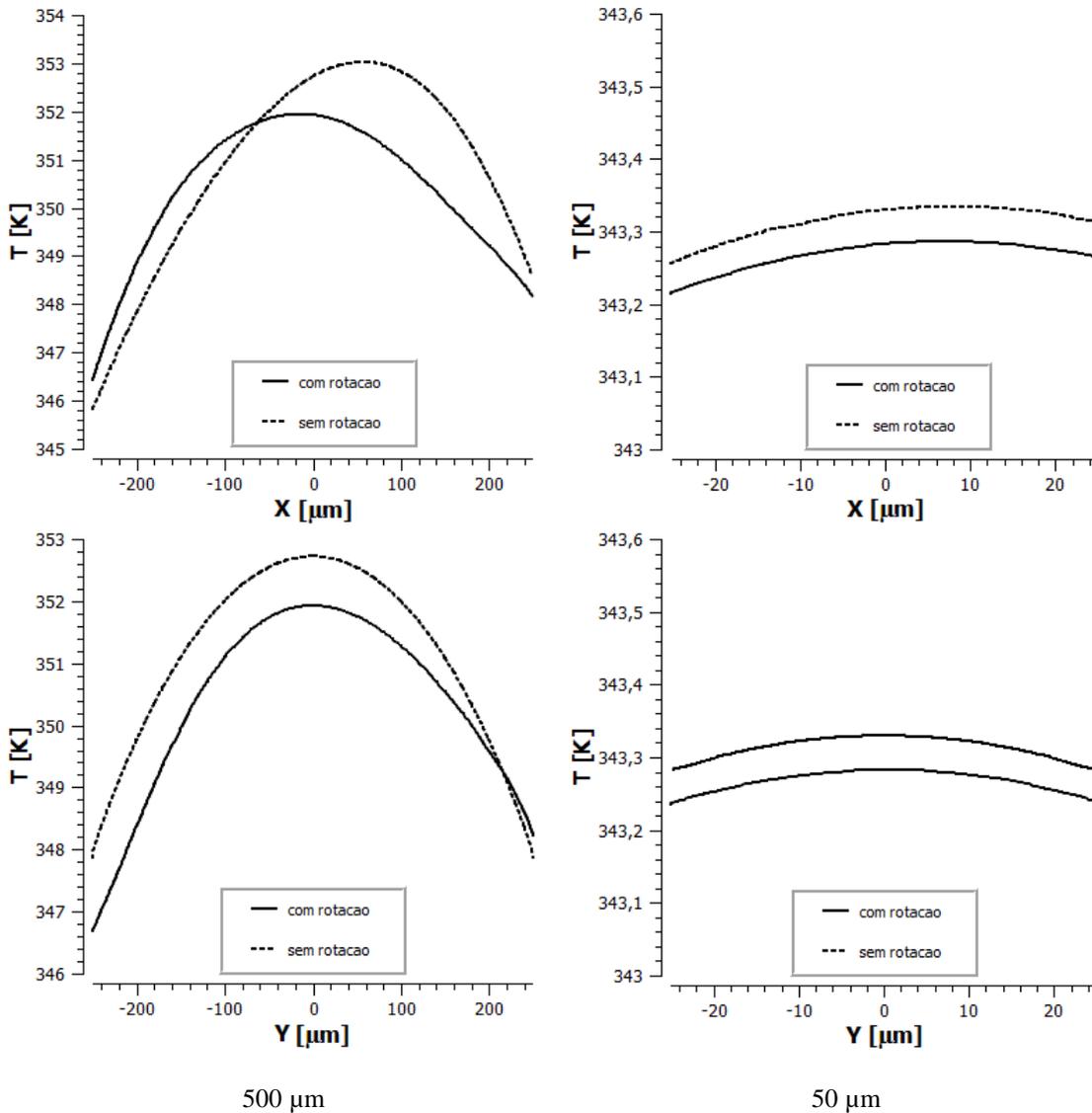


Figura 5.35 – Perfil de temperatura das partículas de 500 e 50 μm, com taxa média de 5×10^7 W/m³. Com e sem rotação de 300 rpm.

Mais uma vez é possível perceber que a partícula de 500 μm sofre maior deformação no perfil de temperatura, enquanto que para a partícula menor a rotação influencia apenas no sentido de resfriamento da partícula para uma mesma velocidade de rotação, embora a diferença de temperaturas para o caso com rotação e sem rotação para partícula de 500 μm seja muito pequena. Dessa forma, pode-se dizer que a rotação da partícula estreita os perfis de temperatura para partículas grandes, sem significativa diminuição da temperatura máxima na partícula. Além disso, a rotação exerce maior efeito de resfriamento para partículas com elevadas taxas de reação, sendo que essas

taxas são esperadas em partículas muito pequenas, como na partícula de 50 µm por exemplo.

5.3.3– Rotação baseada no modelo de esfera dura (Casos 7 e 8)

Um outro valor de referência para velocidade de rotação da partícula foi calculado com base no trabalho de CROWE *et al.* (1998). Para determinar a velocidade de rotação considerou-se uma partícula perfeitamente esférica que se choca com uma superfície plana, conforme mostra a Figura 5.36, para simular o caso de choque entre a partícula e a parede do reator por meios das equações da Tabela 5.5.

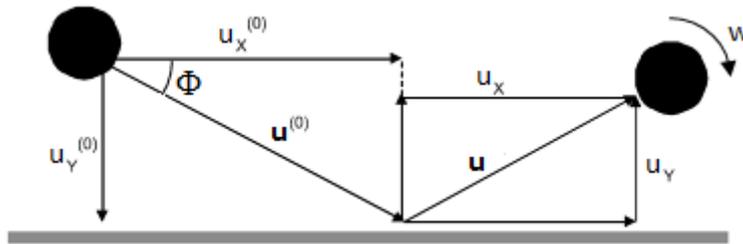


Figura 5.36 – Choque entre a partícula e uma superfície plana (adaptada de CROWE *et al.*, 2012).

Tabela 5.5 – Equações para o cálculo da velocidade de rotação após choque com superfície plana.

Condição	Velocidade Translacional	Velocidade Angular
$-\frac{u_y^0}{ u^0 } > \frac{2}{7f(e+1)}$	$u_x = \left(\frac{5}{7}\right)(u_x^0 - \frac{2R}{5} w_z^0)$ $u_y = -eu_y^0$ $u_z = \left(\frac{5}{7}\right)(u_z^0 + \frac{2R}{5} w_x^0)$	$w_x = \left(\frac{2}{7}\right)(w_x^0 + \frac{5}{2R} u_z^0)$ $w_y = w_y^0$ $w_z = \frac{2}{7}(w_z^0 - \frac{5}{2R} u_x^0)$
$0 < -\frac{u_y^0}{ u^0 } < \frac{2}{7f(e+1)}$	$u_x = u_x^0 + \varepsilon_x f(e+1)u_y^0$ $u_y = -eu_y^0$ $u_z = u_z^0 + \varepsilon_z f(e+1)u_y^0$	$w_x = w_x^0 - \frac{5}{2R} \varepsilon_z f(e+1)u_y^0$ $w_y = w_y^0$ $w_z = w_z^0 + \frac{5}{2R} \varepsilon_x f(e+1)u_y^0$

Para o caso geral mostrado na Figura 5.36 tem-se que:

$$|u^0| = \left[(u_x^0 + R w_z^0)^2 + (u_z^0 - R w_x^0)^2 \right]^{1/2} \quad 5.8$$

$$\varepsilon_x = \frac{u_x^0 + R w_z^0}{u^0} \quad 5.9$$

$$\varepsilon_z = \frac{u_z^0 - R w_x^0}{u^0} \quad 5.10$$

A velocidade do gás no *riser* pode ser de até aproximadamente 8 m/s (GOVONI e COVEZZI, 2004; GOVONI *et al.*, 1997). Visto que a velocidade terminal das partículas é muito pequena, a velocidade de ascensão limite para a componente u_x , seria aproximadamente igual à velocidade do gás no *riser*. Considerando coeficientes de fricção (f) e restituição (e) da ordem de 0,3 e 0,9, respectivamente (KANEKO *et al.*, 1999; WEI *et al.*, 2011; YAN *et al.*, 2012), e que a velocidade da partícula para a componente Y da velocidade, u_y , seja da ordem de 0.8 m/s, utilizando a formulação de CROWE *et al.* (2012) com velocidade angular inicial desprezível, a velocidade de rotação calculada é extremamente elevada, da ordem de 10^5 rpm para uma partícula de 200 μm , mas mesmo assim coerente com resultados experimentais e simulados encontrados para sistemas como esse (WU *et al.*, 2008a,b; 2009).

Embora a rotação da partícula também possa ser influenciada pelo choque entre as partículas, esses choques foram desprezados nesse momento, visto que a velocidade de rotação considerada já foi bastante elevada, podendo ser vista como um caso de referência. Além disso, para uma partícula com uma determinada rotação, tanto o choque com outra partícula quanto o choque com uma superfície plana, podem contribuir para a diminuição da rotação original. Como a velocidade do gás no *riser* é em geral elevada, a velocidade no momento do choque entre a partícula e parede também alta e conseqüentemente é de se esperar que as maiores rotações estejam associadas com esse tipo de choque, enquanto que os choques entre partículas estariam mais associados com a distribuição do momento angular entre o leito de partículas.

Para o caso descrito, os resultados para os perfis de velocidade e temperatura estão apresentados na Figura 5.37

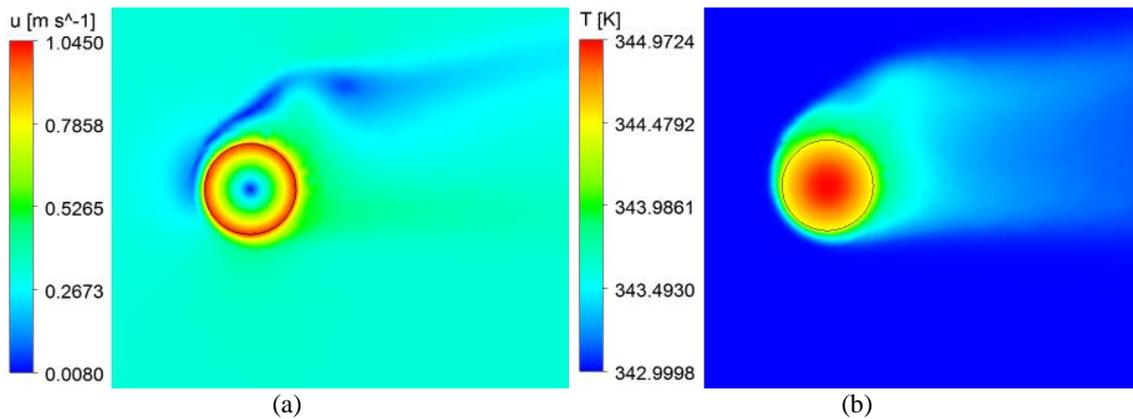


Figura 5.37 – Perfis de (a) velocidade e (b) temperatura para rotação de 10^5 rpm. $D = 200 \mu\text{m}$. Plano XY ($Z=0$).

Para rotações muito elevadas, os campos de velocidade em torno partícula tornam-se completamente desordenados (Figura 5.37a). É possível notar ainda, na Figura 5.37b, um perfil de temperaturas bastante diferente dos resultados anteriores. Nesse caso, observa-se uma homogeneização significativa no perfil interno da partícula, conferindo também uma simetria esférica nas temperaturas internas devido à exposição similar de toda a superfície da partícula às condições médias. Tudo isso, fica mais evidente traçando o perfil no interior da partícula, conforme apresentado na Figura 5.38, na qual X, Y e Z são os eixos de referência conforme a Figura 5.4, sendo Z o eixo de rotação.

Fica evidente que neste caso a temperatura interna da partícula é praticamente homogênea, visto que, a variação não passa de meio grau. É possível também perceber, com auxílio da Figura 5.39 que a temperatura na superfície da partícula se manteve simétrica em relação ao eixo X, como nos casos anteriores, e praticamente constante.

Na Figura 5.39, percebe-se ainda que a temperatura na superfície da partícula com rotação muito elevada é basicamente a média da temperatura na superfície da mesma partícula sem rotação. Esses resultados são bastante relevantes, visto que a temperatura interna e de superfície de uma partícula com velocidade de rotação bastante elevada podem ser consideradas aproximadamente iguais à temperatura média da partícula sem rotação com erro de aproximação pequeno, visto que temperatura média da partícula é da ordem de 344,8 K.

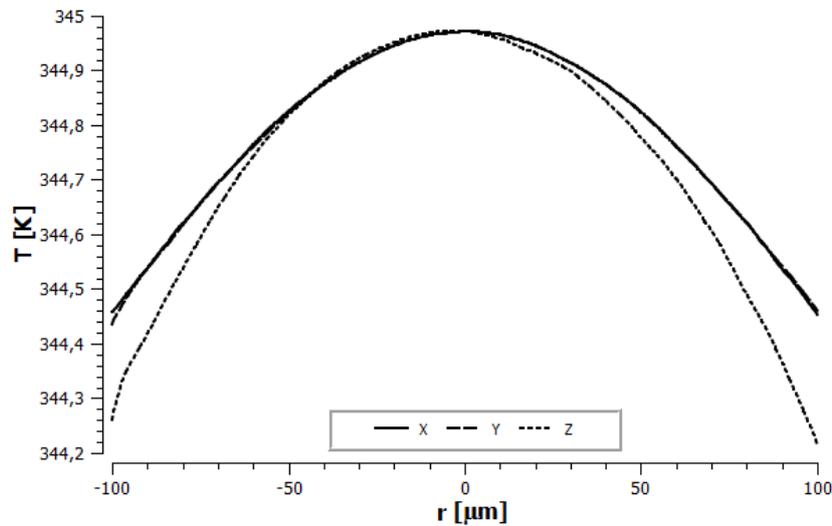


Figura 5.38 – Perfil interno de temperatura para $D = 200 \mu\text{m}$ e rotação de 100.000 rpm.

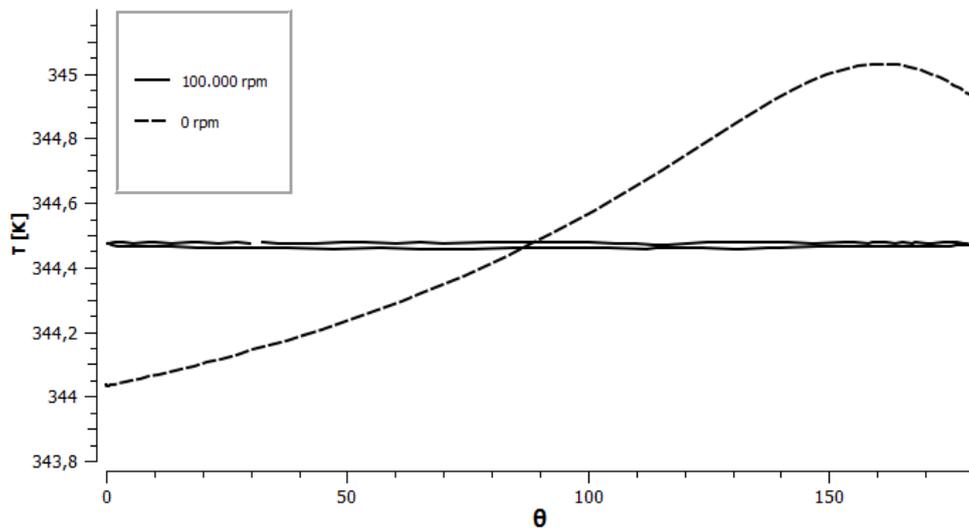


Figura 5.39 – Temperatura na superfície da partícula com e sem rotação. $D = 200 \mu\text{m}$.

O mesmo teste foi realizado para uma partícula com diâmetro de $50 \mu\text{m}$. Como visto, a rotação da partícula calculada a partir das equações contidas na Tabela 5.5 é proporcional ao raio, de maneira que para uma partícula com raio de $25 \mu\text{m}$ a rotação seria da ordem de 4×10^5 rpm. Na Figura 5.40 e na Figura 5.41 estão os perfis de temperatura interno e de superfície para esse último caso. Da mesma forma que para o caso anterior, na Figura 5.40, X, Y e Z são os eixos de referência conforme a Figura 5.4, sendo Z o eixo de rotação.

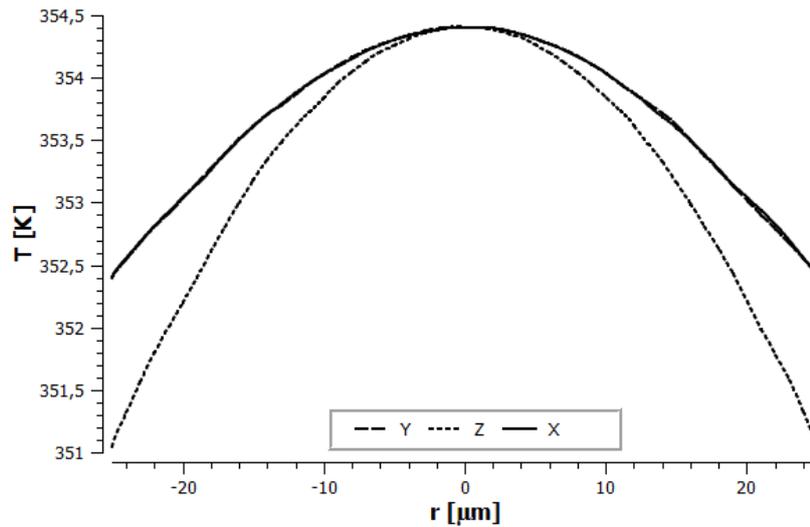


Figura 5.40 – Perfil interno de temperatura para $D = 50\mu\text{m}$ e rotação de 400.000 rpm.

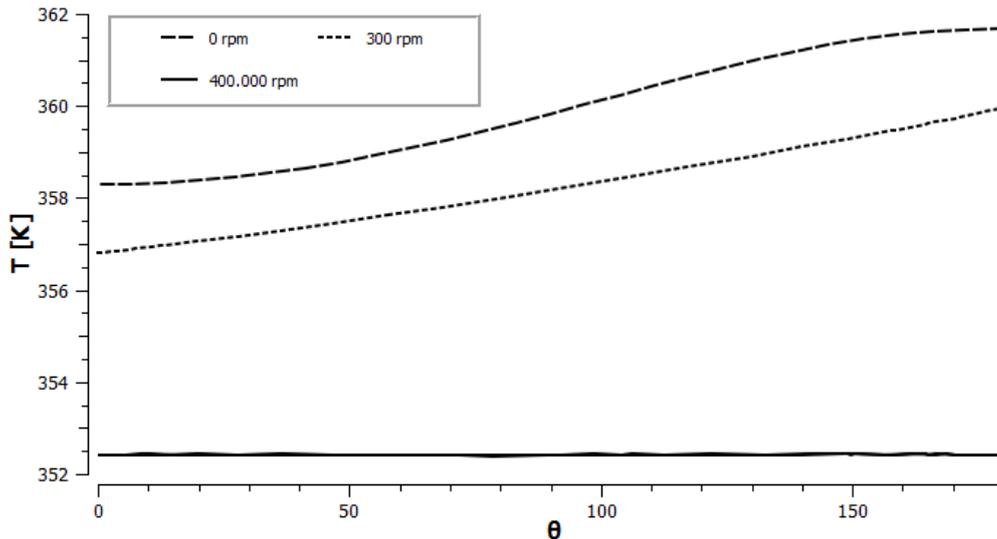


Figura 5.41 – Temperatura na superfície da partícula com e sem rotação. $D = 50\mu\text{m}$.

Os resultados para a partícula de $D = 50\mu\text{m}$ são muito parecidos com aqueles apresentados para a partícula de $D = 200\mu\text{m}$, mas com um resfriamento muito mais pronunciado, haja visto que o valor da rotação é 4 vezes maior, aumentando a velocidade local próximo à superfície da partícula e, conseqüentemente, aumentando Nu . Esse resultado é bastante interessante, não só do ponto de vista de homogeneização dos perfis internos, com gradiente máximo de aproximadamente 3,5 graus, mas também pelo fato de apresentar um resfriamento expressivo, visto que agora a temperatura máxima (aproximadamente 354 K) é relativamente menor que para o caso sem rotação, que apresentou temperatura máxima de aproximadamente 363 K e gradientes de quase 5 graus.

Embora um caso específico tenha sido analisado, é fácil perceber que há uma ampla faixa de possibilidades de velocidade de rotação, uma vez que a velocidade do gás pode ser regulada de acordo com o produto desejado e os ângulos de impacto entre a partícula e a parede podem variar significativamente. No entanto, é possível determinar uma faixa para número de rotação, bem como o número de rotação médio resultante das colisões.

