



COPPE/UFRJ

ANÁLISE DA FLUIDODINÂMICA E DO EFEITO DE MISTURADORES
ESTÁTICOS EM UM REATOR TUBULAR DE POLIMERIZAÇÃO USANDO
FERRAMENTAS DE CFD

Icaro Pianca Guidolini

Dissertação de Mestrado 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 Mestre em Engenharia Química.

Orientadores: José Carlos Costa da Silva Pinto
Carlos Eduardo Fontes da Costa e
Silva

Rio de Janeiro
Abril de 2009

ANÁLISE DA FLUIDODINÂMICA E DO EFEITO DE MISTURADORES
ESTÁTICOS EM UM REATOR TUBULAR DE POLIMERIZAÇÃO USANDO
FERRAMENTAS DE CFD

Icaro Pianca Guidolini

DISSERTAÇÃO 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 MESTRE
EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Aprovada por:

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

Eng. Carlos Eduardo Fontes da Costa e Silva, D.Sc.

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

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

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

ABRIL DE 2009

Guidolini, Icaro Pianca

Análise da Fluidodinâmica e do Efeito de Misturadores Estáticos em um Reator Tubular de Polimerização Usando Ferramentas de CFD/ Icaro Pianca Guidolini. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2009.

XVI, 83 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: José Carlos Costa da Silva Pinto e Carlos Eduardo Fontes da Costa e Silva

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2009.

Referências Bibliográficas: p. 78-83.

1. Misturadores estáticos. 2. Reator Tubular. 3. Polimerização. 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

Agradecimentos

A Deus acima de tudo e à Virgem Maria por sua intercessão.

Aos meus pais por todo incentivo, força, coragem e confiança em mim depositada.

Aos meus irmãos que também acreditaram e me apoiaram.

À Myriam pela força, paciência e todo carinho dispensado nos momentos de dificuldades e alegrias.

Aos meus amigos que mesmo de longe sei que me apoiaram e oraram por mim, em especial, Robson, Luciano, e os amigos de caminhada em Deus que são muitos.

Aos orientadores José Carlos e Carlos Eduardo pelos ensinamentos, direção e amadurecimento.

Aos colegas do LMSCP pelo companheirismo e conhecimentos compartilhados.

Aos colegas do IME pelo apoio, em especial ao Evandro e ao Ardson.

A todos que direta ou indiretamente colaboraram para o desenvolvimento deste trabalho.

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

ANÁLISE DA FLUIDODINÂMICA E DO EFEITO DE MISTURADORES
ESTÁTICOS EM UM REATOR TUBULAR DE POLIMERIZAÇÃO USANDO
FERRAMENTAS DE CFD

Icaro Pianca Guidolini

Abril/2009

Orientadores: José Carlos Costa da Silva Pinto

Carlos Eduardo Fontes da Costa e Silva

Programa: Engenharia Química

O comportamento fluidodinâmico de um reator tubular de polimerização em solução foi analisado, utilizando ferramentas de CFD (Computational Fluid Dynamics). Foram avaliados ainda os efeitos que misturadores estáticos de configurações simples exercem sobre esse tipo de reator. Dados experimentais de trabalhos anteriores foram utilizados para a verificação do modelo, que mostrou a formação de uma espessa camada de polímero estagnada na parede do reator. Essa camada pode gerar diversos problemas à operação do reator, como a redução da eficiência de transferência de calor e o entupimento. Assim, estudaram-se maneiras de amenizar este problema com o uso de misturadores estáticos, para eliminação ou diminuição dessa camada estagnada. As configurações de misturadores apresentadas mostraram-se eficientes para remoção da camada estagnada, entretanto, o reaparecimento dessa camada é relativamente rápido, concluindo-se que o mais importante não é a forma dos misturadores, mas sim a frequência com que eles estão dispostos no reator. Surpreendentemente, observou-se que a utilização de misturadores estáticos no reator provoca a diminuição da perda de carga, uma vez que os misturadores provocam o aumento efetivo da área transversal do escoamento. A eficiência dos misturadores também foi satisfatória para homogeneização da qualidade do polímero formado.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.).