Considerando colisões com a parede no plano X-Y, velocidade angular inicial desprezível e que a velocidade de aproximação da partícula em relação à parede é aproximadamente igual a velocidade de ascensão da partícula, $u^0 = u_x^0$, que por sua vez é aproximadamente igual à velocidade do gás que arrasta a partícula, então:

$$-\frac{u_y^0}{|u^0|} = -\frac{u_y^0}{|u_x^0|} = \tan \Phi \quad 5.11$$

Utilizando os mesmo valores dos coeficientes, defini-se:

$$\frac{2}{7f(e+1)} = 0,6349 = \tan \Phi_0 \quad 5.12$$

Então, um novo número de rotação pode ser definido com base na velocidade de ascensão no *riser*, resultando para o primeiro caso da Tabela 5.5 a Equação 5.13:

$$\Omega^* = \frac{w_z R}{u_x^0} = -\frac{5}{7}; \quad \tan \Phi > \tan \Phi_0 \quad 5.13$$

Para o segundo caso da Tabela 5.5, tem-se que:

$$0 < -\frac{u_y^0}{|u^0|} < \frac{2}{7f(e+1)} \quad 5.14$$

Como no primeiro caso, o número de rotação pode ser escrito em termos da velocidade de ascensão da partícula no *riser*. Assim para o segundo caso da Tabela 5.5:

$$\Omega^* = \frac{w_z R}{u_x^0} = \frac{5}{2} f \varepsilon_x (e+1) \frac{u_y^0}{u_x^0} \quad 5.15$$

que após a substituição dos coeficientes torna-se:

$$\Omega^* = \frac{w_z R}{u_x^0} = -\frac{9}{8} \tan \Phi; \quad 0 < \tan \Phi < \tan \Phi_0 \quad 5.16$$

Por fim, para as considerações feitas, a Tabela 5.5 resume-se a:

$$\left\{ \begin{array}{l} |\Omega^*| = -\frac{9}{8} \tan \Phi; \quad 0 < \Phi < \Phi_0 \\ |\Omega^*| = -\frac{5}{7}; \quad \Phi_0 < \Phi < \frac{\pi}{2} \end{array} \right. \quad 5.17$$

Para a Equação 5.17, admitiu-se que o ângulo mínimo para o choque é próximo de zero e o ângulo máximo é próximo a 90°, embora esse último seja muito difícil de acontecer, pois configura um choque perpendicular à parede. De todo modo, avaliando os intervalos da Equação 5.17, pode-se definir uma faixa de valores para o número de rotação baseado na velocidade de ascensão de maneira que $0 < \Omega^* < 0,7142$. É possível ainda definir o número médio de rotação conforme a Equação 5.18

$$|\bar{\Omega}^*| = \frac{2}{\pi} \int_0^{\pi/2} |\Omega^*| d\Phi \quad 5.18$$

O número de rotação médio seria então $\bar{\Omega}^* = 0,5783$. No entanto, esse número de rotação é baseado na velocidade da partícula e não na velocidade do fluido em torno da partícula, sendo necessária a correção. A Equação 5.19 mostra como essa correção pode ser feita:

$$\Omega = \Omega^* \cdot \frac{u_x^0}{v_{r,s}} = \Omega^* \cdot \frac{v_g - v_{r,s}}{v_{r,s}} \quad 5.19$$

onde u_x^0 é velocidade de ascensão da partícula, que para o *riser* seria a velocidade do gás (v_g) menos a velocidade terminal da partícula ($v_{r,s}$). A Equação 5.19 pode ser utilizada ainda para determinar toda faixa de número de rotação possível para cada tamanho de partícula e velocidade do gás no *riser*. Dessa forma, o número de rotação máximo e médio para as partículas analisadas podem ser encontrados na Tabela 5.6.

Tabela 5.6 – Números de rotações para diversas situações.

D [μm]	50		200		500	
v_g [m/s]	Ω_{max}	$\bar{\Omega}$	Ω_{max}	$\bar{\Omega}$	Ω_{max}	$\bar{\Omega}$
2	20,6435	16,7154	3,6314	2,9404	1,5986	1,2944
4	42,0011	34,0090	7,9770	6,4591	3,9114	3,1672
8	84,7164	68,5963	16,6682	13,4965	8,5371	6,9126

Como visto, o número de rotação, ou em outras palavras, a velocidade de rotação pode variar significativamente com a velocidade do gás no *riser*. Para os Casos 7 e 8 da Tabela 5.4 apresentados nessa seção, as rotações são próximas aos valores médios de número de rotação para operação do riser com velocidade do gás de aproximadamente 2 m/s. Valores de velocidade do gás próximos a 2 m/s no riser podem ser encontrados em alguns trabalhos que simularam o reator MZCR (GHASEM *et al.*, 2009; WEI *et al.*, 2011; YAN *et al.*, 2012). Levando em conta todos os casos avaliados, para velocidades superiores a 2 m/s, e conseqüentemente, números de rotação médios mais elevados, tendem a intensificar os efeitos de rotação, o que levaria a resultados não muito diferentes, ao menos de forma qualitativa.

5.3.4– Número de Nusselt com rotação

Nesta seção estão apresentadas e discutidas as comparações entre o Nu para a partícula com rotação e sem rotação. A Tabela 5.7 apresenta os valores de Nu para casos simulados da Tabela 5.4 comparados aos casos com mesmas configurações, mas sem o efeito de rotação. Na mesma tabela está também o valor de Nu calculado utilizando a Equação 5.20 conhecida como correlação de RANZ e MARSHALL (1952) e muito utilizada para a determinação do coeficiente de transferência de calor das partículas:

$$Nu = 2 + 0,6Re^{1/2} Pr^{1/3} \quad 5.20$$

Tabela 5.7 – Casos simulado com o efeito de rotação.

D [μm]	$\nu_{r,s}$	Re	Caso	Ω	Nu (CFD)	Nu (R-M)
			-	0	3,7326	3,846
50	0,0688	9,38	4 e 6	0,0114	3,6419	
			8	15,2229	6,2465	
200	0,3287	179,31	-	0	10,9691	10,076
			2	0,0096	10,7340	
			1	0,0637	10,2045	
			7	3,1856	10,4712	
500	0,6176	842,22	-	0	23,4735	19,4912
			3 e 5	0,0127	20,7792	

Primeiramente, nota-se que os valores de Nu calculados com CFD ou com a correlação de Ranz-Marshall são bem próximos para baixos valores de Reynolds. De fato, essa correlação é limitada a $0 < Re < 200$ e foi desenvolvida para modelagem de evaporação de gotas.

Ao comparar os valores de Nu entre os casos com rotação e sem rotação nota-se que para baixas rotações o Número de Nu tende a diminuir e a medida que a rotação aumenta o Nu aumenta novamente. Resultados parecidos foram encontrados por NOORDZIJ e ROTTE (1968) para o coeficiente de transferência de massa e por NIAZMAND e RENKSIZBULUT (2003) para o coeficiente de transferência de calor. É provável que para baixas velocidades de rotação o fluido sobre a superfície acompanhe a rotação da partícula criando uma espécie de barreira contra a convecção forçada do escoamento, diminuindo o Nu . Além disso, baixas rotações em um eixo perpendicular ao escoamento podem ocasionar uma região de baixa velocidade no ponto em que a rotação acelera o fluido em sentido contrário o escoamento livre do gás. Ainda assim, foi mostrado que tanto os perfis internos quanto as temperaturas máxima e mínima sofrem alterações. Provavelmente isso ocorre devido à superfície da partícula está exposta a condições de forma similar a condições médias. Outra questão é que devido ao fato da partícula estar girando em torno de um único eixo, a superfície da partícula

nas extremidades do eixo de rotação está exposta a um escoamento com características diferentes e nesses pontos o gás encontrará ainda mais dificuldade de escoar sobre a partícula, criando uma região favorecida pela condução e não pela convecção.

É ainda provável que os fatos discutidos acima ajudem a justificar o maior resfriamento em partículas menores, pois o gás terá menor dificuldade de escoar sobre a partícula menor, e ao mesmo tempo essas partículas tendem a possuir rotações mais elevadas.

5.3.5– Comentários de Fechamento

Diversas configurações foram avaliadas, e de forma geral pode-se notar que as partículas menores têm um efeito mais significativo de resfriamento, enquanto que as partículas maiores a rotação contribui muito mais para que os perfis sejam mais simétricos e as temperaturas mais homogêneas. O aumento da velocidade local na superfície da partícula devido a rotação contribui para aumento do Nu resfriando as partículas, e a exposição similar de toda a superfície da partícula às condições médias contribui para o aparecimento de perfis simétricos. Tudo isso é ainda mais evidente quando considerada a rotação causada por choques com a parede que produz rotações extremamente elevadas no *riser*, especialmente para partículas muito pequenas.

5.4– Efeito do tamanho da partícula e taxa de reação

O efeito do tamanho das partículas na transferência de calor foi avaliado considerando partículas com diâmetros variando de 50 a 500 μm . A faixa de tamanhos utilizada considera uma partícula que entra no reator advinda de um pré-polimerizador, o que lhe garante um diâmetro maior que a partícula de catalisador (20 μm), enquanto que o maior diâmetro está associado às partículas que possivelmente não apresentaria mais problemas de superaquecimento ou alterações significativas nas resistências à transferência de calor, como visto por exemplo na Seção 5.2. Além disso, partículas muito grandes não apresentam variação significativa no seu comportamento térmico,

uma vez que a massa de catalisador já estaria muito diluída na massa polimérica. Esta premissa também foi confirmada a seguir.

Numa primeira análise considerou-se que todas as partículas tivessem a mesma taxa de geração de calor, independente do tamanho, o que caracterizaria o uso de partículas de catalisadores com concentrações de sítios reativos diferentes, como já discutido na Seção 4.3. Todas as partículas foram simuladas nas condições do caso base (Tabela 4.1), exceto para os valores de taxas de geração de calor e de velocidade do gás, pois a velocidade relativa entre o gás e as partículas (velocidade terminal) será diferente para cada tamanho. A Tabela 5.8 apresenta os valores de velocidade terminal para cada tamanho de partícula analisado e a Figura 5.42 mostra os resultados para uma taxa média de $4 \times 10^8 \text{ W/m}^3$ em todos os tamanhos.

Tabela 5.8 – Velocidade terminal para cada tamanho de partícula nas condições da Tabela 4.1.

Diâmetro da partícula (μm)	Velocidade terminal ($v_{r,s}$) (m/s)
50	0,0688
100	0,1696
200	0,3287
300	0,4451
400	0,5384
500	0,6176

Como era de se esperar, para uma mesma taxa de geração de energia, as partículas grandes aquecem mais, e poderiam causar maiores problemas no reator, causando um descontrole térmico, por exemplo. Já as partículas muito pequenas teriam um efeito quase insignificante no contexto geral do reator. Dessa forma partículas grandes com elevadas taxas poderiam superaquecer, prejudicando a formação do polímero na própria partícula e também nas partículas próximas a ela por fusão do polímero ou desativação catalítica. Essa situação, de partículas grandes com grandes taxas de geração de calor, equivale a uma partícula de catalisador com elevada atividade catalítica. Obviamente, uma partícula de catalisador com mais de 100 μm de diâmetro

não é esperada; no entanto, o resultado apenas confirma a premissa de que, quanto mais catalisador (para mesmas atividades catalíticas) está presente em uma mesma partícula, maior é a possibilidade dela superaquecer e mais branda deverá ser as condições de operação no início da reação.

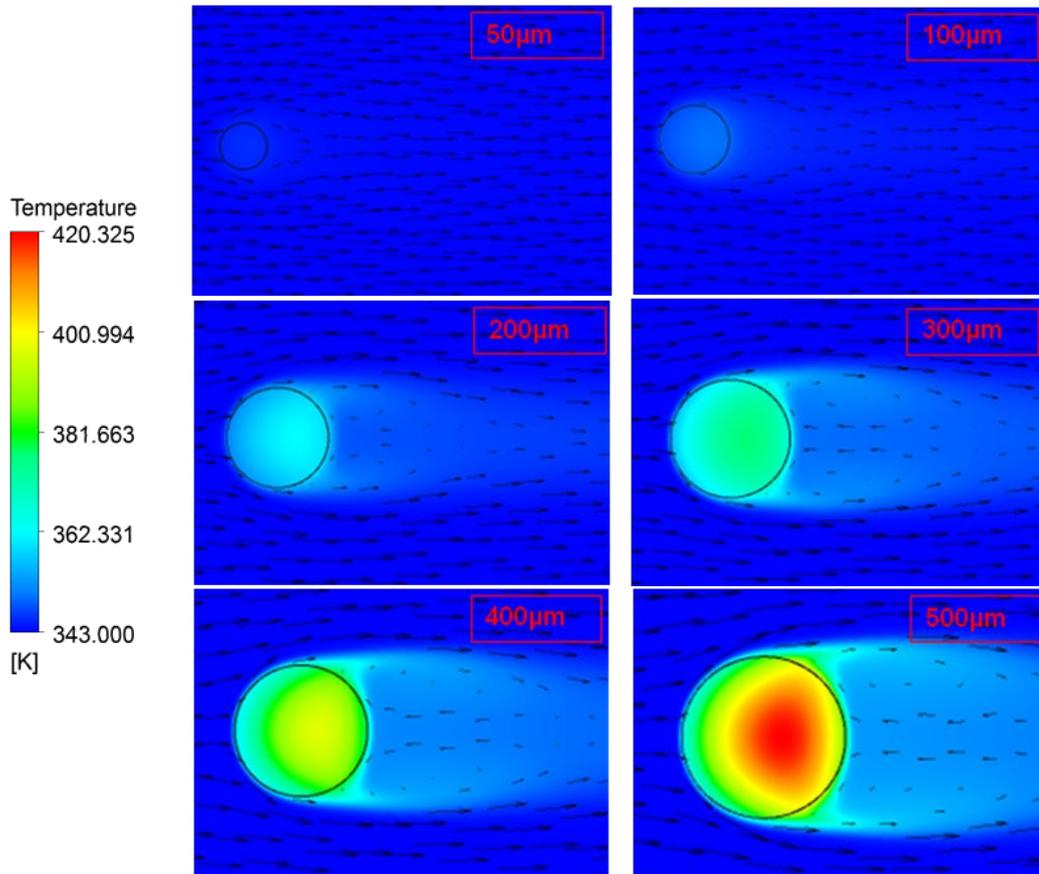


Figura 5.42 – Partículas de tamanhos diferentes com taxa média de $4 \times 10^8 \text{ W/m}^3$

Por outro lado, considerando uma única partícula e que a taxa de polimerização se mantém constante durante o processo, espera-se que com o crescimento da partícula a taxa de geração de calor seja diluída no volume. Sendo assim, para os mesmos tamanhos de partículas apresentados acima, mas com taxas condizentes com o tamanho, e considerando uma atividade de 50.000 gramas de polímero por grama de catalisador por hora, pode-se definir as taxas de geração de calor conforme mostrado na Tabela 5.9, utilizando a Equação 4.6, discutida anteriormente.

$$Q_2 = Q_1 \left(\frac{R_1}{R_2} \right)^3 \quad 4.6$$

Tabela 5.9 – Taxa de geração de energia para partículas de tamanhos variados.

Diâmetro da partícula (μm)	Taxa volumétrica de calor (W/m^3)
50	$3,2 \times 10^9$
100	$4,0 \times 10^8$
200	$5,0 \times 10^7$
300	$1,5 \times 10^7$
400	$6,25 \times 10^6$
500	$3,2 \times 10^6$

Os resultados das simulações para as condições descritas na Tabela 5.9 estão apresentados na Figura 5.43.

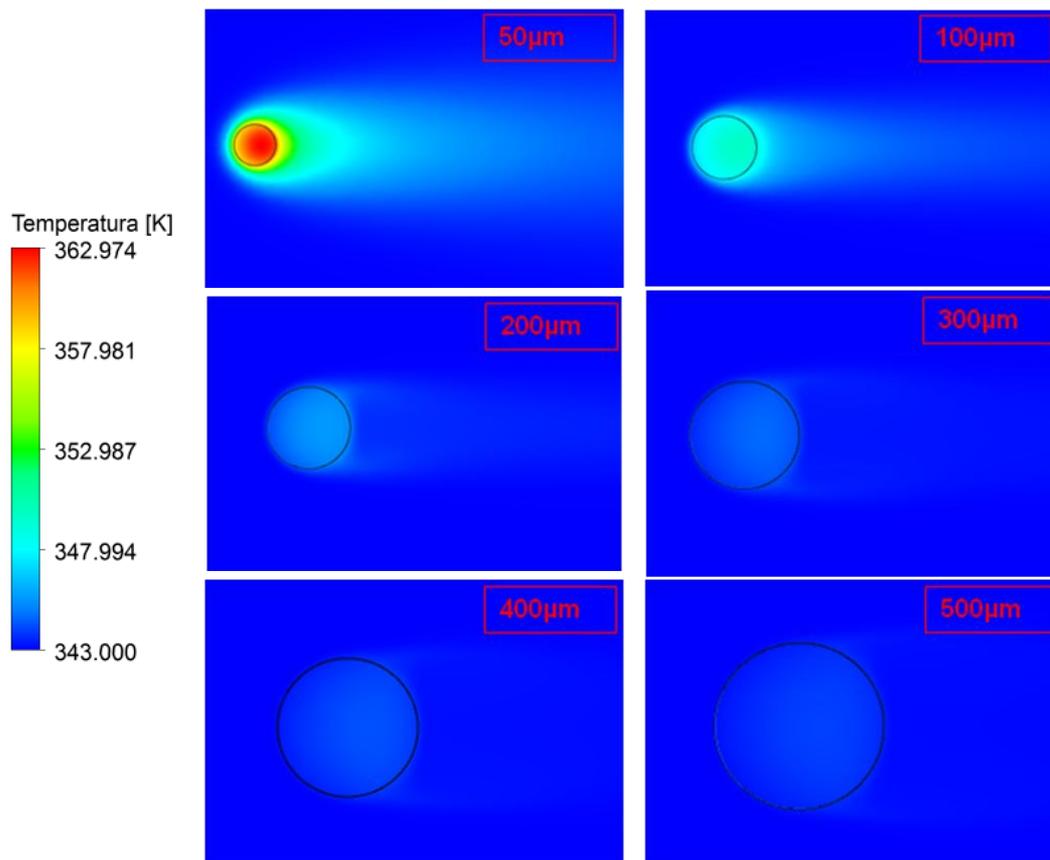


Figura 5.43 – Partículas de tamanhos diferentes com $R_p = 50 \text{ kg}_{\text{pol}}/\text{g}_{\text{cat}}/\text{h}$.

Nesse caso pode-se perceber que os problemas com temperaturas elevadas é mais acentuado nas partículas pequenas, principalmente para partículas muito pequenas, abaixo de $100 \mu\text{m}$, por exemplo. Justamente por esse motivo se faz necessária uma operação de pré-polimerização em ambiente bastante controlado, como mencionado por

SAMSON *et al.* (1998). Problemas com a elevação de temperatura podem se tornar muito mais significativos quando abordados no *downer*, onde as partículas estão em contato e a troca de calor com o fluido é prejudicada. Avaliando apenas o tamanho médio de partículas, entre 200 e 300 μm , parece não haver problemas para o controle de temperatura das partículas, pelo menos na zona do *riser*.

A variação das taxas de polimerização e, conseqüentemente, das taxas de geração de calor na partícula foram ainda avaliadas para diversos tamanhos. Dessa forma, avaliou-se diversas taxas de polimerização (quilograma de polímero por grama de catalisador por hora) para um mesmo tamanho. Na Tabela 5.10 estão apresentados os valores de taxa de geração de calor para diversos tamanhos de partícula e diversas taxas de polimerização.

Tabela 5.10 – Variações de taxas de geração de energia para partículas de tamanhos variados.

Diâmetro da Partícula (μm)	Taxa volumétrica de calor (W/m^3)			
	5 kg/(g.h)	25 kg/(g.h)	50 kg/(g.h)	100 kg/(g.h)
50	$3,2 \times 10^8$	$1,6 \times 10^9$	$3,2 \times 10^9$	$6,4 \times 10^9$
100	$4,0 \times 10^7$	$2,0 \times 10^8$	$4,0 \times 10^8$	$8,0 \times 10^8$
200	$5,0 \times 10^6$	$2,5 \times 10^7$	$5,0 \times 10^7$	$1,0 \times 10^8$
300	$1,5 \times 10^6$	$7,5 \times 10^6$	$1,5 \times 10^7$	$3,0 \times 10^7$
400	$6,25 \times 10^5$	$3,125 \times 10^6$	$6,25 \times 10^6$	$1,25 \times 10^7$
500	$3,2 \times 10^5$	$1,6 \times 10^6$	$3,2 \times 10^6$	$6,4 \times 10^6$

Os perfis de temperatura para uma partícula de 50 μm podem ser observados na Figura 5.44. Nota-se claramente que os perfis de temperatura são qualitativamente idênticos e se distinguem apenas de forma quantitativa. Mesmo para uma partícula com um taxa de geração de calor elevada (alta atividade do catalisador), as diferenças das temperaturas internas da partícula não parecem apresentar valores expressivos, apesar da baixa velocidade relativa do gás. Para atividades já relativamente altas (Figura 5.44c) essa diferença não passa de 5 graus, chegando a aproximadamente 10 graus apenas para taxas de geração de calor extremamente elevadas (Figura 5.44d). Comportamento parecido foi observado para todos os outros tamanhos de partículas e podem ser vistos também da Figura 5.45 até a Figura 5.49.

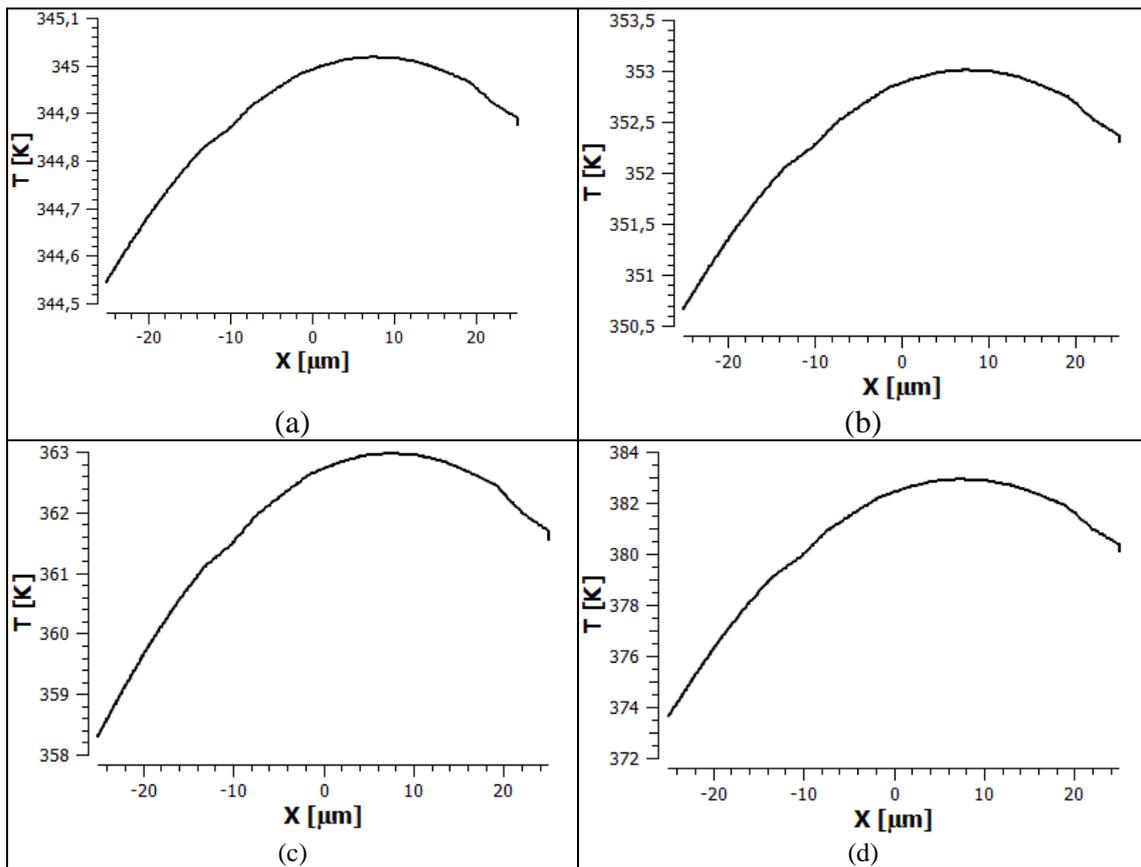


Figura 5.44 – Perfis de temperatura para $D = 50 \mu\text{m}$ e R_p : (a) 5, (b) 25, (c) 50 e (d) 100 $\text{kg}_{\text{pol}}/\text{g}_{\text{cat}}/\text{h}$.

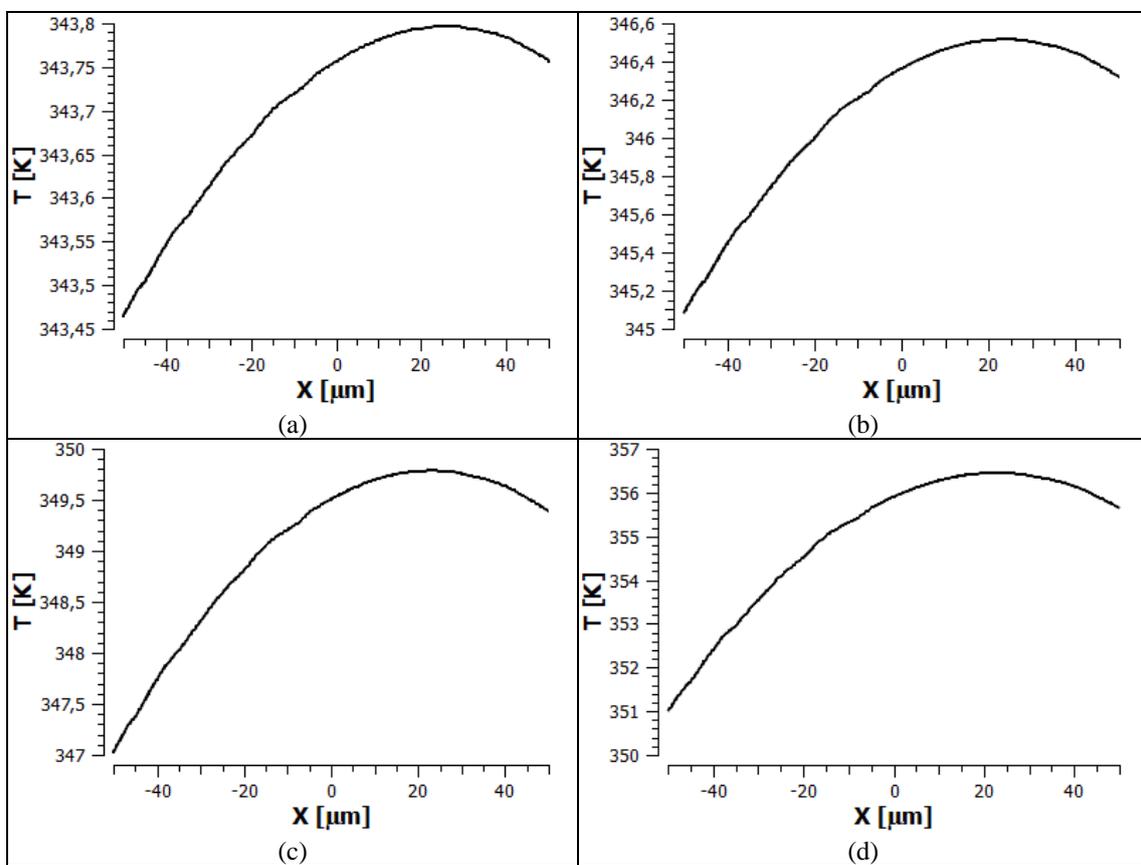


Figura 5.45 – Perfis de temperatura para $D = 100 \mu\text{m}$ e R_p : (a) 5, (b) 25, (c) 50 e (d) 100 $\text{kg}_{\text{pol}}/\text{g}_{\text{cat}}/\text{h}$.

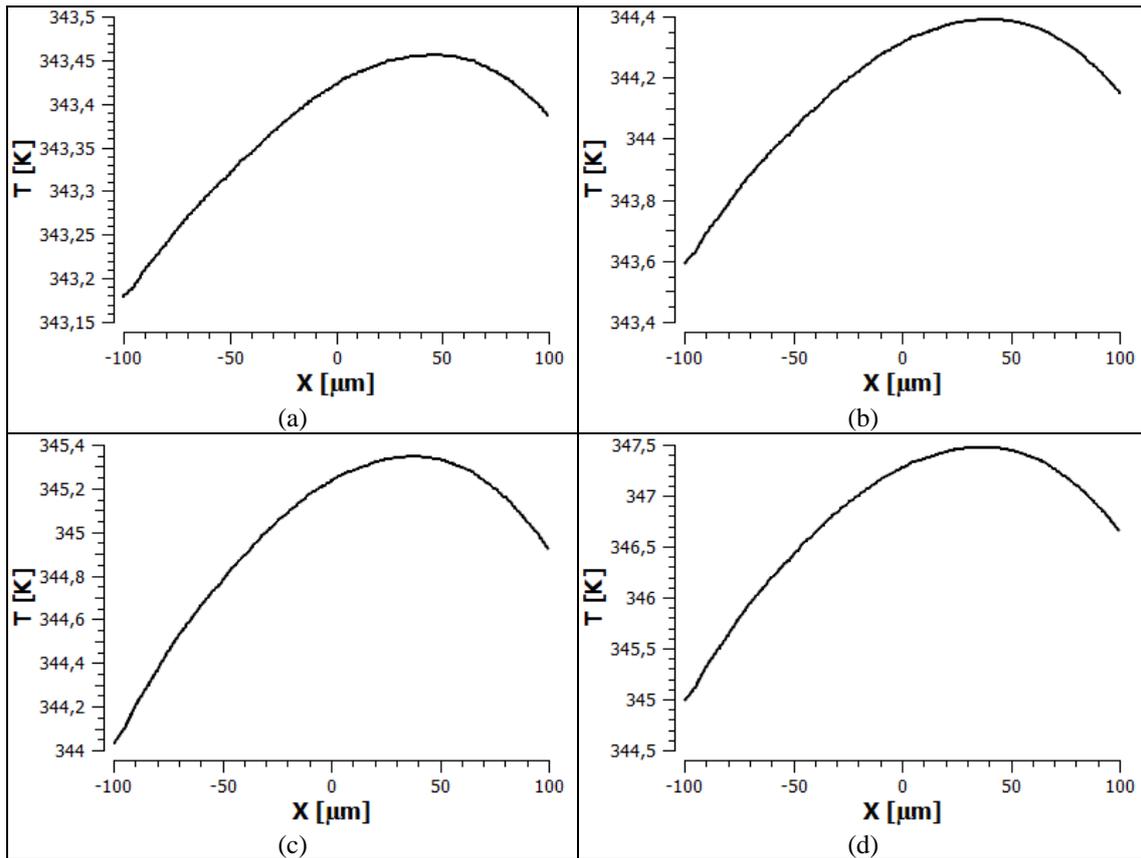


Figura 5.46 – Perfis de temperatura para $D = 200 \mu\text{m}$ e R_p : (a) 5, (b) 25, (c) 50 e (d) 100 kg_{pol}/g_{cat}/h.

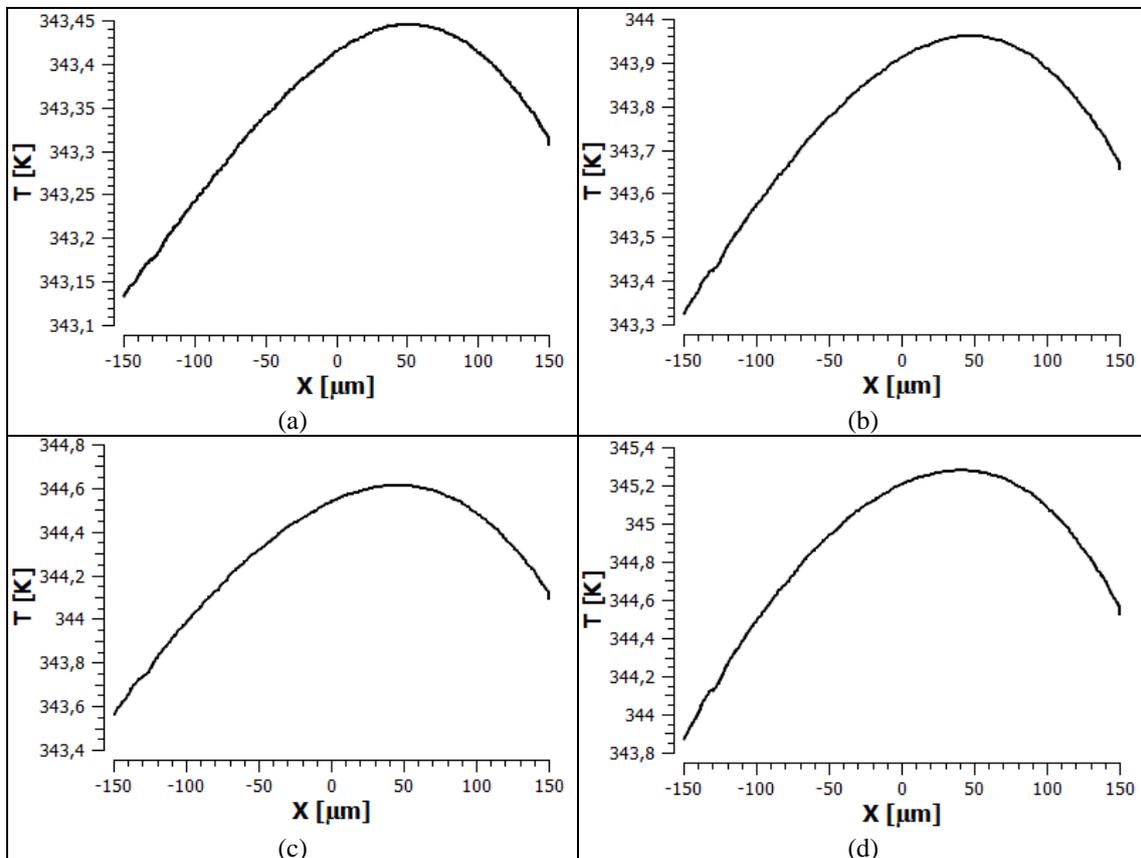


Figura 5.47 – Perfis de temperatura para $D = 300 \mu\text{m}$ e R_p : (a) 5, (b) 25, (c) 50 e (d) 100 kg_{pol}/g_{cat}/h.

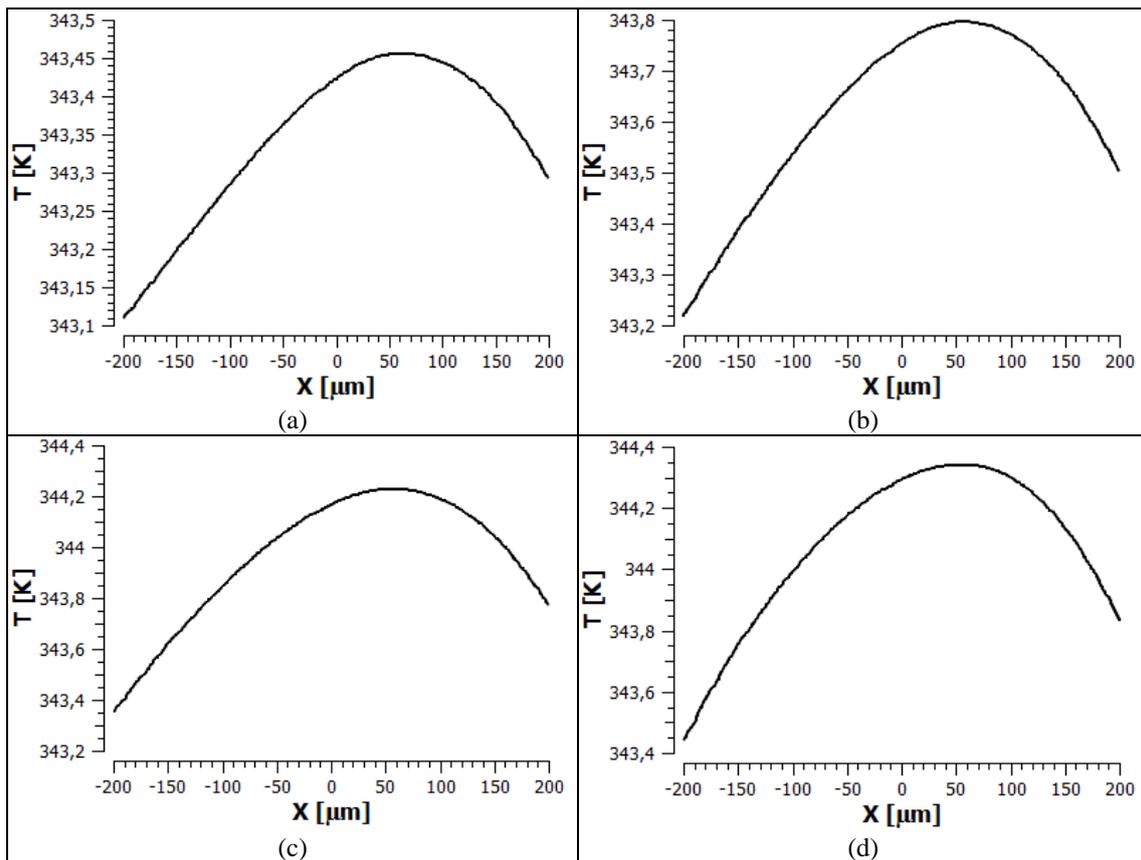


Figura 5.48 – Perfis de temperatura para $D = 400 \mu\text{m}$ e R_p : (a) 5, (b) 25, (c) 50 e (d) 100 kg_{pol}/g_{cat}/h.

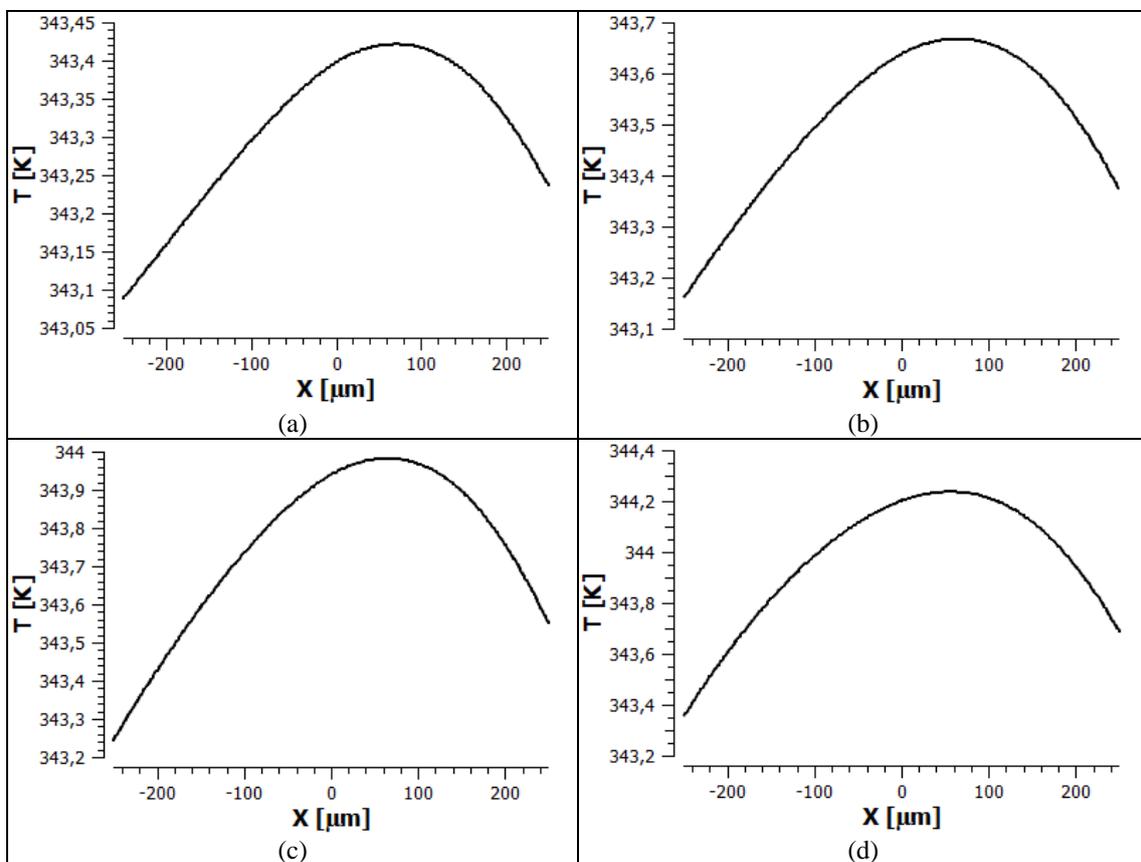


Figura 5.49 – Perfis de temperatura para $D = 500 \mu\text{m}$ e R_p : (a) 5, (b) 25, (c) 50 e (d) 100 kg_{pol}/g_{cat}/h.

Para uma melhor visualização quantitativa, os resultados anteriores estão resumidos na Figura 5.50, em que se apresenta para cada tamanho analisado um único gráfico que contém os perfis relacionados com cada taxa de reação.

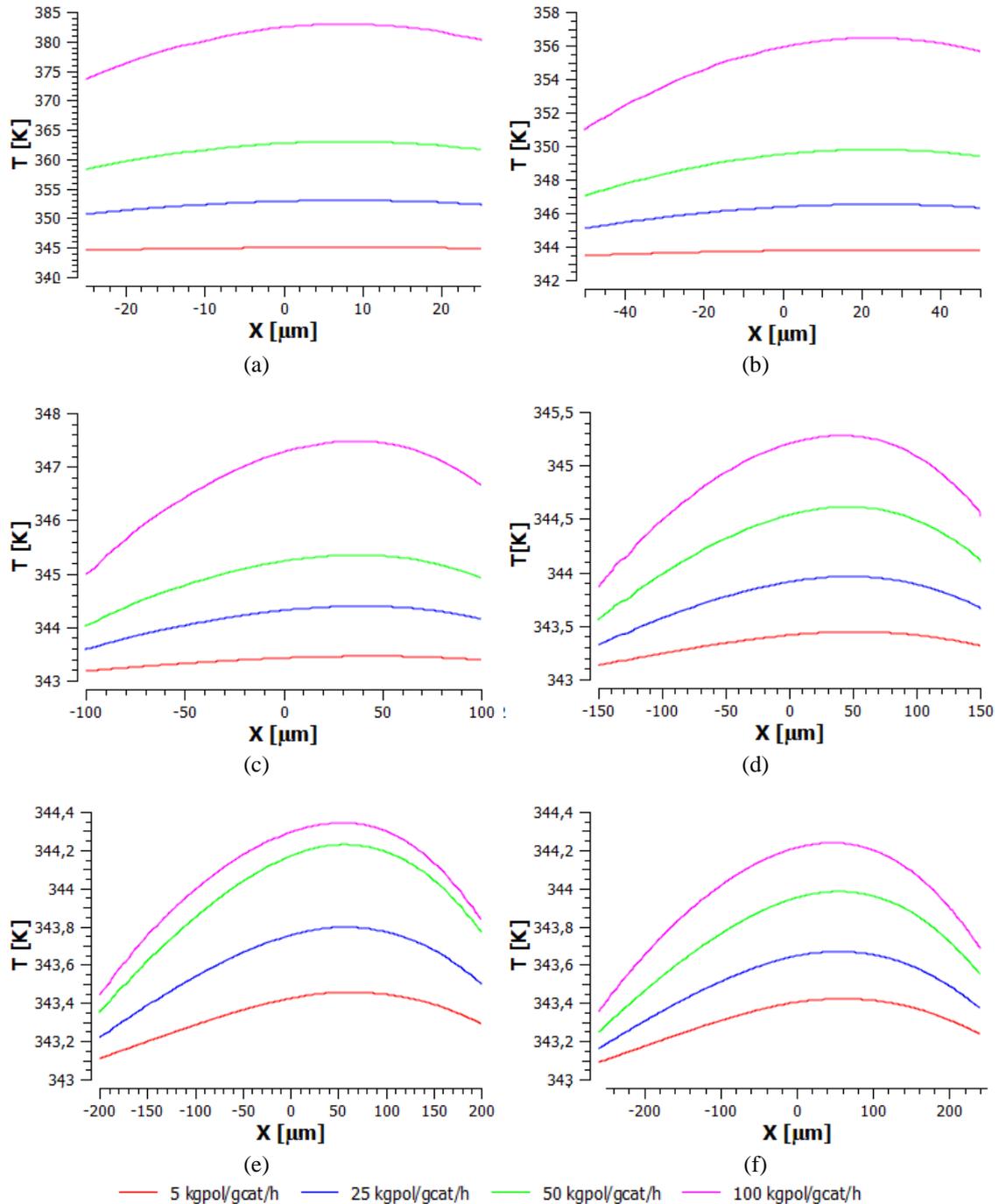


Figura 5.50 – Perfis de temperatura para diversas taxas de polimerização e diversos tamanhos: (a) 50, (b) 100, (c) 200, (d) 300, (e) 400 e (f) 500 μm .