ANALYSIS OF THE FLUID DYNAMICS AND EFFECTS OF STATIC MIXER IN A
POLYMERIZATION TUBULAR REATOR USING CFD TOOLS

Icaro Pianca Guidolini

April/2009

Advisors: José Carlos Costa da Silva Pinto
Carlos Eduardo Fontes da Costa e Silva

Departament: Chemical Engineering

The fluid dynamic behavior of a tubular solution polymerization reactor was analyzed with the help of CFD (Computational Fluid Dynamics) tools. The effects of static mixers of simple configurations on the operation of these reactors were also evaluated. Experimental data from previous works were used to check the model, which showed the formation of a thick stagnant layer of polymer on the reactor wall. Stagnant layers can generate several problems in real industrial applications, such as the reduction of the heat transfer coefficients and reactor clogging. In order to minimize these problems the use of static mixers is proposed. As shown here, static mixers are efficient to remove the stagnant layers, although, the formation of the stagnant layer is relatively fast after mixing. It is concluded that static mixers frequency is much more important than static mixer design. Surprisingly, it is also shown that static mixing causes reduction of pressure, as it leads to enlargement of the transversal area. Finally, it is shown that of static mixing is also satisfactory to homogenize of the quality of the produced polymer.

ÍNDICE

Capítulo 1 – Introdução.....	1
Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica	4
2.1 – Reatores Tubulares de Polimerização	4
2.2 – Cinética de Polimerização via Radicais Livres.....	11
2.3 – Misturadores Estáticos.....	14
2.4 – Reatores de Polimerização – Uso de CFD.....	17
2.5 – Conclusão.....	20
Capítulo 3 – Modelagem	21
3.1 – Fluidodinâmica.....	22
3.2 – Cinética	26
3.3 – Propriedades.....	27
3.4 – Ferramenta Numérica	30
Capítulo 4 – Resultados	32
4.1 – Estudos de Verificação dos Balanços Implementados	32
4.1.1 – Perfil de velocidade	33
4.1.2 – Reação Química	34
4.1.3 – Propriedades	36
4.2 – Estudos de Verificação do Comportamento do Reator	39
4.2.1 – Estudos de Independência de malha	44
4.3 – Estudo dos Misturadores Estáticos.....	47
4.3.1 – Configurações bidimensionais	47
4.3.2 – Configurações Tridimensionais	56
4.3.3 – Comparação entre misturadores.....	64
4.3.4 – Qualidade do polímero	67
4.4 – Estudo de Sensibilidade.....	71
4.4.1 – Efeito do Solvente	71
4.4.2 – Efeito da Massa Molar Média.....	74
Capítulo 5 – Conclusões e Sugestões	76
Capítulo 6 – Referências Bibliográficas	78

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 – Unidade experimental. (1) Borbulhador de nitrogênio; (2) Reservatório de alimentação; (3) Bomba de alimentação; (4) Reator tubular; (5) Invólucro isolante; (6) Sistema de aquecimento (triac, resistência elétrica e soprador); (7) Densímetro digital; (8) Linha de amostragem; (9) Reservatório de descarte; (T1,T2) Termopares; (V1) Válvula abre-fecha de três vias.	2
Figura 3.1 – Geometria e sistema de coordenadas	22
Figura 3.2 – Variação da viscosidade de uma solução estireno-poliestireno em função da taxa de deformação para diferentes porcentagens em massa de polímero (Melo, 2009).	29
Figura 4.1 – Malha utilizada nos estudos de verificação (20x25x60).	32
Figura 4.2 – Perfil de velocidades uniforme na entrada do reator.....	33
Figura 4.3 – Perfil de velocidade parabólico na entrada do reator.....	34
Figura 4.4 – Perfis ao longo do reator no raio zero: (a) concentração de monômero; (b) Taxa de reação; (c) conversão; (d) concentração de polímero	35
Figura 4.5 – Perfil de velocidade com presença de reação química.	36
Figura 4.6 – Perfis ao longo do reator no raio zero: (a) concentração de solvente; (b) soma das concentrações de monômero e polímero.....	36
Figura 4.7 – Perfil de densidade ao longo do reator no raio zero.....	37
Figura 4.8 – Perfil de velocidades radiais considerando variação de densidade.....	38
Figura 4.9 – Perfil de viscosidade: (a) no estudo de verificação ao longo do reator no raio zero, (b) variando com a concentração de polímero.	38
Figura 4.10 – Malha utilizada para o reator de 12 m (1x6x1200).	39
Figura 4.11 – Camada polimérica formada ao longo do reator de 12 m (trechos de 4 cm ao final do seguimento). A escala de cores representa a fração mássica de polímero.....	39
Figura 4.12 – Perfis radiais de (a) velocidade e (b) concentração ao longo do reator de 12 m.	40
Figura 4.13 – Perfil de velocidade axial ao longo do reator de 12 m no raio zero.....	41
Figura 4.14 – Experimento com perturbação da carga de inibidor na entrada do reator (VEGA, 1997).....	42