Tomando por base os resultados apresentados na Figura 5.50, pode-se dizer que os perfis de temperatura qualitativos no interior da partícula praticamente independem das taxas de reação e são muito mais afetados por ações externas à partícula. Nota-se ainda que, para partículas maiores, esses perfis são praticamente independentes das taxas de reação também de forma quantitativa. De certa forma, esse fato é compreensível, visto que quanto maior é a partícula, maior também é a velocidade relativa do gás e, conseqüentemente, maior é o coeficiente de transferência de calor e menor é taxa volumétrica de geração de calor. Além disso, mesmo para taxas de reação relativamente altas, partículas grandes têm a massa de catalisador distribuída em um volume também grande. Por outro lado, quando menor é a partícula, mais afetada ela é pela taxa de reação, apresentando perfis internos de temperatura bastante significativos, podendo dessa forma produzir polímeros com características heterogêneas e até mesmo superaquecer. Isso pode ainda ser mais agravante em partículas não isoladas, como discutido adiante.

Com base nos resultados obtidos, pode-se afirmar que, para as configurações dadas, apenas um partícula muito pequena com um taxa de reação muito grande (ou seja, com uma taxa de geração de calor bastante elevada, correspondendo a uma atividade catalítica muito alta) poderia levar a partícula a apresentar um perfil interno de temperatura de fato significativo, levando ao superaquecimento da partícula. É possível notar ainda que em decorrência do aparecimento desse perfil, em que as temperaturas mais elevadas estão no centro da partícula, caso se atinja o ponto de fusão, o ponto inicial de fusão estaria localizado mais ao centro da partícula. Assim, no caso de descontrole térmico, a reação seria interrompida primeiro no centro e em seguida a frente de fusão seria propagada na direção das partes mais externas da partícula.

Visto que um taxa de reação uniforme na partícula produz pouco efeito em relação aos perfis de temperatura e aquecimento interno, parece interessante avaliar como seria esse comportamento da troca de calor caso a taxa de reação, e conseqüentemente, a taxa de geração de calor seguisse a equação de Arrhenius, como esperado. Para simular esse efeito, propôs-se a Equação 5.21:

$$Q = Q_0 \exp \left[-\frac{E_a}{R_{ug}} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \right] \quad 5.21$$

Na Equação 5.21, Q representa a taxa volumétrica local de geração de calor, enquanto Q_0 é a taxa volumétrica de geração de calor na temperatura de referência, T_{ref} , já utilizada nas simulações e apresentada na Tabela 5.9 para uma atividade de 50 $\text{kg}_{\text{pol}}/\text{g}_{\text{cat}}/\text{h}$, E_a é a energia de ativação para a reação de polimerização, R_{ug} é a constante universal dos gases. Para os casos apresentados a seguir, foi considerada uma energia de ativação média de 10.000 cal/mol (ESTENOZ e CHIOVETTA, 1996; MATTOS NETO *et al.*, 2005; ZACCA e DEBLING, 2001) e temperatura de referência de 343k.

Os resultados apresentados a seguir foram obtidos com as mesmas condições dos casos anteriores. Estão apresentados ainda, para efeito de comparação, a simulação em que foi considerada a equação de Arrhenius e a simulação que considera uma taxa de reação constante (os primeiros resultados obtidos com as taxas de geração de calor da Tabela 5.9). Nesses casos a velocidade do gás também corresponde à velocidade relativa, e já apresentada na Tabela 5.3. A Figura 5.51 apresenta a comparação de resultados para uma partícula de 200 μm que leva em conta o termo de Arrhenius e a taxa de geração de calor constante.

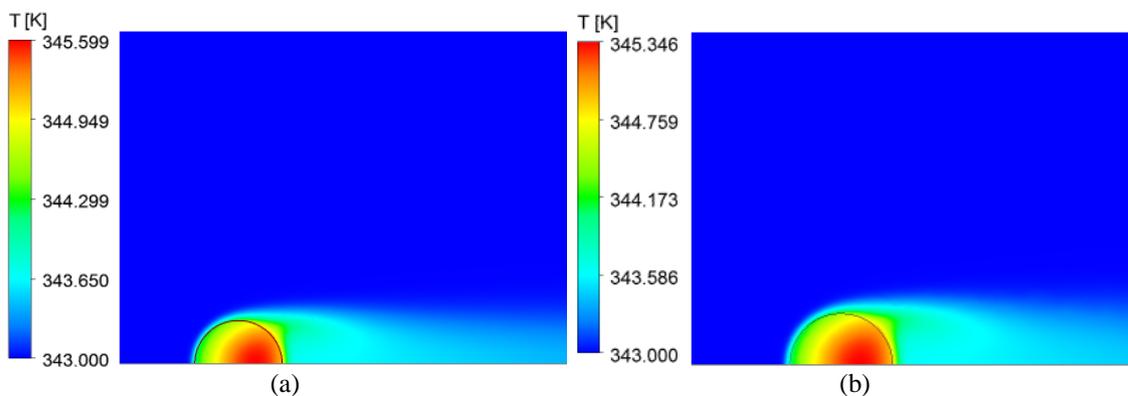


Figura 5.51 – Perfis de temperatura. $D = 200 \mu\text{m}$. Taxa (a) com termo de Arrhenius e (b) constante

Para partículas de tamanho médio, não parece haver muita diferença entre o caso com taxa de reação constante e dependente com a temperatura. O mesmo, já não pode ser dito para partículas menores, como é o caso apresentado na Figura 5.52 para uma partícula de 100 μm .

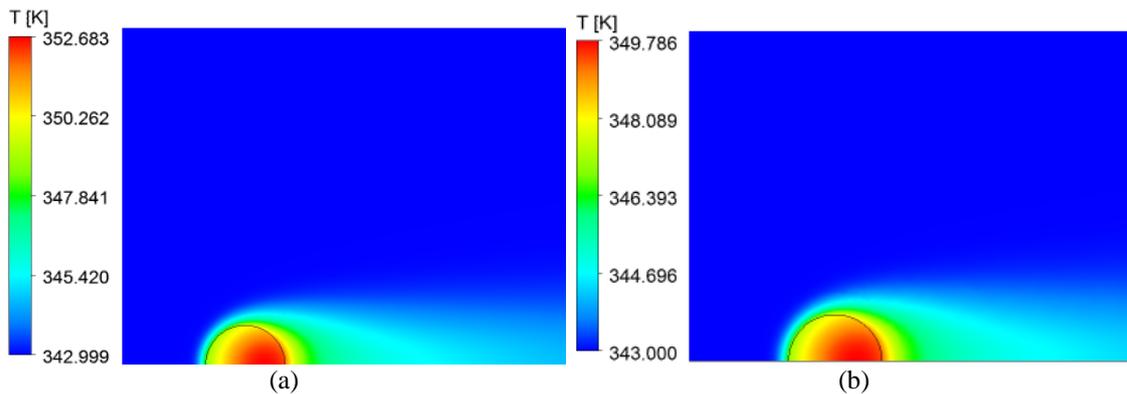


Figura 5.52 – Perfis de temperatura. $D = 100 \mu\text{m}$. Taxa (a) com termo de Arrhenius e (b) constante

Para partículas menores, a dependência da geração de calor parece exercer um efeito mais significativo, causando uma diferença de temperatura na partícula bem mais expressiva que no caso de partículas grandes. No entanto, para a partícula de $100 \mu\text{m}$, por exemplo, a diferença não foi suficiente para produzir superaquecimento, diferente do que ocorre no caso de uma partícula de $50 \mu\text{m}$, apresentado na Figura 5.53.

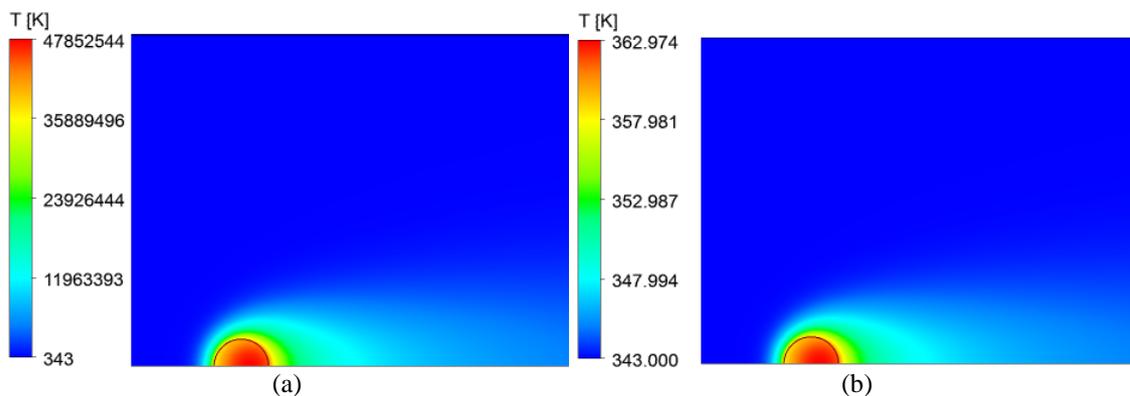


Figura 5.53 – Perfis de temperatura. $D = 50 \mu\text{m}$. Taxa (a) com termo de Arrhenius e (b) constante.

Para partículas bem pequenas, como nesse último caso, o resultado apontou uma temperatura extremamente elevada e irreal, levando a partícula ao superaquecimento, o que conseqüentemente interromperia a reação devido à fusão do polímero e desativação do catalisador. Deve-se atentar ao fato da temperatura apresentada na Figura 5.53a ter tal dimensão devido não ter sido adotado um critério de parada para a simulação, como ao atingir a temperatura de fusão, por exemplo. Como a partícula é muito pequena, a velocidade terminal é muito baixa e mesmo para a taxa de reação constante a

temperatura no interior da partícula já se mostrou bastante elevada devido à menor troca de calor com o meio. Sendo assim, era de se esperar que com o termo de Arrhenius esse gradiente de temperatura fosse ainda maior. No entanto, esse último resultado precisar ser analisado com certa cautela, pois escrever a taxa de reação na forma proposta por Arrhenius sem levar em conta outros fatores pode gerar interpretações bastante errôneas. Vale lembrar que a reação de polimerização é exotérmica e que, por isso, se a taxa de reação depende de forma direta da temperatura, cria-se um efeito cascata positivo; ou seja, com o aumento da temperatura há também um aumento da taxa de reação, que por sua vez causa aumento ainda maior da temperatura. No entanto, há outros efeitos a serem considerados como, por exemplo, a degradação do catalisador com a temperatura, que causa desativação dos sítios catalíticos, e o crescimento acelerado da partícula, que dilui o catalisador na massa polimérica, como propõe o Modelo do Fluxo Polimérico. Ambos os efeitos agem no sentido de diminuição da taxa de reação e de geração de energia. Levando em conta ainda que com o crescimento da partícula sua velocidade terminal aumenta, ocorre ainda o aumento do coeficiente de transferência de calor por convecção.

Para considerar o crescimento da partícula com a taxa de reação seria necessário abandonar a consideração de tamanho fixo no modelo, o que implicaria na configuração de um problema de fronteiras móveis. Uma forma de descrever esse problema foi implementar um modelo que conseguisse representar qualquer tamanho de partícula para uma atividade catalítica específica por meio de uma geometria única. Para isso, o modelo precisa ser capaz de, para um instante de tempo qualquer, fornecer qual seria o tamanho da partícula e todos os outros dados envolvidos, como taxa de geração de calor, a velocidade terminal, a temperatura, representando-os em um geometria única para qualquer instante.

Para avaliar a consistência da implementação de um modelo desse tipo, tomou-se por base os casos anteriores, sem o termo de Arrhenius na taxa de reação. Sendo assim, a taxa volumétrica de geração de energia dependem da taxa de reação e pode ser escrita como na Equação 4.6 apresentada na Seção 4.1 e rescrita abaixo.

$$\dot{Q}_{vol} = \frac{R_p \rho_{cat} \frac{4}{3} \pi R_0^3}{\frac{4}{3} \pi R^3} \Delta H_p \quad 4.6$$

Assim, o diâmetro da partícula pode ser calculado por meio da Equação 5.22.

$$\rho \frac{dV}{dt} = R_p \rho_{cat} V_0 \quad 5.22$$

em que dV é a variação de volume, e R_p é a taxa de reação. Então a variação de diâmetro pode ser dada pela Equação 5.23:

$$D(t) = \left[\frac{R_p \rho_{cat} \frac{\pi \cdot (20 \mu m)^3}{6}}{\rho_s} t + D(0)^3 \right]^{\frac{1}{3}} \quad 5.23$$

Nesse caso, $20 \mu m$ é o tamanho inicial da partícula de catalisador puro, antes mesmo da pré-polimerização, e $D(0)$ é tamanho da partícula no tempo inicial, ou seja, é o tamanho da partícula que entra no MZCR. Considerando que a partícula pré-polimerizada entra no reator com $50 \mu m$, esse foi o valor de $D(0)$. Assim, o diâmetro da partícula pode ser calculado e a taxa de geração de calor corrigida com o tempo.

Buscando não utilizar fronteiras móveis e, ainda sim, simular uma partícula em crescimento, foi utilizada uma geometria fixa (um tamanho de partícula fixo), por exemplo $200 \mu m$, fazendo uma compensação na taxa de geração de calor para que uma partícula de tamanho qualquer pudesse sempre ser representada por uma partícula de tamanho único. Essa equivalência é conseguida utilizando a taxa de geração de energia na forma da Equação 5.24.

$$Q = Q(D(t)) \left(\frac{D(t)}{200 \mu m} \right)^2 \quad 5.24$$

Essa relação entre as taxas e os diâmetros da geometria utilizada e da partícula a ser representada por tal geometria vem da equação de balanço de energia para a

partícula. Considerando, por exemplo, estado estacionário e transferência de calor unidimensional para uma esfera que gera calor, o balanço de energia fornece a Equação 5.25 (equação da difusão em coordenadas cilíndricas).

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(k_{e,s} \cdot r^2 \frac{dT}{dr} \right) + Q = 0 \quad 5.25$$

Considerando $\xi = r/R$, a adimensionalização da equação acima fornece a Equação 5.26

$$\frac{1}{\xi^2} \frac{d}{d\xi} \left(k \cdot \xi^2 \frac{dT}{d\xi} \right) + Q \cdot R^2 = 0 \quad 5.26$$

Como o R será sempre constante para esse caso, então a relação $(Q \cdot R^2)$ também deve ser sempre constante e permite escrever a equivalência apresentada na Equação 5.24. Isso significa que após calculada a taxa de geração para o tamanho da partícula em um instante de tempo qualquer, para que essa partícula possa ser representada (em termos de geração de energia) por uma partícula de 200 μm , a taxa calculada deve ser corrigida pela relação dos diâmetros ao quadrado.

No entanto, para que tal representação fosse válida, também foi preciso fazer correções na velocidade do escoamento sobre a partícula; caso contrário, uma partícula de tamanho diferente não poderia ser representada por uma partícula de 200 μm . Para isso, os valores de velocidade relativa foram corrigidos para garantir a que o resfriamento da partícula fosse condizente com o diâmetro da partícula no instante de tempo. Assim, a velocidade do escoamento externo admitindo o número de Reynolds associado com $D(t)$ pode ser calculado pela correção aplicada na Equação 5.27:

$$v(t) = v_{r,s}(t) \frac{D(t)}{200 \mu\text{m}} \quad 5.27$$

Na Equação 5.27, $v_{r,s}(t)$ é a velocidade terminal da partícula com tamanho $D(t)$, calculada com base nas Equações 4.8 a 4.10. A verificação dessa implementação foi realizada comparando os resultados atuais com os resultados obtidos anteriormente, que consideravam tamanhos fixos e regime estacionário. Essa comparação está

apresentada na Figura 5.54 para a partícula de diâmetro 50 μm e na Figura 5.55 para a partícula de diâmetro 100 μm , ambas representadas pela geometria que considera uma partícula de diâmetro 200 μm .

Conforme pode ser visto na Figura 5.54 e na Figura 5.55, os resultados são bastantes próximos e o modelo descrito pode então ser usado para representar os perfis e variações de temperaturas para a partícula em crescimento, utilizando uma geometria de referência sem fronteiras móveis. Confirmados os resultados acima, a Figura 5.56 mostra a variação da taxa de geração de energia em função do diâmetro, que corresponde exatamente à Tabela 5.9.

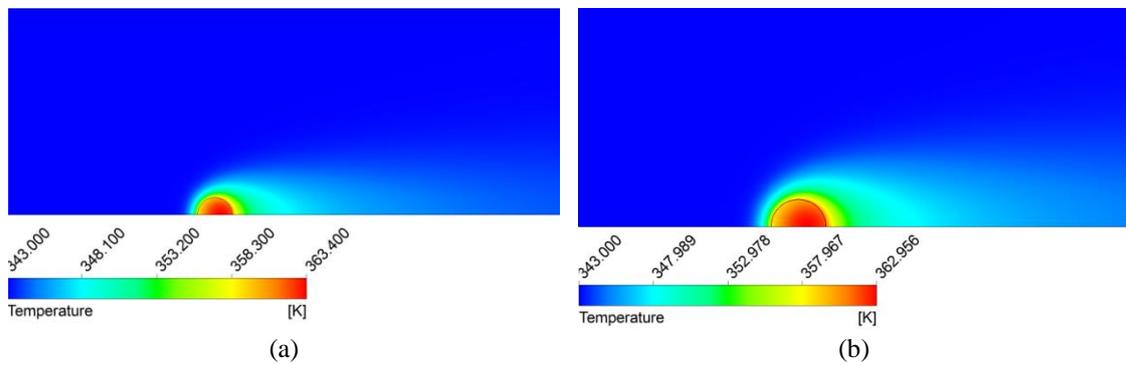


Figura 5.54 – Comparação do perfil de temperatura na simulação da (a) partícula de 50 μm e da (b) partícula de 50 μm representada por uma partícula de 200 μm .

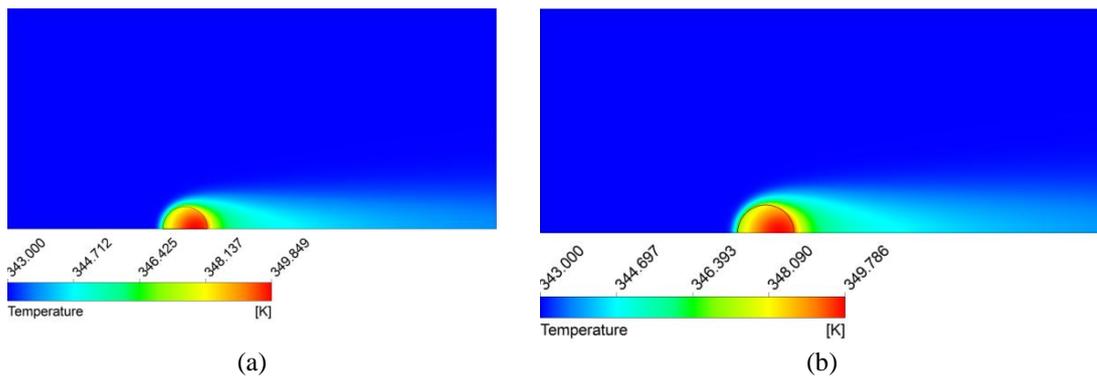


Figura 5.55 – Comparação do perfil de temperatura na simulação da (a) partícula de 100 μm e da (b) partícula de 100 μm representada por uma partícula de 200 μm .

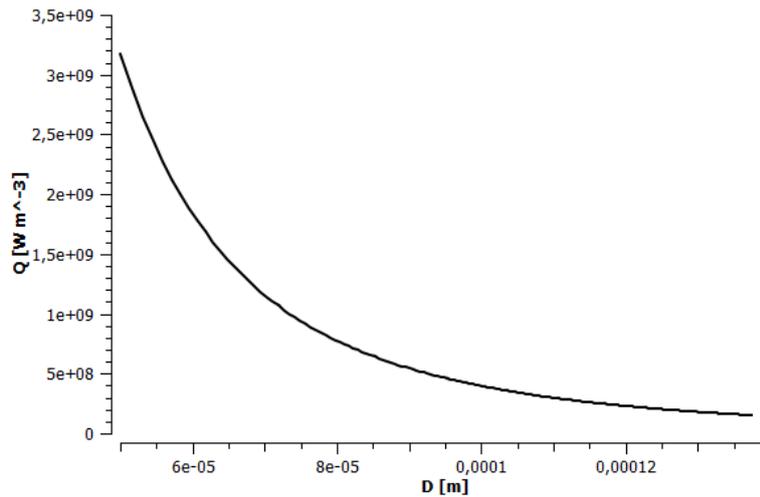


Figura 5.56 – Variação da taxa de geração de calor com o aumento do diâmetro da partícula. Geração de calor volumétrica uniforme

Uma vez que o modelo acima foi considerado consistente, foi possível implementar a taxas de reação dependente da temperatura acrescentando o termo de Arrhenius, mas agora considerando o crescimento da partícula. Nesse caso, utilizando a Equação 5.21 de geração de calor dependente da temperatura e combinando com a Equação 5.23, o diâmetro pode ser escrito conforme a Equação 5.28.

$$D(t) = \left[\frac{R_p \cdot \exp \left[-\frac{E_a}{R_{ug}} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \right] \cdot \rho_{cat} \frac{\pi \cdot (20 \mu m)^3}{6} \frac{6}{\pi}}{\rho_s} \Delta t + D(t^0)^3 \right]^{\frac{1}{3}} \quad 5.28$$

em que, $D(t^0)$ representa o diâmetro no passo de tempo anterior. A equação acima causa uma certa dificuldade em calcular o diâmetro da partícula em um determinado instante de tempo, pois cada ponto da partícula apresenta uma taxa de reação diferente, visto que a temperatura interna não é exatamente uniforme. Dessa forma, o diâmetro calculado pela equação acima resultaria em valores diferentes em cada ponto na partícula. Uma integração poderia ser utilizada para representar a taxa de crescimento geral para a partícula, mas o CFX não permite usar esse tipo equação (com integração) nas condições de contorno e iniciais. Portanto, em uma primeira análise, foi utilizada a temperatura máxima da partícula no instante de tempo para calcular o diâmetro e a geração de calor, admitindo assim o pior caso; ou seja, aquele que produz mais calor e consequentemente possui maior aceleração da taxa de reação.

Como nesse caso será considerado um aumento da variação da taxa de reação com a temperatura, parece coerente a diminuição do termo R_p , pois caso essa consideração não seja feita é de se esperar atividades muito elevadas, possivelmente muito longe da realidade para os catalisadores utilizados nesse tipo de reação. Foi considerado para os casos abaixo $R_p = 25 \text{ kg}_{\text{pol}}/\text{g}_{\text{cat}}/\text{h}$.

Para efeito de comparação, na Figura 5.57 estão apresentadas as variações da taxa de geração de energia com diâmetro para comparação entre os casos com a taxa de reação constante e taxa de reação dependente da temperatura. Nessa comparação foi utilizada para taxa constante $R_p = 50 \text{ kg}_{\text{pol}}/\text{g}_{\text{cat}}/\text{h}$ e para taxa de reação com termo de Arrhenius, $R_p = 25 \text{ kg}_{\text{pol}}/\text{g}_{\text{cat}}/\text{h}$.

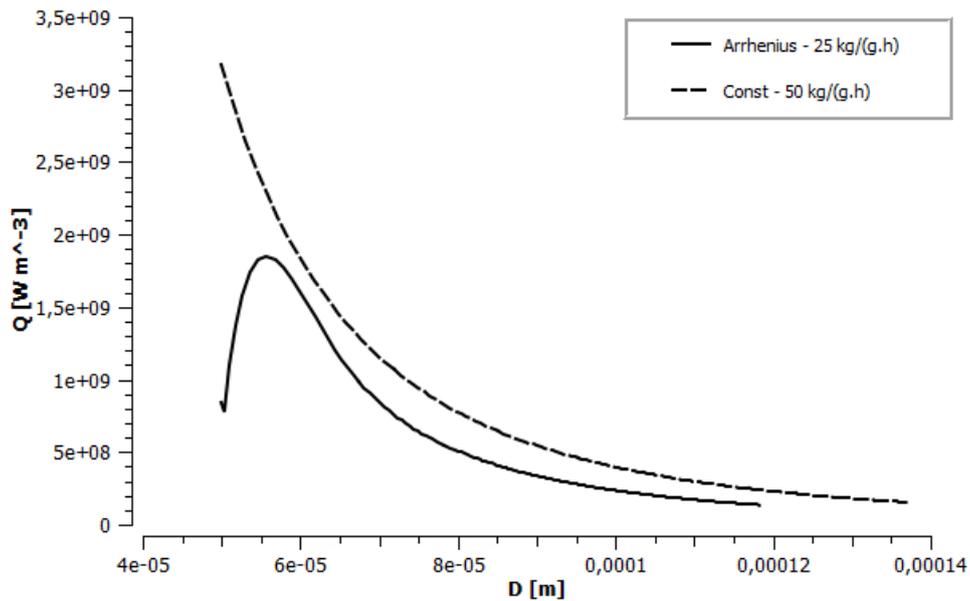


Figura 5.57 – Variação da taxa de geração de energia com o diâmetro. Constante e com termo de Arrhenius.

Pode-se observar que, ao considerar a variação da taxa com a temperatura da partícula, foi preciso utilizar uma taxa de reação quase duas vezes menor do que aquela utilizada para taxa constante, a fim de obter praticamente o mesmo resultado. Para a taxa variando com a temperatura, nota-se ainda um pico da curva em relação ao diâmetro, o que é coerente visto que, a menor partícula é aquela que vem do pré-polymerizador e entra fria no reator, aqui considerada com temperatura inicial de 20 °C. A partícula aquece até uma determinada temperatura, e em contra-partida o diâmetro da partícula também aumenta, ocorrendo a "diluição" do catalisador na massa polimérica da partícula. Para um certo tamanho, a taxa de geração se torna tão diluída que começa a

diminuir, à medida que a partícula continua a crescer. Da mesma forma, encontra-se um máximo de temperatura para a partícula em crescimento, como pode ser observado na Figura 5.58.

Nesse caso a partícula atingiu uma temperatura máxima de aproximadamente 357 K. O importante notar aqui é que, mesmo para uma partícula que atinge temperaturas elevadas, o gradiente de temperatura ainda é pequeno. Isso pode ser visto na Figura 5.59, que mostra a diferença de temperatura ($T_{\max} - T_{\min}$) dentro da partícula com a evolução do diâmetro.

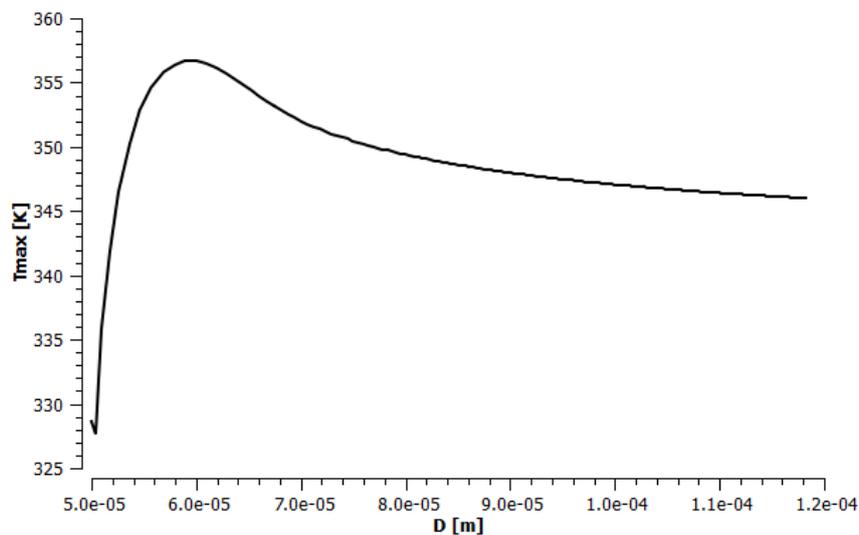


Figura 5.58 – Variação da temperatura máxima com o diâmetro. Com Arrhenius e $R_p = 25 \text{ kg}_{\text{pol}}/\text{g}_{\text{cat}}/\text{h}$.

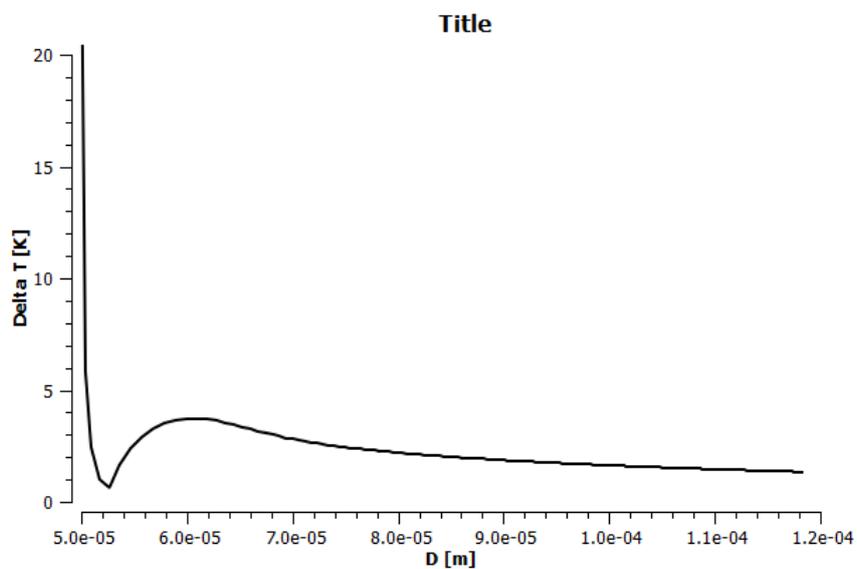


Figura 5.59 – Diferença máxima de temperatura no interior da partícula com a variação do diâmetro. $R_p = 25 \text{ kg}_{\text{pol}}/\text{g}_{\text{cat}}/\text{h}$.

É interessante observar que os perfis de temperatura no interior da partícula podem ser considerados pequenos para quase todo caso, pois em poucos segundos a partícula já dobrou de tamanho e a partir daí os perfis são muito menos relevantes. A partícula poderia então ser considerada basicamente com temperatura homogênea. É importante lembrar ainda que os casos acima estão desprezando o decaimento da reação, além dos efeitos de rotação que homogenizam ainda mais os perfis e contribuem também para o resfriamento e atenuação dos perfis de temperatura da partícula. Analisando ainda a Figura 5.58 e a Figura 5.59 é possível calcular a diferença de temperatura entre a superfície da partícula e o gás para o ponto de maior taxa de geração de calor, o que fornece uma diferença máxima de aproximadamente 9,5 K. Além disso a Figura 5.59 mostra um gradiente máximo no interior da partícula de aproximadamente 4 K.

A seguir estão os resultados da mesma análise anterior, porém considerando $R_p = 40 \text{ kg}_{\text{pol}}/\text{g}_{\text{cat}}/\text{h}$.

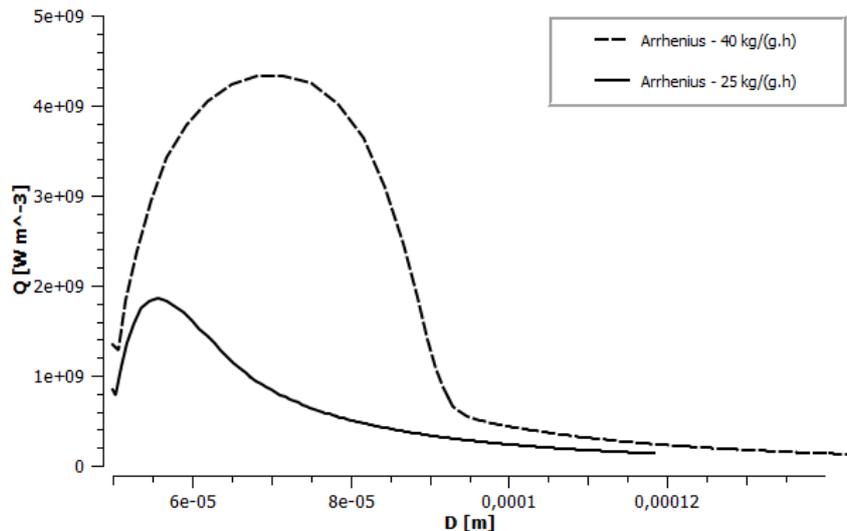


Figura 5.60 – Variação da temperatura máxima com o diâmetro. Com Arrhenius e $R_p = 40 \text{ kg}_{\text{pol}}/\text{g}_{\text{cat}}/\text{h}$.

Nota-se pela Figura 5.60 que a taxa de geração de energia máxima para esse caso mais que dobrou em relação ao anterior, atingindo valores correspondentes a uma atividade equivalente a $180 \text{ kg}_{\text{pol}}/\text{g}_{\text{cat}}/\text{h}$ para taxa de reação constante; ou seja, muito mais alta que as consideradas até o momento. Analisando a temperatura máxima, pode-se encontrar alguns problemas, como pode ser visto na Figura 5.61. Para uma atividade catalítica de $40 \text{ kg}_{\text{pol}}/\text{g}_{\text{cat}}/\text{h}$ na condição de referência e considerando a variação da taxa de reação com a temperatura, atingiu-se uma temperatura máxima próxima a 394 K que

já é suficiente para causar a interrupção da reação para alguns tipos de polímeros, devido ao derretimento da massa formada.

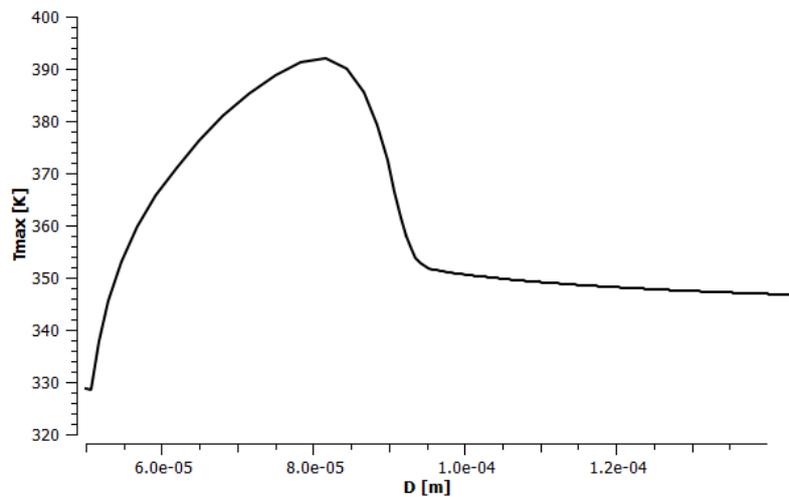


Figura 5.61 – Variação da temperatura máxima com o diâmetro. Com Arrhenius e $R_p = 40 \text{ kg}_{\text{pol}}/\text{g}_{\text{cat}}/\text{h}$.

Isso mostra que para taxas ainda maiores, o problema só tende a se agravar, mas é preciso perceber que a atividade catalítica da Figura 5.61 já pode ser considerada uma atividade elevada para o tipo de aplicação. Mas, mesmo para temperaturas tão altas, a diferença máxima de temperatura dentro da partícula não atingiu valores tão elevados, embora essa diferença já não possa ser ignorada (Figura 5.62).

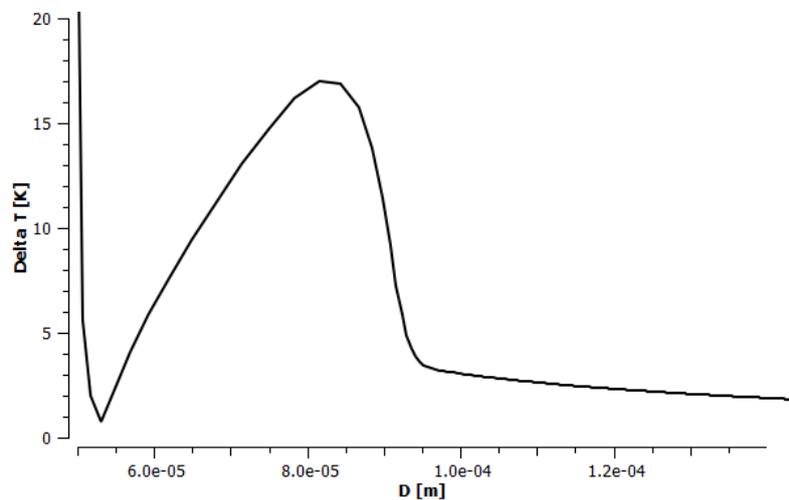


Figura 5.62 – Diferença máxima de temperatura no interior da partícula com a variação do diâmetro. $R_p = 40 \text{ kg}_{\text{pol}}/\text{g}_{\text{cat}}/\text{h}$.

Com base nos resultados acima, identifica-se um gradiente de temperatura externo máximo de 32 K (no ponto de maior temperatura), enquanto que o gradiente interno é de aproximadamente 17 K. A equação de crescimento 5.28 também foi avaliada utilizando a temperatura média da partícula ao invés da temperatura máxima

como apresentado anteriormente. O uso da temperatura média pode ser justificado ao se avaliar a taxa de geração de calor média considerando o termo de Arrhenius para uma partícula de determinado tamanho. Por exemplo, para uma partícula de diâmetro 100 μm em estado estacionário (Figura 5.52a) a taxa de geração de calor média \bar{Q} pode ser determinada pela Equação 5.29.

$$\bar{Q} = \frac{1}{V} \int_V Q dV \quad 5.29$$

Nesse caso obtém-se um taxa média de $\bar{Q} = 5,59 \times 10^8 \text{ W/m}^3$. Utilizando então a Equação 5.21 para o cálculo da taxa de geração de calor com a temperatura média da partícula ($\bar{T}_s = 351 \text{ K}$) obtém-se exatamente o mesmo valor de taxa de geração de calor, enquanto que ao utilizar a temperatura máxima ($T_{\text{máx}} = 352,7 \text{ K}$) encontra-se uma taxa média de $5,99 \times 10^8 \text{ W/m}^3$. Dessa forma, os mesmos comparativos realizados anteriormente são apresentados a seguir utilizando a temperatura média da partícula. Na Figura 5.63 estão apresentadas as variações de taxa de geração de energia com o diâmetro.

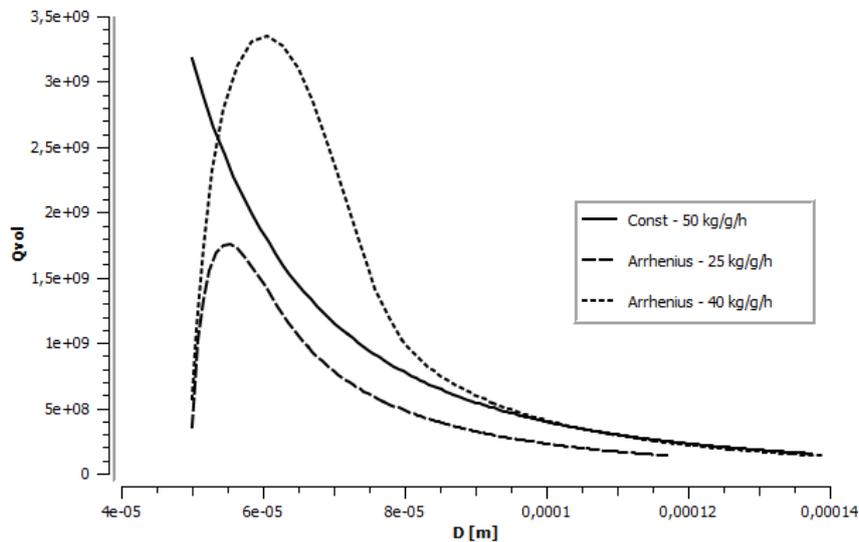


Figura 5.63 – Variação da taxa de geração de energia com o diâmetro. Constante e com termo de Arrhenius utilizando \bar{T}_s .

Nesse caso é possível notar que mesmo para taxas de reação elevadas taxa de geração de calor ainda é moderada, com valores máximos bem abaixo dos obtidos na primeira análise, na qual foi considerada a temperatura máxima da partícula para o cálculo das taxas. Ainda assim, o comportamento é parecido, ou seja, o aumento da taxa acelera

o crescimento da partícula, de modo que o aumento acelerado no tamanho da partícula contribui para a "diluição" da taxa de geração de calor fazendo com que essa taxa comece a diminuir. As variações de temperatura máxima e do gradiente de temperatura no interior da partícula podem ser observados na Figura 5.64 e Figura 5.65, respectivamente.

Observa-se na Figura 5.64 que a temperatura máxima na partícula é de aproximadamente 371 K para $R_p = 40 \text{ kg}_{\text{pol}}/\text{g}_{\text{cat}}/\text{h}$, bem abaixo dos resultados apresentados anteriormente, e que em muitos casos não seria suficiente para causar a fusão do polímero. Além disso, o gradiente de temperatura no interior da partícula é bem menos significativo, estando abaixo de 10 K, e o gradiente externo máximo é de aproximadamente 20,5 K.

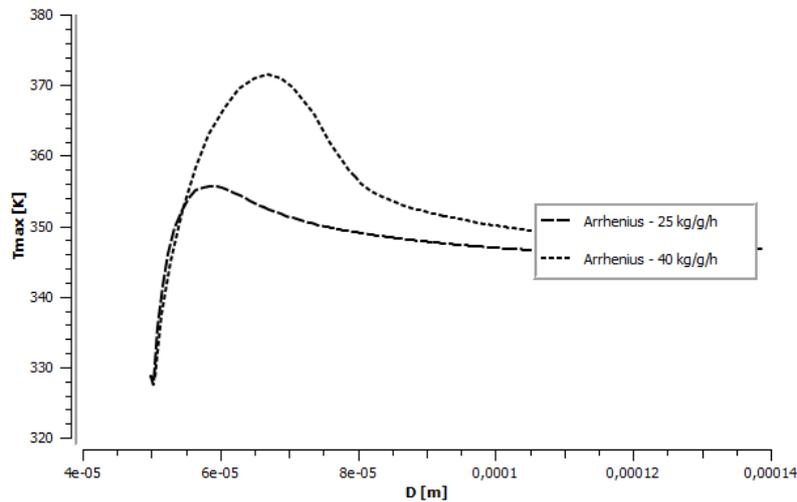


Figura 5.64 – Variação da temperatura máxima com o D . Com o termo de Arrhenius utilizando \bar{T}_s .

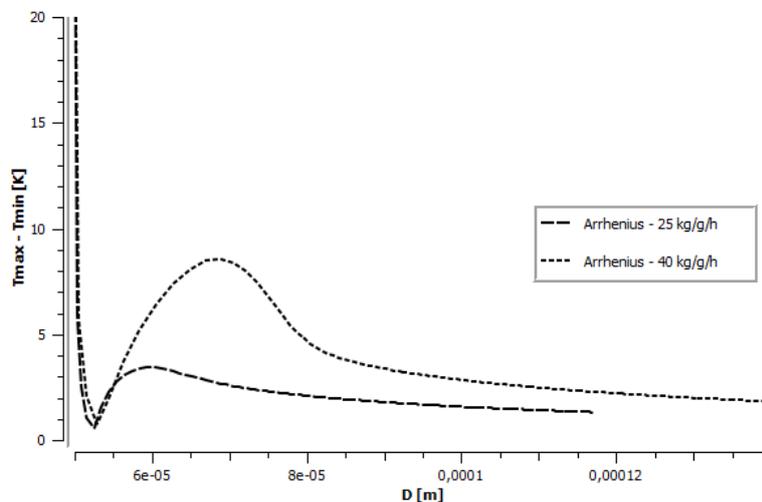


Figura 5.65 – Diferença máxima de temperatura no interior da partícula com a variação do D . Com o termo de Arrhenius utilizando \bar{T}_s .