Figura 4.15 – Formação da capa polimérica para malha com (a) 6 e (b) 10 elementos em r. A escala de cores mostra a concentração de polímero.....	43
Figura 4.16 – Instabilidade numérica na solução para as duas malhas utilizadas. (Velocidade axial no centro do reator).....	43
Figura 4.17 – Variação da velocidade axial no centro do reator para diferentes graus de refino de malha na direção radial.....	46
Figura 4.18 – Variação da velocidade axial no centro do reator para diferentes graus de refino de malha na direção axial.....	46
Figura 4.19 – Configuração dos misturadores estáticos bidimensionais.....	48
Figura 4.20 – Malha com refino próximo aos misturadores bidimensionais (1x60x584)...	48
Figura 4.21 – Perfil de concentração de polímero numa configuração com misturadores bidimensionais. A escala de cores mostra a concentração de polímero.....	48
Figura 4.22 – Perfil de concentração de polímero numa configuração com misturadores bidimensionais. A escala de cores mostra a concentração de polímero até 20%	49
Figura 4.23 – Perfil de velocidade para uma configuração com misturadores bidimensionais. A escala de cores mostra a velocidade de escoamento.....	50
Figura 4.24 – Linhas de corrente nas regiões de recirculação para uma configuração com misturadores bidimensionais.....	51
Figura 4.25 – Influência da turbulência sobre o escoamento (v_t/v_l) para uma configuração com misturadores bidimensionais.....	51
Figura 4.26 – Perfil de resíduos locais para equação de quantidade de movimento na direção radial.....	51
Figura 4.27 – Perfil de resíduos locais para equação de quantidade de movimento na direção axial.....	52
Figura 4.28 – Perfil de resíduos locais para equação de transporte de monômero.....	52
Figura 4.29 – Perfil de resíduos locais para equação de transporte de polímero.....	52
Figura 4.30 – Perfil de resíduos locais para equação de balanço de massa.....	53
Figura 4.31 – Perfil de concentração de polímero quando a mistura é promovida por apenas um misturador bidimensional: (a) disco; (b) anel.....	54
Figura 4.32 – Perfil de velocidades quando a mistura é promovida por apenas um misturador bidimensional: (a) disco; (b) anel.....	54

Figura 4.33 – Perfil de concentração de polímero quando a mistura é promovida por apenas um misturador bidimensional: (a) disco; (b) anel. A escala de cores mostra a concentração de polímero até 20%.	55
Figura 4.34 – Perfil de concentração de polímero quando a mistura é promovida por misturadores bidimensionais iguais: (a) discos; (b) anéis. A escala de cores mostra a concentração de polímero até 20%.	55
Figura 4.35 – Configuração dos misturadores tridimensionais.	57
Figura 4.36 – Variação da velocidade axial no centro do reator vazio para diferentes graus de refino de malha na direção θ	57
Figura 4.37 – Variação da velocidade axial no centro do reator com misturador tridimensional para diferentes graus de refino de malha na direção θ	57
Figura 4.38 – Malha com refino próximo aos misturadores tridimensionais (20x60x584).	58
Figura 4.39 – Perfil de concentração de polímero numa configuração com misturador tridimensional.	58
Figura 4.40 – Perfil de velocidades numa configuração com misturador tridimensional. ..	58
Figura 4.41 – Influência da turbulência sobre o escoamento (v_t/v_l) para uma configuração com misturadores tridimensionais.	59
Figura 4.42 – Perfil de concentração de polímero numa configuração com misturador tridimensional. A escala de cores mostra a concentração de polímero até 20%.	59
Figura 4.43 – Linhas de corrente na região de recirculação para uma configuração com misturadores tridimensionais.	60
Figura 4.44 – Formação da camada polimérica após o misturador, numa configuração com misturador tridimensional.	61
Figura 4.45 – Concentração de polímero numa configuração com misturadores tridimensionais afastados de (a) 0,01, (b) 0,005 e (c) 0,0025 m.	62
Figura 4.46 – Concentração de polímero numa configuração com misturadores tridimensionais afastados de (a) 0,01, (b) 0,005 e (c) 0,0025 m. A escala de cores mostra a concentração de polímero até 20%	62
Figura 4.47 – Concentração de polímero numa configuração com misturadores tridimensionais afastados de (a) 0,01, (b) 0,005 e (c) 0,0025 m. Condição inicial de 30% de conversão.	63