De acordo com os resultados apresentados, a utilização do termo de Arrhenius para taxas de reação na simulação de partículas muito pequenas pode levar a gradientes de temperatura superestimados quando não considerado o aumento na taxa de crescimento da partícula. Nota-se ainda que o uso da temperatura média da partícula para o cálculo da taxa de reação média, e consequentemente, a taxa de geração de calor média é mais correto e mostra que a partícula dificilmente atingiria temperaturas suficientes para ocasionar o descontrole térmico para atividades catalíticas da ordem de algumas dezenas de $\text{kg}_{\text{pol}}/\text{g}_{\text{cat}}/\text{h}$. Esses últimos resultados, no entanto, não diminuem a relevância dos resultados anteriores (utilizando $T_{\text{máx}}$ no cálculo da taxa de geração de energia), visto que tais resultados podem representar casos em que as atividades dos catalisadores são ainda maiores que as utilizados no presente trabalho.

O efeito da variação de taxa de geração de calor com a temperatura, no entanto, poderia se tornar mais significativo no *downer* do reator onde a concentração de partículas é muito maior, o que poderia prejudicar a troca de calor com o gás, principalmente pela maior possibilidade da elevação da temperatura do gás e o movimento das partículas é mais restrito não sendo possível os efeitos de rotação como visto anteriormente. No entanto, essa parte do equipamento, embora com uma concentração maior de partículas, trabalha com temperaturas mais baixas para o gás, justamente com intuito de prevenir tais situações. Ainda assim, esses resultados sugerem que um conjunto de partículas próximas ou aglomeradas, como no *downer* ou *clusters* no *riser*, possa potencializar ainda mais tais problemas. A proximidade das partículas está discutida na seção seguinte.

5.4.1– Comentários de Fechamento

A forma dos perfis de temperatura internos se mostrou independentes da taxa de reação, sendo que a taxa de reação apenas aumenta ou diminui as temperaturas máxima e mínima. Além disso, apenas taxas de reação extremamente elevadas (praticamente fora da realidade) e partículas muito pequenas são capazes de produzir um gradiente de temperatura relevante no interior da partícula. O modelo para o crescimento da partícula permitiu avaliar o efeito da taxa de reação sobre a taxa de crescimento sem que fosse preciso configurar um modelo com fronteiras móveis, o que facilitou bastante a

implementação dos casos estudados no ambiente de simulação, podendo servir de base para outros estudos, como por exemplo, a determinação do diâmetro máximo da partícula de catalisador com determinada atividade catalítica para que as partículas não superaqueçam.

5.5– Efeito da concentração de partículas

Nesta seção estão apresentadas as discussões a respeito das considerações de partículas isoladas e não isoladas. Como apresentado na Seção 4.3 deste trabalho, uma primeira estimativa para determinar o quão distante as partículas estão umas das outras é o cálculo da relação L/D para uma partícula arbitrária contida em volume também arbitrário, mas considerando a fração volumétrica de sólido presente no sistema.

A variação da razão L/D com a fração volumétrica de sólido é dada pela Equação 4.18 e está apresentada na Figura 5.66 abaixo.

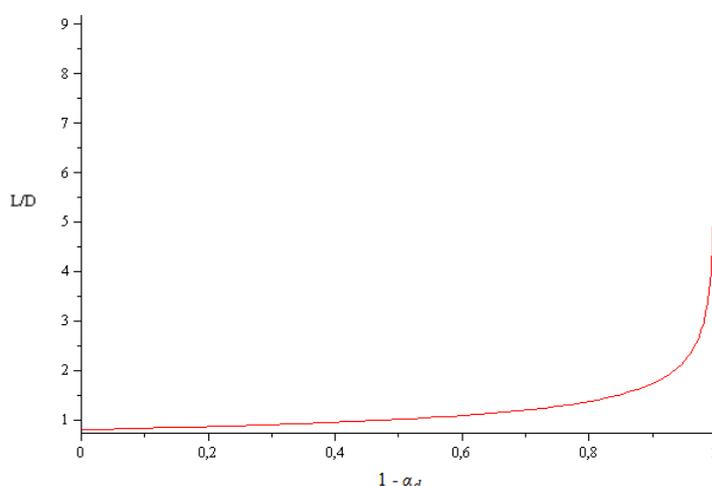


Figura 5.66 – Espaçamento inter-partículas em função da fração volumétrica de sólido.

Conforme pode ser observado na figura acima, dificilmente um problema real de sistemas de polimerização em fase gasosa se encaixaria bem na hipótese de partícula isolada, pois, como mostra a Figura 5.66, razões de L/D elevadas são alcançadas apenas para sistemas muito diluídos o que levaria a processos com baixa produtividade. No entanto, qualquer estudo típico de sistemas particulados passa primeiramente por essa análise mais simplificada, para só posteriormente avançar sobre análises de efeitos de população. Ou seja, todo processo de modelagem e simulação começa pelo

entendimento dos fenômenos e casos mais simples, para que os mesmos sirvam de base para o entendimento dos casos mais complexos.

Voltando à Figura 5.66, ou por meio da Equação 4.18, fica claro que para uma fração de sólidos de 10 % a partícula já não estaria mais na condição de isolamento, visto que L/D é da faixa de 1,7; ou seja, a distância média entre uma partícula e outra seria da ordem de $0,7D$. Considerando que o *riser* pode chegar a ter frações de sólido de até 40% e a 90% no downer, fica ainda mais evidente a proximidade entre as partículas.

A segunda análise a respeito da concentração de partículas e seu efeito foi feita considerando os tempos de resposta da partícula frente ao campo de velocidade do fluido e às colisões entre partículas. Visto que, para o reator estudado, é desejado que o *riser* trabalhe com velocidade do gás entre 0,8 e 8 m/s, a Figura 5.67 mostra os resultados para τ_v/τ_c calculado por meio das Equações 4.22 e 4.23 para esses dois valores de velocidade.

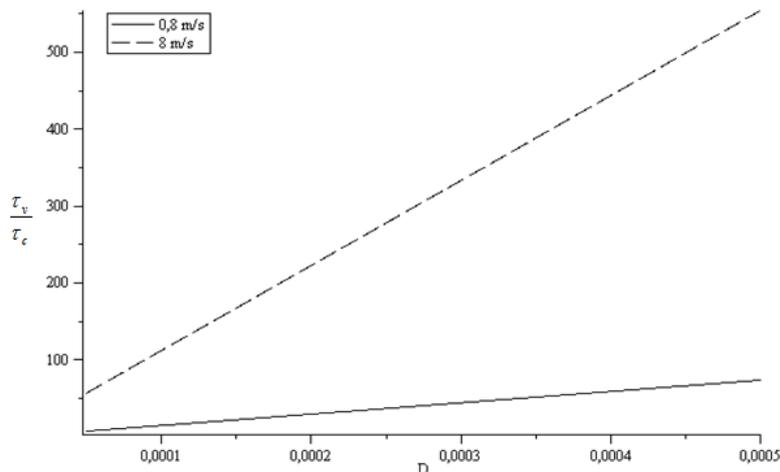


Figura 5.67 – Relação de tempos de resposta da partícula.

Os resultados da Figura 5.67 foram encontrados considerando diâmetro do *riser* de 0,3 m e propriedades do gás e da partícula conforme mostra a Tabela 4.1. Pelo fato da relação dos tempos de resposta dependerem do diâmetro da partícula, o resultado acima foi apresentado como função do diâmetro da partícula variando de 50 a 500 μm . Segundo o critério apresentado por CROWE *et al.* (2012), o sistema não pode ser considerado diluído pois $(\tau_v/\tau_c) > 1$, até mesmo para o caso mais desfavorável considerado; ou seja, para partículas de 50 μm e velocidade do gás de 0,8 m/s. Isso significa que as partículas não têm tempo par responder as variações de velocidade do

fluido antes que ela se choque com outra partícula; dessa forma, o movimento das partículas é regido por esses choques. Sendo assim, o choque entre partículas precisaria ser considerado na análise dos fenômenos que envolvem a partícula.

A análise do efeito de proximidade utilizando a modelagem apresentada neste trabalho (ou seja, no nível da partícula) é particularmente difícil pelo fato do escoamento ser altamente dinâmico, como já discutido na Seção 2.6.1. Ainda na Seção 2.6.1 foram apresentados alguns trabalhos que tentaram descrever a fluidodinâmica e a transferência de calor em leitos de partículas. Em particular, cabe relembrar os trabalhos de MCKENNA *et al.* (1998), MCKENNA *et al.* (1999) e ERIKSSON e MCKENNA (2004) e BEHJAT *et al.* (2008) que analisaram a troca de calor considerando de duas a três partículas próximas, sugerindo a diminuição do Nu para as partículas que se encontram após outra partícula no sentido do escoamento do fluido, favorecendo o aparecimento de pontos quentes ou superaquecimento das partículas.

De fato, o Nu de uma partícula que se encontra "protegida" do escoamento do gás por uma outra partícula pode ter sua troca de calor prejudicada, confirmado pelos resultados apresentados abaixo, que mostram o quanto uma partícula ($D = 200 \mu\text{m}$) pode influenciar os campos de velocidade e temperatura do gás após a mesma:

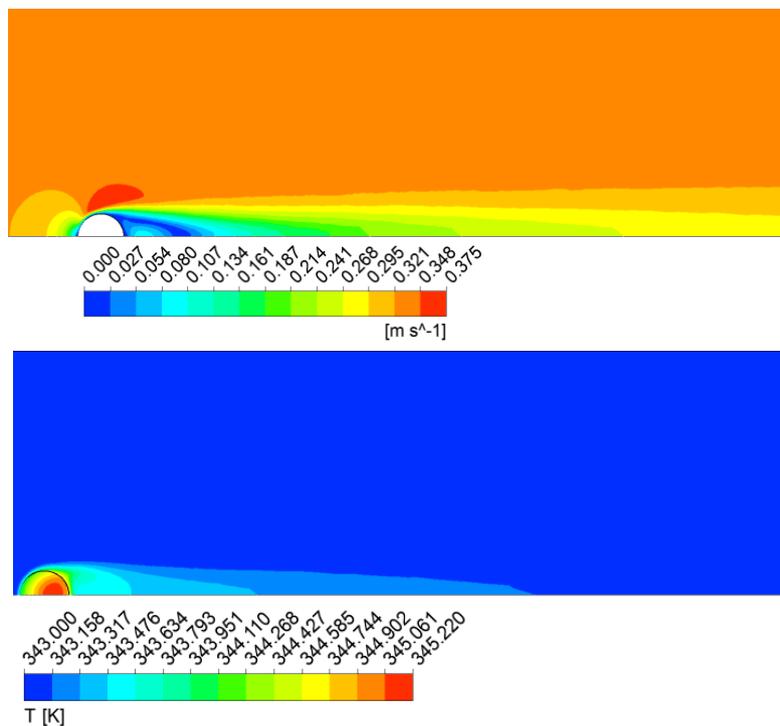


Figura 5.68 – Contornos de velocidade e temperatura para o gás após a partícula de $200 \mu\text{m}$.

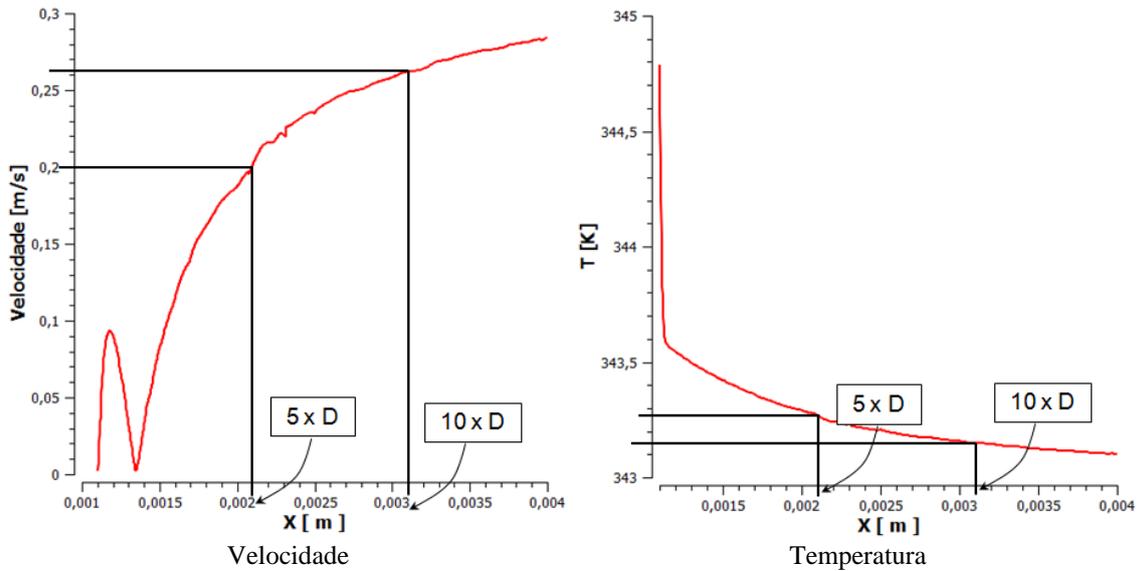


Figura 5.69 – Alteração da velocidade e temperatura do fluido na direção do escoamento após a partícula de 200 μ m

Como pode ser visto na Figura 5.68 e Figura 5.69, a partícula pode influenciar o escoamento do gás para distâncias muito superiores ao seu próprio diâmetro. Caso uma segunda partícula esteja posicionada após a primeira, essa última teria a transferência de calor alterada. Isso pode ser confirmado na Figura 5.70, que mostra o perfil de temperatura e o Nu de superfície para duas partículas de diâmetro 200 μ m alinhadas no escoamento e posicionadas a uma distancia de 5 diâmetros:

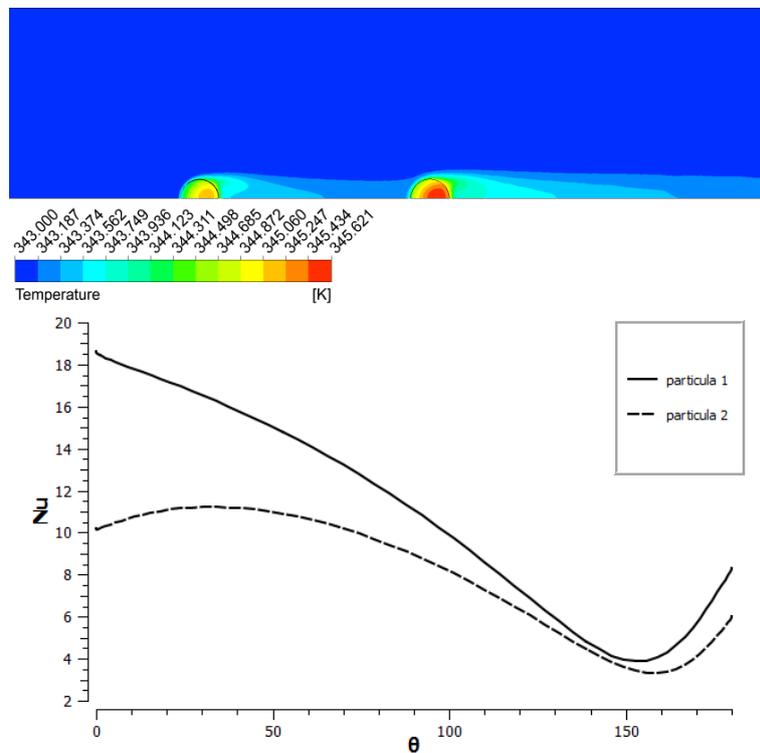


Figura 5.70 – (a) Contorno de velocidade para duas partículas de 200 μ m separadas por 5 diâmetros e (b) Nu de superfície.

Em conformidade com os trabalhos citados, o Nu da segunda partícula diminui, o que prejudica a troca de calor entre a partícula e o gás. Resultados como esse também foram encontrados por TAVASSOLI *et al.* (2013) simulando três esferas alinhadas no escoamento e próximas umas das outras.

De fato, a presença de mais partículas tem efeito na transferência de calor das partículas agrupadas. No entanto, para o caso de muitas partículas, o efeito não diz respeito à diminuição do Nu, mas sim o contrário. Isso pode ser visto, por exemplo, no trabalho de TAVASSOLI *et al.* (2013), que simulou o escoamento sobre três esferas alinhadas e percebeu a diminuição do Nu, mas que ao simular um escoamento com mais partículas mostrou um comportamento na transferência de calor partícula-fluido no sentido de aumento do Nu. TAVASSOLI *et al.* (2013) ainda compararam os seus resultados com a correlação de GUNN (1978) para leitos fixos e fluidizados, sugerindo um aumento do Nu para o escoamento em função dos números de Reynolds, Prandtl e porosidade do meio (fração de gás), considerando boa concordância entre a simulação e essa correlação. O mesmo foi observado por TENNETI *et al.* (2013), embora tanto nesse trabalho quanto no trabalho de TAVASSOLI *et al.* (2013) a correlação de Gunn tenha predito um valor de Nu ainda mais alto. No trabalho de BEHJAT *et al.* (2008) também já havia sido possível notar que a inserção de um número maior de partículas no domínio de simulação poderia conduzir a resultados diferentes dos apresentados.

Como pode ser visto, muitos trabalhos tentaram descrever os fenômenos que ocorrem com a aproximação de partículas em escoamentos gás-sólido. Embora alguns resultados possam trazer contribuições científicas relevantes para algum ponto específico, esse não parece ser o caso para o objetivo deste trabalho. Como já mencionado, o estudo de uma configuração específica de partículas pode não representar ou fornecer dados realmente relevantes ao que acontece de fato com as partículas em geral. Por exemplo, pode-se tomar o trabalho de LEDVINKOVA e KOSEK (2012) que apresentaram tempos característicos de choque, ou contato entre as partículas da ordem de 10^{-3} a 10^{-5} s para um reator de polimerização de leite fluidizado, mostrando que simular uma partícula em contato com outra da forma discutida acima pode não ser representativo. Confirma a discussão acima o trabalho de GUNN (1978), do qual se originou a Equação 5.30 para o cálculo do Nu para escoamentos com presença de partículas, como leitos fluidizados ou empacotados.

$$Nu_{Gunn} = (7 - 10\alpha_g + 5\alpha_g^2)(1 + 0.7Re^{0.2}Pr^{1/3}) + (1.33 - 2.4\alpha_g + 1.2\alpha_g^2)Re^{0.7}Pr^{1/3}$$

$$Re < 10^5$$

$$0.35 < \alpha_g < 1$$
5.30

Na Figura 5.71 é possível visualizar o Nu calculado pela Equação 5.30 para diversas condições de escoamentos gás-sólido, todos considerando $Pr = 1$ e porosidade do sistema dada por $\alpha_g = 1 - \alpha_d$.

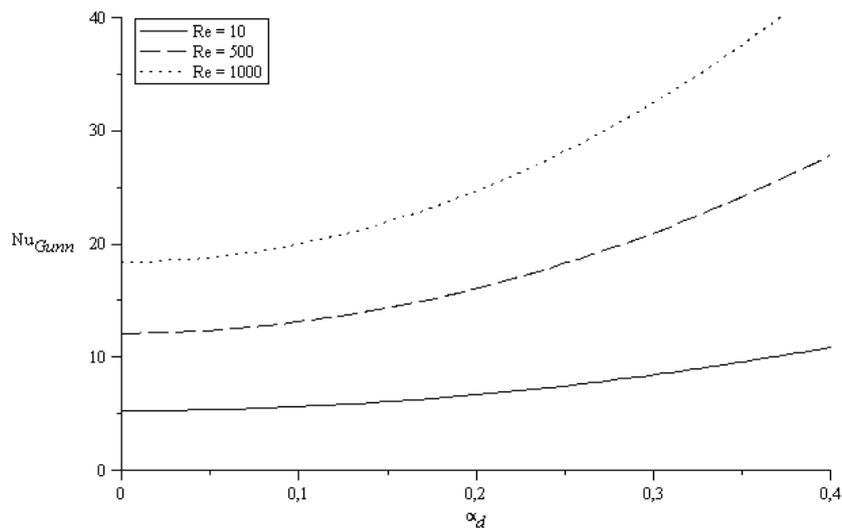


Figura 5.71 – Nu calculado conforme GUNN (1978) para diversas condições.

Segundo a equação de GUNN (1978) para o cálculo de Nu, quanto maior é a fração de sólidos presente no escoamento, maior é a taxa de transferência de calor, assim como para o número de Reynolds. Provavelmente isso deve ocorrer pelo aumento da turbulência do escoamento e a troca de calor adicional decorrente do choque entre as partículas, já que o aumento de Reynolds tem um efeito muito maior no Nu que a fração. O mais importante aqui é notar que, segundo o autor, a tendência para o sistema é que a troca de calor seja intensificada, e não o contrário, como apontam outros trabalhos.

Embora a correlação dada por GUNN (1978) pareça superestimar o valor de Nu para o escoamento particulado, o importante é perceber o comportamento da transferência de calor nesses sistemas. Para tentar evitar essa superestimação, SUN *et al.* (2015), utilizando a mesma metodologia de adotar um domínio representativo com partículas arranjadas aleatoriamente, fixas e suspensas no fluxo de gás, simulado por

DNS propôs uma nova correlação para o Nu, que também depende da porosidade do meio, mas para um faixa de operação mais estreita:

$$Nu_{Gunn} = (-0,46 + 1,77\alpha_g + 0,69\alpha_g^2) / \alpha_g^2 + (1,37 - 2,4\alpha_g + 1,2\alpha_g^2) Re^{0,7} Pr^{1/3}$$

$$1 \leq Re < 100$$

$$0.5 < \alpha_g < 1$$
5.31

Como o efeito de população tende a aumentar a taxa de transferência de calor entre a partícula e o fluido, entende-se que a partícula poderia sofrer um resfriamento ainda maior, diminuindo os problemas ocasionados pela resistência à transferência de calor entre a partícula e o gás. Dessa forma, os resultados do presente trabalho concluem que esses perfis térmicos na partícula são pouco importantes e que os casos de descontrole do reator e superaquecimento de partículas estão muito mais relacionados à operação do reator, que à capacidade da partícula de gerar tais problemas. Um bom controle da temperatura do gás de transporte por exemplo, parece ser muito mais relevante do que os fenômenos de transferência a nível de partícula.

5.5.1– Comentários de Fechamento

A simulação de um conjunto de partículas é bastante difícil quando levado em conta a natureza estocástica do problema e uma análise mais simplificada pode levar resultados equivocados. Partículas perfeitamente alinhadas na direção do escoamento tendem a superaquecer; no entanto, esse tipo de situação não é muito comum em reatores com leitos de partículas suspensas devido à dinâmica desses sistemas. Muitos estudos apontam para um aumento da transferência de calor entre a partícula e o meio quando da presença de muitas partículas. Problemas decorrentes dessas situações podem estar muito mais associados ao aumento da temperatura do gás do que a simples presença de partículas próximas umas às outras.

5.6– Comentários Finais

O processo MZCR em muitos aspectos é semelhante a outros reatores de polimerização em fase gasosa. Particularidades estão associadas principalmente às características do escoamento do gás de transporte nas duas zonas de polimerização. Como apresentado nesse trabalho, uma das principais características que precisaram ser consideradas é que a velocidade relativa entre a partícula e o gás no *riser* é a velocidade terminal da partícula, precisando ser cuidadosamente configurada para cada tamanho de partícula analisada. A análise do comportamento da partícula olhando para um partícula isolada mostrou-se uma ferramenta muito útil, principalmente pelo fato de a presença de mais partículas influenciarem no aumento da transferência de calor e, dessa forma, atenuarem os problemas do aparecimento de temperatura elevadas na partícula. A taxa de reação e a rotação da partícula foram os fatores que mais influenciaram na formação dos perfis internos de temperatura. Resumidamente, pode-se dizer que na zona de *riser* do processo MZCR dificilmente ocorreriam problemas associados com superaquecimento da partícula, e que em outros processos semelhantes a este os problemas estariam mais associados à operação do reator e muito menos às características da partícula.

Capítulo 6 – Conclusão

Alguns aspectos gerais da polimerização de olefinas foram apresentados ao longo do texto, incluindo definições, aspectos da modelagem clássica e uso de técnicas de fluidodinâmica computacional, abordando características dos processos de produção e avanços na área. Tais avanços têm contribuído para o crescimento do mercado desses tipos de plásticos e desenvolvimento de novos produtos. Uma tecnologia que tem se mostrado bastante promissora é o conceito de polimerização em multizonas, mais especificamente o processo MZCR.

Foram abordados alguns problemas inerentes da polimerização em fase gasosa utilizando catalisadores heterogêneos de elevada atividade. Sendo assim, foi proposto neste trabalho o estudo das partículas de polímero nesses processos, a fim de identificar os fatores que podem contribuir para o agravamento ou atenuação desses problemas, sendo que abordagem proposta para o estudo foi a de utilização de ferramentas avançadas de simulação baseadas em fluidodinâmica computacional.

Conclui-se que:

- Variações das propriedades físicas do gás são desprezíveis, exceto a densidade que requer maior cuidado na sua determinação visto que valores elevados podem funcionar tanto para o aumento da transferência de calor quanto para o aumento da taxa de reação e, por consequência, no aumento da taxa de geração de calor.
- Partículas acima de aproximadamente 200 μm não apresentam grandes problemas quanto a resistência a transferência de calor, pois além de possuírem taxa de geração de calor baixa devido a “diluição” do catalisador no volume da partícula, possuem velocidade terminal suficiente para promover um bom resfriamento.
- A rotação da partícula faz com que toda a superfície experimente condições similares frente ao escoamento, o que contribui para que os perfis internos de temperatura sejam mais simétricos.

- As partículas com rotações baixa e média mostraram apenas pequenas alterações nos perfis internos de temperatura, alterações essas que são cada vez mais significativas quanto maior é a partícula. Foi mostrado que para esses casos os perfis de temperatura na partícula apenas são deslocados, mantendo praticamente a mesma magnitude, oferecendo ainda pouco resfriamento à partícula. De forma geral, quanto maior a partícula, mais homogêneas são as temperaturas internas devido à rotação, enquanto que para partículas menores o efeito de resfriamento é mais significativo que o da homogeneização das temperaturas, embora, o resfriamento possa ser considerado também como um efeito de homogeneização.
- Quando consideradas rotações devido aos choques com a parede do reator as partículas possuem velocidades de rotação extremamente elevadas, da ordem de centenas de milhares de rpm, sendo que as partículas menores têm rotações maiores. Para o caso, as partículas menores sofrem um resfriamento expressivo, enquanto as partículas maiores mantêm a temperatura média, embora muito mais homogênea em toda a partícula. Esse resultado mostra que admitir que as partículas apresentam uma temperatura média constitui uma representação apropriada. Além disso, a rotação favorece o não aparecimento de pontos quentes na partícula
- O formato dos perfis internos à partícula é independente da taxa de reação, sendo que a taxa de reação dita apenas a magnitude das temperaturas e apenas taxas de reação quase irrealistas associadas a partículas muito pequenas são capazes de produzir gradientes de temperatura internos relevantes.
- A presença de muitas partículas, ou em outras palavras, a fração de sólidos no reator tende a agir de forma positiva na transferência de calor entre as partículas e o meio, diferente do que foi apresentado em alguns trabalhos baseados em arranjos específicos de partículas fixas e suspensas no gás em movimento. Dessa forma, conclui-se ainda que, embora muitos fatores possam contribuir para o aquecimento e surgimento de gradientes térmicos relevantes na partícula, outros fatores atuam como contra-peso atenuando esse gradientes, permitindo e justificando a hipótese usual de que as partículas são homogêneas termicamente.
- A presença do superaquecimento das partículas, ao menos para o MZCR, devido puramente à natureza exotérmica das partículas é quase nula. O caso de

aparecimento de superaquecimento pode estar muito mais associado às condições de operação do gás, que às partículas em si. Embora esse resultados tenha sido obtido para o MZCR, ele pode ser estendi para outro reatores de fase gasosa, em que velocidades relativas e as taxa de reação (ou geração de calor) sejam compatíveis.

6.1– Sugestões para trabalhos futuros

- Investigar com atenção maior os problemas que possam estar relacionados com *downer*, onde pode ocorrer aumento descontrolado das taxas de reação por conta das limitações à transferência de calor, caso o reator não seja cuidadosamente monitorado.
- Sugere-se ainda a possibilidade da investigação das duas zonas atuando sequencialmente sobre a partícula com a adoção de condições periódicas específicas, uma vez que o modelo com variação de taxa, diâmetro e campo de escoamento foi implementado. A variação das condições de contorno de forma periódica poderia fazer com que a partícula "enxergasse" cada zona diferente em períodos determinados de tempo.
- Verificação da utilização do modelo de crescimento para determinação do tamanho máximo da partícula de catalisador para que não ocorra o superaquecimento da partícula levando em conta as características do sistema, que não necessariamente o MZCR.
- Estudo de uma correlação para determinação do número de Nusselt em função do número de rotação.

Referências

Abramzon, B., 1986, "Steady-State Conjugated Problems of Heat Transfer From A Sphere To A Laminar Flow", *Inter. Heat Transfer Conference 8*, v. 3, pp. 1047-1052.

Ahmadzadeh, A., Arastoopour, H., Teymour, F., Strumendo, M., 2008, "Population balance equations' application in rotating fluidized bed polymerization reactor", *Chem. Eng. Res. Design*, v. 86, pp. 329-343.

Albizzati, E., Giannini, U., Collina, G., Noristi, L., Resconi, L. Catalysts and Polymerizations. In: MOORE JR., E. P. (Ed.). *Polypropylene Handbook*. New York: Hanser Verlag, 1996.

Ansys, I. Ansys Help. 2010.

Apte, S. V., Mahesh, K., Lundgren, T. A Eulerian-Lagrangian model to simulate two-phase / particulate flows. *Annual Research Briefs*, 2003.

Augier, F., Idoux, F., Delenne, J. Y., 2010, "Numerical simulations of transfer and transport properties inside packed beds of spherical particles", *Chem. Eng. Sci.*, v. 65, pp. 1055-1064.

Avudainayagam, A., 1972, "Heat transfer from a slowly rotating sphere", *Appl. Sci. Res.*, v. 26, n. 18-22, pp. 18.

Baptista, P. N., Oliveira, F. A. R., Oliveira, J. C., Sastry, S. K., 1997a, "Dimensionless Analysis of Fluid-to-Particle Heat Transfer Coefficients", *Journal of Food Engineering*, v. 31, pp. 199-218.

Baptista, P. N., Oliveira, F. A. R., Oliveira, J. C., Sastry, S. K., 1997b, "The effect of translational and rotational relative velocity components on fluid-to-particle heat transfer coefficients in continuous tube flow", *Food Research International*, v. 30, n. 1, pp. 21-27.

Behjat, Y., Dehnavi, M. A., Shahhosseini, S., Hashemabadi, S. H., 2008, "Heat Transfer of Polymer Particles in Gas-Phase Polymerization Reactors", *Int. J. Chem. React. Eng.*, v. 6, n. A81.

Best, J. L., 1998, "The influence of particle rotation on wake stability at particle Reynolds numbers, $Re_p < 300$ - implications for turbulence modulation in two-phase flows", *International Journal of Multiphase Flow*, v. 24, pp. 693-720.

Béttega, R., Corrêa, R. G. Aplicação da CFD (Computational Fluid Dynamics) em Sistemas Particulados. In: FREIRE, J. T.; FERREIRA, M. C. (Ed.). *Aplicações em Sistemas Particulados*. São Carlos: Suprema, 2009.

Bird, R. B., Stewart, W. E., Lightfoot, E. N. *Transport Phenomena*. 2^o edition. ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., 2002.

Blazek, J. *Computational Fluid Dynamics: Principles and Applications*. Oxford: Elsevier, 2001.

Böhm, L. L., Franke, R., Thum, G. The Microreactor as a Model for the Description of the Ethylene Polymerization with Heterogeneous Catalysts. In: KAMINSKY, W.; SINN, H. (Ed.). *Transition Metals and Organometallics as Catalysts for Olefin Polymerization*. Berlin: Springer-Verlag, 1988.

Brennen, C. E. *Fundamentals of Multiphase Flow*. Cambridge University Press, 2005.

Buls, V. W., Higgins, T. L., 1970a, "A Particle Growth Theory for Heterogeneous Ziegler Polymerization", *J. Polym. Sci.: Part A-1*, v. 8, pp. 1037-1053.

Buls, V. W., Higgins, T. L., 1970b, "A Uniform Site Theory of Ziegler Catalysis", *J. Polym. Sci.: Part A-1*, v. 8, pp. 1025-1035.

Cecchin, G., Morini, G., Piemontesi, F. Ziegler-Natta Catalysts *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*: John Wiley & Sons, Inc., 2003.

Cerruti, L., 1999, "Historical and Philosophical Remarks on Ziegler-Natta Catalysts", *Inter. J. for Philosophy of Chem.*, v. 5, n. 1, pp. 3-41.

Chakrabandhu, K., Singh, R. K., 1998, "Determination of fluid-to-particle heat transfer coefficients for rotating particles", *Journal of Food Process Engineering*, v. 21, pp. 327-350.

Chalermssinsuwan, B., Gidaspow, D., Piumsomboon, P., 2011, "Two- and three-dimensional CFD modeling of Geldart A particles in a thin bubbling fluidized bed: Comparison of turbulence and dispersion coefficients", *Chem. Eng. J.*, v. 171, pp. 301-313.

Chalermssinsuwan, B., Piumsomboon, P., Gidaspow, D., 2010, "A Computational Fluid Dynamics Design of a Carbon Dioxide Sorption Circulating Fluidized Bed", *AIChE J.*, v. 56, n. 11, pp. 2805-2824.

Cheng, X. Z., Shi, D. P., Gao, X., Luo, Z. H., 2011, "A fundamental CFD study of the gas-solid flow field in fluidized bed polymerization reactors", *Powder Technology*, v. 2011, pp. 276-288.

Cheng, Y., Guo, Y., Wei, F., Jin, Y., Lin, W., 1999, "Modeling the hydrodynamics of downer reactors based on kinetic theory", *Chem. Eng. Sci.*, v. 54, pp. 2019-2027.

Chum, P. S., Swogger, K. W., 2008, "Olefin polymer technologies - History and recent progress at The Dow Chemical Company", *Prog. Polymer Sci.*, v. 33, pp. 797-819.

- Clift, R., Grace, J. R., Weber, M. E. *Bubbles, Drops, and Particles*. Nova Iorque: Academic Press, Inc., 1978.
- Covezzi, M., Mei, G., 2001, "The multizone circulating reactor technology", *Chem. Eng. Sci.*, v. 56, pp. 4059-4067.
- Crowe, C. T., Schwarzkopf, J. D., Sommerfeld, M., Tsuji, Y. *Multiphase flows with droplets and particles*. 2° Editon. ed. Boca Raton: CRC Press, 2012.
- Crowe, C. T., Sommerfeld, M., Tsuji, Y. *Multiphase flows with droplets and particles*. Boca Raton: CRC Press, 1998.
- Czaja, K., Novokshonova, L. A., Kovaleva, N. J., 1999, "Deactivation of oxide-supported titanium catalysts in the ethylene polymerization process", *Macromol. Chem. Phys.*, v. 200, pp. 983-988.
- Dan, C., Wachs, A., 2010, "Direct Numerical Simulation of particulate flow with heat transfer", *International Journal of Heat and Fluid Flow*, v. 31, pp. 1050-1057.
- Delnoij, E., Kuipers, J. A. M., van Swaaij, W. P. M., 1997, "computational fluid dynamics applied to gas-liquid contactors", *Chem. Eng. Sci.*, v. 52, n. 21-22, pp. 3623-3638.
- Delnoij, E., Kuipers, J. A. M., van Swaaij, W. P. M., 1999, "A three-dimensional CFD model fo gas-liquid bubble columns", *Chem. Eng. Sci.*, v. 54, pp. 2217-2226.
- Delnoij, E., Lammers, F. A., Kuipers, J. A. M., van Swaaij, W. P. M., 1997, "Dynamic simulation of dispersed gas-liquid two-phase flow using a discrete bubble model", *Chem. Eng. Sci.*, v. 52, n. 9, pp. 1429-1458.
- Dgheim, J., Abdallah, M., Habchi, R., Zakhia, N., 2012, "Heat and mass transfer investigation of rotating hydrocarbons droplet which behaves as a hard sphere", *Appl. Mathematical Modelling*, v. 36, pp. 2935-2946.
- Dgheim, J., Abdallah, M., Nasr, N., 2013, "Evaporation phenomenon past a rotating hydrocarbon droplet of ternary components", *International Journal of Heat and Fluid Flow*, v. 42, pp. 224-235.
- Ding, J., Gidaspow, D., 1990, "A Bubbling Fluidization Model Using Kinetic Theory of Granular Flow", *AIChE J.*, v. 36, n. 4, pp. 523-538.
- Dixon, A. G., Nijemeisland, M., 2001, "CFD as a Design Tool for Fixed-Bed Reactors", *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 40, n. 23, pp. 5246-5254.
- Doi, Y., Murata, M., Yano, K., Keii, T., 1982, "Gas-Phase Polymerization of Propene with the Supported Ziegler Catalyst: $TiCl_4/MgCl_2/C_6H_5COOC_2H_5/Al(C_2H_5)_3$ ", *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, v. 21, pp. 580-585.
- Drew, D. A., 1983, "Mathematical Modeling of Two-Phase Flow", *Ann. Rev. Fluid Mech.*, v. 15, pp. 261-291.

- Du, W., Bao, X., Xu, J., Wei, W., 2006, "Computational fluid dynamics (CFD) modeling of spouted bed: Assessment of drag coefficient correlations", *Chem. Eng. Sci.*, v. 61, pp. 1401-1420.
- Eastop, T. D., 1973, "The influence of rotation on the heat transfer from a sphere to an air stream", *Int. J. Heat Mass Transfer.*, v. 16, pp. 1954-1957.
- Eley, D. D., Keir, D. A., Rudham, R., 1977, "Kinetic Studies of Olefin Polymerization on a Supported Ziegler Catalyst", *J. Chem. Soc., Faraday Trans*, v. 73, pp. 1738-1744.
- Enwald, H., Peirano, E., Almsted, A. E., 1996, "Eulerian Two-Phase Flow Theory Applied to Fluidization", *Int. J. Multiphase Flow*, v. 22, n. Suppl., pp. 21-66.
- Eriksson, E. J. G., McKenna, T. F., 2004, "Heat-Transfer Phenomena in Gas-Phase Olefin Polymerization Using Computational Fluid Dynamics", *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 43, pp. 7251-7260.
- Eriksson, E. J. G., Weickert, G., McKenna, T. F., 2010, "Heat Transfer in Gas-Phase Olefin Polymerisation: A Study of Particle/Surface Interactions", *Macromol. React. Eng.*, v. 4, pp. 95-108.
- Estenoz, D. A., Chiovetta, M. G., 1996, "A Structural Model for Catalytic Polymerization of Ethylene Using Chromium Catalysts: Part II: Thermal Effects", *Polymer Eng. and. Sci*, v. 36, n. 17, pp. 2229-2240.
- Fan, R., Fox, R. O., 2008, "Segregation in polydisperse fluidized beds: Validation of a multi-fluid model", *Chem. Eng. Sci.*, v. 63, pp. 272-285.
- Fan, R., Fox, R. O., Muhle, M. E. Role of Intrinsic Kinetics and Catalyst Particle Size Distribution in CFD Simulations of Polymerization Reactors. *The 12th International Conference on Fluidization*. Vancouver2007.
- Fernandes, F. A. N., Lona, L. M. F., 2004a, "Multizone Circulating Reactor Modeling for Gas-Phase Polymerization", *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 93, pp. 1042-1052.
- Fernandes, F. A. N., Lona, L. M. F., 2004b, "Multizone Circulating Reactor Modeling for Gas-Phase Polymerization. II. Reactor Operating with Gas Barrier in the Downer Section", *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 93, pp. 1053-1059.
- Ferrero, M. A., Chiovetta, M. G., 1991, "Effects of Catalyst Fragmentation During Propylene Polymerization: IV Comparison Between Gas Phase and Bulk Polymerization Processes", *Polymer Eng. and. Sci*, v. 31, n. 12, pp. 904-911.
- Ferziger, J. H., Peric, M. *Computational Methods for Fluid Dynamics*. 3^o. ed. Berlin: Springer-Verlag, 2002.
- Fink, G., Brintzinger, H. H. Polymerization Reactions. In: CHIUSOLI, G. P.; MAITLIS, P. M. (Ed.). *Metal-Catalysis in Industrial Organic Process*. Cambridge, UK: The Royal Society of Chemistry, 2006.

Fisch, A. G., 2004, *Modelagem da Cinética de Polimerização em Lama de Eteno*. Dissertação Mestrado, UFRGS, Porto Alegre.

Floyd, K., Choy, K. Y., Taylor, T. W., Ray, W. H., 1986a, "Polymerization of Olefin through Heterogeneous Catalysis.III. Polymer Particle Modeling with an Analysis of Intraparticle Heat and Mass Transfer Effects", *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 32, pp. 2935-2960.

Floyd, K., Choy, K. Y., Taylor, T. W., Ray, W. H., 1986b, "Polymerization of Olefins Through Heterogeneous Catalysis IV. Modeling of Heat and Mass Transfer Resistance in the Polymer Particle Boundary Layer", *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 31, pp. 2231-2265.

Floyd, K., Heiskanen, T., Taylor, T. W., Mann, G. E., Ray, W. H., 1987, "Polymerization of Olefins Through Heterogeneous Catalysis. VI. Effect of Particle Heat and Mass Transfer on Polymerization Behavior and Polymer Properties", *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 33, pp. 1021-1065.

Fluent 12.0, A. User's Guide. 2009.

Fontes, C. E., Silva, L. F. L. R., Lage, P. L. C., Rodrigues, R. C. *Introdução à Fluidodinâmica Computacional*. Escola Piloto Virtual. Rio de Janeiro, RJ, Brasil. 2005

Freitas, M. F., 1998, *Polimerização de Etileno em Reatores Leito de Lama: Experimentos, Modelagem e Simulação*. Tese Doutorado - PEQ/COPPE, UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil.

Galli, P., Vecellio, G., 2001, "Technology: driving force behind innovation and growth of polyolefins", *Prog. Polymer Sci.*, v. 26, pp. 1287-1336.

Galli, P., Vecellio, G., 2004, "Polyolefins: The Most Promising Large-volume Materials for the 21st Century", *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, v. 42, pp. 396-415.

Galvan, R., Tirrell, M., 1986, "Molecular Weight Distribution Predictions for Heterogeneous Ziegler-Natta Polymerization using a Two-site Model", *Chem. Eng. Sci.*, v. 41, n. 9, pp. 2385-2393.

Ghasem, N. M., Ang, W. L., Hussain, M. A., 2009, "Dynamics and stability of ethylene polymerization in multizone circulating reactors", *Korean J. Chem. Eng.*, v. 26, pp. 603-611.

Gidaspow, D. *Multiphase Flow and Fluidization: Continuum and Kinetic Theory Descriptions*. San Diego: Academic Press, 1994.

Goldschmidt, M. J. V., Beetstra, R., Kuipers, J. A. M., 2004, "Hydrodynamic modelling of dense gas-fluidised beds: comparison and validation of 3D discrete particle and continuum models", *Powder Technology*, v. 142, pp. 23-47.

Govoni, G., Covezzi, M. *Apparatus For Gas-Phase Polymerization*. 2004.

Govoni, G., Rinaldi, R., Covezzi, M., Galli, P. *Process and Apparatus For The Gas-Phase Polymerization Of α -Olefins*. 1997.