Figura 4.48 – Perda de carga no trecho de 1 m do reator com e sem misturador tridimensionais.....	63
Figura 4.49 – Eficiência dos misturadores estáticos.....	65
Figura 4.50 – Misturador em forma de disco.....	65
Figura 4.51 – Concentração de polímero numa configuração alternativa em série de misturadores tridimensionais.....	66
Figura 4.52 – Eficiência dos misturadores estáticos para o misturador em forma de anel e conjunto de paredes.....	66
Figura 4.53 – Perda de carga no trecho de 1 m do reator vazio e com misturadores do tipo disco e conjunto de paredes.....	67
Figura 4.54 – Perfil radial de massa molar instantânea ao longo do reator de 12 m.....	68
Figura 4.55 – Perfil radial de massa molar instantânea antes e após os misturadores.....	70
Figura 4.56 – Perfil radial de massa molar instantânea após os misturadores.....	70
Figura 4.57 – Concentração de polímero em duas configurações de misturadores tridimensionais com menos solvente: (a) misturador parede; (b) misturadores em parede me série.....	71
Figura 4.58 – Eficiência dos misturadores estáticos no sistema com menos solvente.....	72
Figura 4.59 – Perda de carga no trecho de 1 m do reator com e sem misturadores tridimensionais no sistema com menos solvente.....	73
Figura 4.60 – Perfil de velocidade no sistema com menos solvente ao longo do reator de 1 m no raio zero com e sem misturadores.....	73
Figura 4.61 – Concentração de polímero no sistema com menos solvente e sem a presença de misturadores.....	74
Figura 4.62 – Perfil de concentração de polímero numa configuração com misturador tridimensional: (a) $M_w = 30.000$; (b) $M_w = 60.000$	74
Figura 4.63 – Comparação entre o sistema com $M_w = 30.000$ e $M_w = 60.000$ para três configurações diferentes do reator: com misturador parede; com conjunto de misturadores parede; e vazio.....	75

NOMENCLATURA

Símbolos Latinos

Símbolos	Descrição	Unidades
C	constante	
C_1	constante	adimensional
C_2	constante	adimensional
D	diâmetro do reator	m
f	fator de eficiência	adimensional
f_1	função de amortecimento	adimensional
f_2	função de amortecimento	adimensional
f_μ	função de amortecimento	adimensional
g	fator de efeito gel	adimensional
I	iniciador	
$[I]$	concentração de iniciador	kg/kg
K	constante cinética global	s^{-1}
k	energia cinética turbulenta	m^2/s^2
k_d	constante cinética de decomposição de iniciador	kg/kg.s
k_p	constante cinética de propagação	kg/kg.s
k_t	constante cinética de terminação	kg/kg.s
k'_t	constante cinética de terminação do efeito gel	kg/kg.s
L_e	comprimento de entrada	m
M	monômero	

M_w	massa molar média do polímero	kg/kmol
$[M]$	concentração de monômero	kg/kg
$[M_0]$	concentração de monômero inicial	
p	pressão	Pa.s
P	polímero	
\overline{PM}	massa molar do monômero	kg/kmol
$[P]$	concentração de radicais poliméricos	kg/kg
r	direção radial	m
R	raio do reator	m
Re	número de Reynolds	adimensional
Re_c	Reynolds da célula	adimensional
Re_t	Reynolds turbulento	adimensional
Re_y	Reynolds turbulento	adimensional
r_i	taxa de iniciação	kg/kg.s
r_p	taxa de polimerização	kg/kg.s
R^\bullet	radical livre	
S	termo fonte	
t	tempo	s
T	temperatura	K
u	velocidade na direção do escoamento	m/s
u_τ	velocidade de atrito	m/s
\mathbf{v}	vetor velocidade	m/s
v	velocidade	m/s
v_{med}	velocidade média	m/s

v'	flutuação de velocidade	m/s
w_m	fração mássica de monômero	adimensional
w_p	fração mássica de polímero	adimensional
w_s	fração mássica de solvente	adimensional
x	conversão	adimensional
X	agente de transferência de cadeia	
$[X]$	concentração de agente de transferência de cadeia	kg/kg
y	distância à parede	m
y^+	coordenada de parede	adimensional
z	direção axial	m