Guardo, A., Coussirat, M., Larrayoz, M. A., Recasens, F., Egusquiza, E., 2004, "CFD Flow and Heat Transfer in Nonregular Packing for Fixed Bed Equipment Design", *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 43, pp. 7049-7056.

Guardo, A., Coussirat, M., Recasens, F., Larrayoz, M. A., Escaler, X., 2006, "CFD study on particle-to-fluid heat transfer in fixed bed reactors: Convective heat transfer at low and high pressure", *Chem. Eng. Sci.*, v. 61, pp. 4341-4353.

Gunn. 1978, "Transfer of Heat or Mass to Particles in Fixed and Fluidised Beds", *Int. J. Heat Mass Transfer.*, v. 21, pp. 467-476.

Hirsch, C. *Numerical Computational of Internal and External Flows*. 2^o. ed. Oxford: Elsevier, 2007.

Hock, C. W., 1966, "How $TiCl_3$ Catalysts Control the Texture of As-Polymerized Polypropylene", *J. Polym. Sci.: Part A-1*, v. 4, pp. 3055-3064.

Hoomans, B. P. B., Kuipers, J. A. M., Briels, W. J., van Swaaij, W. P. M., 1996, "Discrete Particle simulation of Bubble and Slug Formation in Two-Dimensional Gas-Fluidised Bed: A Hard-Sphere Approach", *Chem. Eng. Sci.*, v. 51, n. 1, pp. 99-118.

Huilin, L., Yurong, H., Wentie, L., Ding, J., Gidaspow, D., Bouillard, J., 2004, "Computer simulations of gas-solids flow in spouted beds using kinetic-frictional stress model of granular flow", *Chem. Eng. Sci.*, v. 59, pp. 865-878.

Hutchinson, R. A., Chen, C. M., Ray, W. H., 1992, "Polymerization of Olefins through Heterogeneous Catalysis X: Modeling of Particle Growth and Morphology", *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 44, pp. 1389-1414.

Jafari, A., Zamankhan, P., Mousavi, S. M., Pietarinen, K., 2008, "Modeling and CFD simulation of flow behavior and dispersivity through randomly packed bed reactors", 2008, v. 144, pp. 476-482.

Jenkins, J. T., Richman, M. W., 1985, "Kinetic theory for plane flows of a dense gas of identical, rough, inelastic, circular disks", *Phys. Fluids*, v. 28, n. 12, pp. 3485-3494.

Jenkins, J. T., Savage, S. B., 1983, "A theory for the rapid flow of identical, smooth, nearly elastic, spherical particles", *J. Fluid Mech.*, v. 130, pp. 187-202.

Johnson, P. C., Jackson, R., 1987, "Frictional-collisional constitutive relation for granular materials, with application to plane shearing", *J. Fluid Mech.*, v. 176, pp. 67-93.

Johnson, P. C., Nott, P., Jackson, R., 1990, "Frictional-collisional equations of motion for particulate flows and their application to chutes", *J. Fluid Mech.*, v. 210, pp. 501-535.

- Jones, W. P., Launder, B. E., 1972, "The Prediction of Laminarization With a Two-Equation Model of Turbulence", *Int. J. Heat Mass Transfer.*, v. 15, pp. 301-314.
- Kakugo, M., Sadatoshi, H., Sakai, J., Yokoyama, M., 1989, "Growth of Polypropylene Particles in Heterogeneous Ziegler-Natta Polymerization", *Macromolecules*, v. 22, pp. 3172-3177.
- Kakugo, M., Sadatoshi, H., Yokoyama, M., Kojima, K., 1989, "Transmission Electron Microscopic Observation of Nascent Polypropylene Particles Using a New Staining Method", *Macromolecules*, v. 22, pp. 547-551.
- Kaneko, Y., Shiojima, T., Horio, M., 1999, "DEM simulation of fluidized beds for gas-phase olefin polymerization", *Chem. Eng. Sci.*, v. 54, pp. 5809-5821.
- Kao, M. T., Tung, Y. H., Ferng, Y. M., Chieng, C. C., 2014, "Investigating effects of sphere blockage ration on the characteristics of flow and heat transfer in a sphere array", *Energy Conversion and Management*, v. 81, pp. 455-464.
- Kashiwa, N., 2004, "The Discovery an Progress of MgCl₂-Supported TiCl₄ Catalysts", *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, v. 42, pp. 1-8.
- Keii, T. *Kinetics of Ziegler-Natta Polymerization*. Tóquio: Kodansha Scientific Books, 1972.
- Keii, T., Suzuki, E., Tamura, M., Murata, M., Doi, Y., 1982, "Propene Polymerization with a Magnesium Chloride-Supported Ziegler Catalyst, 1 - Principal Kinects", *Makromol. Chem.*, v. 183, pp. 2285-2304.
- Kim, J. H., Kim, I., Woo, S. I., 1991, "Computer Simulation Study of Ethylene Polymerization Rate Profile Catalyzed over Highly Active Ziegler-Natta Catalysts", *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 30, pp. 2074-2079.
- Kissin, Y. V., Rishina, L. A., 2008, "Kinetics of Propylene and Ethylene Polymerization reactions with Heterogeneous Ziegler-Natta Catalysts: Recent Results", *Polymer Sci., Ser.A*, v. 50, pp. 1101-1121.
- Kreith, F., Roberts, L. G., Sullivan, J. A., Sinha, S. N., 1963, "Convection heat transfer and flow phenomena of rotating spheres", *Int. J. Heat Mass Transfer.*, v. 6, pp. 881-895.
- Kresser, T. O. J. *Polyolefin Plastics*. New York: Van Nostrand Reinhold Company, 1969.
- Kulshreshtha, A. K., Talapatra, S. Competitive New Technologies in Polyolefin Synthesis and Materials. In: VASILE, C. (Ed.). *Handbook of Polyolefins*. New York: Marcel Dekker, Inc., 2000.
- Launder, B. E., Sharma, B. I., 1974, "Application of the Energy-Dissipation Model of Turbulence to the Calculation of Flow Near a Spinning Disc", *Letters in Heat and Mass Transfer*, v. 1, pp. 131-138.

- Lauder, B. E., Spalding, D. B., 1974, "The Numerical Computation of Turbulent Flows", *Comp. Methods in Appl. Mech. and Eng.*, v. 3, pp. 269-289.
- Ledvinkova, B., Kosek, J. Determination of Time Duration of Polymer Particle Collision in Fluidized Bed using Discrete Element Method. *7th Vienna International Conference on Mathematical Modelling*. v. 7. Vienna, Austria 2012.
- Lorenzini, P., Bertrand, P., Villermaux, J., 1991, "Modélisation de la Copolymérisation Éthylène α -Ooléfine par Catalyse Ziegler-Natta ", *Can. J. Chem. Eng.*, v. 69, pp. 682-697.
- Lun, C. K. K., 1991, "Kinetic theory for granular flow of dense, slightly inelastic, slightly rough spheres", *J. Fluid Mech.*, v. 233, pp. 539-559.
- Lun, C. K. K., Savage, S. B., Jeffrey, D. J., Chepur, N., 1984, "Kinetic theories for granular flow: inelastic particles in Couette flow and slightly inelastic particles in a general flowfield", *J. Fluid Mech.*, v. 140, pp. 223-256.
- MacCormack, R. W., Paullay, A. J., 1972, "Computational efficiency achieved by time splitting of finite difference operators", *AIAA Paper*, n. 72-154, pp. 1-8.
- Maliska, C. R. *Transferência de Calor e Mecânica dos Fluidos Computacional*. 2ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2005.
- Martin, C., McKenna, T. F., 2002, "Particle morphology and transport phenomena in olefin polymerisation", *Chem. Eng. Sci.*, v. 87, pp. 89-99.
- Massarani, G. *Fluidodinâmica em Sistemas Particulados*. 2ª Ed. ed. Rio de Janeiro: E-papers, 2001.
- Matos, V., Neto, A. G. M., Pinto, J. C., 2001, "Method for Quantitative Evaluation of Kinetic Constants in Olefin Polymerizations. I. Kinetic Study of a Conventional Ziegler-Natta Catalyst Used for Propylene Polymerization", *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 79, pp. 2076-2108.
- Mattos Neto, A. G., Freitas, M. F., Nele, M., Pinto, J. C., 2005, "Modeling Ethylene/1-Butene Copolymerizations in Industrial Slurry Reactors", *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 44, n. 8, pp. 2697-2715.
- McDonald, P. W., 1971, "The Computation of transonic flow through Two-dimensional gas turbine cascades", *ASME*, n. 71-GT-89, pp. 1-7.
- McKenna, T. F., Cokljat, D., Wild, P., 1998, "CFD Modelling of Heat Transfer during Gas Phase Olefin Polymerisation", *Comp. Chem. Eng.*, v. 22, pp. S285-S292.
- McKenna, T. F., DuPuy, J., Spitz, R., 1995, "Modeling of transfer phenomena on heterogeneous Ziegler catalysts: Differences between theory and experiment in olefin polymerization (an introduction)", *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 57, pp. 371-384.

- McKenna, T. F., Mattioli, V., 2001, "Progress in Describing Particle Growth for Polyolefins: A look at Particle Morphology", *Macromol. Symp.*, v. 173, pp. 149-162.
- McKenna, T. F., Soares, J. B. P., 2001, "Single particle modelling for olefin polymerization on supported catalysts: A review and proposal for future developments", *Chem. Eng. Sci.*, v. 56, pp. 3931-3949.
- McKenna, T. F., Soares, J. B. P., Simon, L. C., 2005, "Polyolefin Reaction Engineering - An Overview of Recent Developments", *Macromol. Mater. Eng.*, v. 290, pp. 507-510.
- McKenna, T. F., Spitz, R., Cokljat, D., 1999, "Heat Transfer from Catalyst with Computational Fluid Dynamics", *AIChE J.*, v. 45, n. 11, pp. 2392-2410.
- Mei, G., Beccarini, E., Caputo, T., Fritze, C., Massari, P., Agnoletto, D., Pitteri, S., 2009, "Recent Technical Advances in Polypropylene", *J. Plast. Film & Sheet.*, v. 25, pp. 95-113.
- Mei, G., Herben, P., Cagnani, C., Mazzucco, A., 2006, "The Spherizone Process: A New PP Manufacturing Platform", *Macromol. Symp.*, v. 245-246, pp. 677-680.
- Menter, F. R., 1994, "Two-Equation Eddy-Viscosity Turbulence Models for Engineering Applications", *AIAA Journal*, v. 32, n. 8, pp. 1598-1605.
- Merquior, D. M., 2003, *Modelagem da Fragmentação de Catalisadores Heterogêneos em Reações de Pré-Polimerização de Olefinas*. Tese Doutorado - PEQ/COPPE, UFRJ, Rio de Janeiro.
- Merquior, D. M., Lima, E. L., Pinto, J. C., 2002, "Modelagem do Processo de fragmentação de Catalisadores Suportados Durante a Pré-polimerização de Olefinas", *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 12, pp. 220-227.
- Merquior, D. M., Lima, E. L., Pinto, J. C., 2003, "Modeling of Particle Fragmentation in Heterogeneous Olefin Polymerization Reactions", *Polymer Reaction Eng.*, v. 11, n. 2, pp. 133-154.
- Merquior, D. M., Lima, E. L., Pinto, J. C., 2005, "Modeling of Particle Fragmentation in Heterogeneous Olefin Polymerization Reactions, 2°. A Two Phase Model", *Macromol. Mater. Eng.*, v. 290, pp. 511-524.
- Milioli, C. L. C. C., 2006, *Simulação de escoamentos gás-sólido reativos em leitos fluidizados circulantes*. Tese Doutorado, UFSCar, São Carlos.
- Mineto, A. T., 2009, *Simulação numérica de escoamentos gás-sólido em leito fluidizado borbulhante utilizando a teoria cinética dos escoamentos granulares*. Dissertação Mestrado, UNESP, Bauru.
- Nagel, E. J., Kirillov, V. A., Ray, W. H., 1980, "Prediction of Molecular Weight Distributions for High-Density Polyolefins", *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, v. 19, pp. 372-379.

- Niazmand, H., Renksizbulut, M., 2003, "Transient three-dimensional heat transfer from rotating spheres with surface blowing", *Chem. Eng. Sci.*, v. 58, pp. 3535-3554.
- Niazmand, H., Renksizbulut, M., 2004, "Heat transfer from a rotating sphere interacting with a vortex", *International Journal of Heat and Mass Transfer*, v. 47, pp. 2269-2281.
- Nijemeisland, M., Dixon, A. G., 2001, "Comparison of CFD Simulations to Experiment for Convective Heat Transfer in Gas-Solid Fixed Bed", *Chem. Eng. J.*, v. 82, pp. 231-246.
- Noordzij, M. P., Rotte, J. W., 1968, "Mass-transfer coefficients for a simultaneously rotating and translating sphere", *Chem. Eng. Sci.*, v. 23, pp. 657-660.
- Noristi, L., Marchetti, E., Baruzzi, G., Sgarzi, P., 1994, "Investigation on the Particle Growth Mechanism in Propylene Polymerization with MgCl₂-Supported Ziegler-Natta Catalysts", *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, v. 32, pp. 3047-3059.
- Odian, G. *Principles of Polymerization*. 4^o ed. ed. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2004.
- Patankar, S. V. *Numerical Heat Transfer and Fluid Flow*. New York: Taylor&Francis, 1980.
- Peirano, E., Leckner, B., 1998, "Fundamentals of Turbulent Gas-Solid Flows Applied to Circulating Fluidized Bed Combustion", *Prog. Energy Combust. Sci.*, v. 24, pp. 259-296.
- PEMRG, P. M. R. G.-. *Business Data and Charts 2007*. 2008
- PEMRG, P. M. R. G.-. *The Compelling Facts About Plastics 2009*. 2009
- PEMRG, P. M. R. G.-. *Plastics - the Facts 2011*. 2011
- Polymer, H. 2010.
- Ranade, V. V. *Computational Flow Modeling for Chemical Reactor Engineering*. Londres: Academic Press, 2002.
- Ranz, W. E., Marshall, W. R. J., 1952, "Evaporation from drops", *Chem. Eng. Prog.*, v. 48, pp. 173-180.
- Rezende, A. L. T., 2009, *Análise Numérica de Bolha de Separação do Escoamento turbulento sobre Placa Plana Fina Inclinada*. Tese Doutorado, PUC, Rio de Janeiro.
- Rizzi, A. W., Inouye, M., 1973, "Time split finite volumemethod for three-dimensional blunt-body flows", *AIAA Journal*, v. 11, n. 11, pp. 1478-1485.

Salim, S. M., Cheah, S. C. Wall y^+ Strategy for Dealing with Wall-bounded Turbulent Flows. In: International MultiConference of Engineers and Computer Scientists - IMECS, Hong Kong. 2009.

Samson, J. J. C., Weickert, G., Heerze, A. E., Westerterp, K. R., 1998, "Liquid-Phase Polymerization of Propylene with a Highly Active Catalyst", *AIChE J.*, v. 44, pp. 1424-1437.

Santos, J. L., Asua, J. M., de la Cal, J. C., 2006, "Modeling of Olefin Gas-Phase Polymerization in a Multizone Circulating Reactor", *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 45, pp. 3081-3094.

Schmeal, W. R., Street, J. R., 1971, "Polymerization in Expanding Catalyst Particles", *AIChE J.*, v. 17, pp. 1188-1197.

Schmeal, W. R., Street, J. R., 1972, "Polymerization in Catalyst Particles: Calculation of Molecular Weight Distribution", *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.*, v. 10, pp. 2173-2187.

Severn, J. R., Chadwick, J. C., Duchateau, R., Friederichs, N., 2005, "Bound but Not Gagged - Immobilizing Single-Site α -Olefin Polymerization Catalysts", *Chem. Rev.*, v. 105, pp. 4073-4147.

Silva, F. M., 2006, *Estudos sobre a produção de resinas poliolefinicas: prepolimerização e síntese de copolímeros de propeno/1-buteno*. Tese Doutorado - PEQ/COPPE, UFRJ, Rio de Janeiro.

Silva, F. M., Broyer, P. J., Novat, C., Lima, E. L., Pinto, J. C., McKenna, T. F., 2005, "Investigation of Catalyst Fragmentation in Gas-Phase Olefin Polymerisation: A novel Short Stop Reactor", *Macromol. Rapid Commun.*, v. 26, pp. 1846-1853.

Silva, L. F. L. R., 2008, *Desenvolvimento de Metodologias Para Simulação de Escoamentos Polidispersos Usando Código Livre*. Tese Doutorado - PEQ/COPPE, UFRJ, Rio de Janeiro.

Singh, D., Merrill, R. P., 1971, "Molecular Weight Distribution of Polyethylene Produced by Ziegler-Natta Catalyst", *Macromolecules*, v. 4, pp. 599-604.

Solomons, T. W. G., Fryhle, C. B. *Química Orgânica*. 8^o edição. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2005.

Sun, B., Tenneti, S., Subramaniam, S., 2015, "Modeling average gas-solid heat transfer using particle-resolved direct numerical simulation", *International Journal of Heat and Mass Transfer*, v. 86, pp. 898-913.

Syamlal, M. *The Particle-Particle Drag Term in a Multiparticle Model of Fluidization*. National technical Information Service. Springfield. 1987

Syamlal, M., Rogers, W., O'Brien, T. J. *MFIX Documentation Theory Guide*. National Technical Information Service. Springfield. 1993

- Tait, P. J. T., Moman, A. A., 2006, "Kinetic Studies on Propylene Polymerization using High-Activity Silica-Suported Ziegler-Natta Catalysts", *Kinetics an Catalysis*, v. 47, n. 2, pp. 284-288.
- Takhar, H. S., Whitelaw, M. H., 1978, "Higher Order Heat Transfer Form a Rotating Sphere", *Acta Mechanica*, v. 30, pp. 101-109.
- Tavassoli, H., Kriebitzsch, S. H. L., van der Hoef, M. A., Peters, E. A. J. F., Kuipers, J. A. M., 2013, "Direct numerical simulation of particle flow with heat transfer", *International Journal of Multiphase Flow*, v. 57, pp. 29-37.
- Tenneti, S., Garg, R., Subramaniam, S., 2011, "Drag law for monodisperse gas-solid system using particle-resolved direct numerical simulation of flw past fixed assemblies of spheres", *International Journal of Multiphase Flow*, v. 37, pp. 1072-1092.
- Tenneti, S., Sun, B., Grag, R., Subramaniam, S., 2013, "Role of fluid heating in dense gas-solid flow as revealed by particle-resolved direct numerical simulation", *2013*, v. 58, pp. 471-479.
- Tieng, S. M., Yan, A. C., 1993, "Experimental investigation on convective heat transfer of heated spinning sphere", *Int. J. Heat Mass Transfer.*, v. 36, n. 3, pp. 599-610.
- van Wachem, B. G. M., Almstedt, A. E., 2001, "Methods for Multiphase Computational Fluid Dynamics", *Chem. Eng. J.*, v. 96, pp. 81-98.
- van Wachem, B. G. M., Schouten, J. C., Krishna, R., van den Bleek, C. M., 1999, "Validation of Eulerian simulated dynamic behaviour of gas-solid fluidised bed", *Chem. Eng. Sci.*, v. 54, pp. 2141-2149.
- van Wachem, B. G. M., Schouten, J. C., van den Bleek, C. M., Krishna, R., Sinclair, J. L., 2001, "Comparative Analysis of CFD Models of Dense Gas-Solid System", *AIChE J.*, v. 47, n. 5, pp. 1035-1051.
- Vasudevaiah, M., Patturaj, R., 1992, "Heat convection from a spinning sphere", *Int. J. Engng. Sci.*, v. 30, n. 11, pp. 1597-1605.
- Versteeg, H. K., Malalasekera, W. *An introduction to computational fluid dynamics - The finite volume method*. Essex: Longman Scientific & Technical, 1995.
- Wang, S., Yang, X., Lu, H., Yu, L., Wang, S., Ding, Y., 2009, "CFD studies on mass transfer of gas-to-particle cluster in a circulating fluidized bed", *Comp. Chem. Eng.*, v. 33, pp. 393-401.
- Wei, L. H., Yan, W. C., Luo, Z. H., 2011, "A preliminary CFD study of gas-solid flow fields in multizone circulating polymerization reactor", *Powder Technology*, v. 214, pp. 143-154.
- Wells, G. J., Ray, W. H., Kosek, J., 2001, "Effects of Catalyst activity Profiles on Polyethylene Reactor Dynamics", *AIChE J.*, v. 47, pp. 2768-2780.

Wen, C. Y., Yu, Y. H., 1966, "Mechanics of fluidization", *Chem. Eng. Prog. Symp. Ser.*, v. 62, pp. 100-110.

Wilcox, D. C. *Turbulence Modeling for CFD*. 2^o Ed. ed. La Canada, California: DCW Industries, Inc., 1994.

Wu, X., Wang, Q., Luo, Z., Fang, M., Cen, K., 2008a, "Experimental study of particle rotation characteristics with high-speed digital imaging system", *Powder Technology*, v. 181, pp. 21-30.

Wu, X., Wang, Q., Luo, Z., Fang, M., Cen, K., 2008b, "Theoretical and experimental investigations on particle rotation speed in CFB riser.", *Chem. Eng. Sci.*, v. 63, pp. 3979-3987.

Wu, X., Wang, Q., Luo, Z., Fang, M., Cen, K., 2009, "Rotation speed measurement of moving particles in CFB riser", *Particuology*, v. 7, pp. 238-244.

Yan, W. C., Li, J., Luo, Z. H., 2012, "A CFD-PBM coupled model with polymerization kinetics for multizone circulating polymerization reactors", *Powder Technology*, v. 231, pp. 77-87.

Zacca, J. J., Debling, J. A., 2001, "Particle population overheating phenomena in olefin polymerization reactor", *Chem. Eng. Sci.*, v. 56, pp. 4029-4042.

Zacca, J. J., Ray, W. H., 1993, "Modelling of the liquid phase polymerization of olefins in loop reactors", *Chem. Eng. Sci.*, v. 48, pp. 3743-3765.