Símbolos Gregos

Símbolos	Descrição	Unidades
Δp	variação de pressão	Pa
Δx	comprimento da célula na direção do escoamento	m
ε	taxa de dissipação de energia turbulenta	m ² /s ³
ϕ	quantidade transportada	
ϕ'	flutuação da quantidade transportada	
Γ	coeficiente de difusão	kg/m.s
λ	constante do modelo cinético	adimensional
Λ	polímero (cadeia morta)	
μ	viscosidade dinâmica	kg/m.s
μ_t	viscosidade turbulenta	kg/m.s

ν	viscosidade cinemática	m^2/s
ν_l	viscosidade cinemática laminar	m^2/s
ν_t	viscosidade cinemática turbulenta	m^2/s
ρ	densidade do fluido	kg/m^3
ρ_m	densidade do monômero	kg/m^3
ρ_p	densidade do polímero	kg/m^3
ρ_s	densidade do solvente	kg/m^3
σ_ϵ	constante	
σ_k	constante	
τ	tensão cisalhante na parede	$Kg/m.s^2$
T_r	tensão de Reynolds	$Kg/m.s^2$

Siglas	Descrição
AIBN	Azobisisobutyronitrile (Azobisisobutironitrila)
CFD	Computational Fluid Dynamics (Fluidodinâmica Computacional)
COPPE	Coordenação de Pós-Graduação e Pesquisa em Engenharia
EDTA	Ethylenediamine tetraacetic acid (Ácido Etilenodiamino Tetra-Acético)
LDPE	Low Density Polyethylene (Polietileno de baixa densidade)
LMSCP	Laboratório de Modelagem, Simulação e Controle de Processos
MMA	Metacrilato de Metila
MWD	Molar Weight Distrution (Distribuição de Massa Molar)
PEQ	Programa de Engenharia Química
UFRJ	Universidade Federal do Rio de Janeiro

Capítulo 1 – Introdução

Materiais poliméricos possuem uma ampla gama de propriedades, dependendo de sua estrutura molecular. Assim, polímeros podem ser utilizados em diversas aplicações, incluindo a substituição de materiais naturais (como a borracha, por exemplo). Com o aumento do número de aplicações desses materiais, aumenta simultaneamente a necessidade de produzi-los em grande escala, o que torna os processos contínuos mais atrativos para a produção industrial.

Os reatores tipo tanque agitado dominam os processos contínuos industriais devido à facilidade de concepção e a possibilidade de produção de diversos tipos de polímeros (incluindo aqueles produzidos em meio heterogêneo). Entretanto, algumas dificuldades podem ser apontadas nesses sistemas, as quais podem gerar custos elevados e problemas operacionais na produção. O aumento excessivo da viscosidade, por exemplo, causa o aumento significativo de demanda por energia para manter o processo em funcionamento. Reações de polimerização são exotérmicas, logo, é preciso retirar calor do meio. Como os materiais poliméricos possuem baixa condutividade térmica, a deposição desses materiais na parede do reator prejudica a retirada de calor desses sistemas e promove a produção de um polímero de qualidade heterogênea. Além disso, a formação de grumos nas paredes do reator pode prejudicar a operação das etapas posteriores de purificação e separação.

Uma alternativa óbvia aos reatores tipo tanque agitado são os reatores tubulares. Estes reatores são mais simples, por não possuírem partes móveis. Contudo, a sua principal vantagem é a grande área de troca térmica. Apesar disso, esses reatores não têm sido muito utilizados em escala industrial devido ao grave problema de deposição de polímeros sobre a parede do reator ocasionado pelo aumento da viscosidade. Esse fenômeno gera uma distribuição de tempos de residência e pode inclusive levar ao entupimento do reator. A fim de viabilizar o uso de reatores tubulares de polimerização, diversos trabalhos têm sido realizados. Alguns desses trabalhos propõem o uso de misturadores estáticos para homogeneizar o fluxo, visando a eliminar ou minimizar o problema de deposição de polímeros nas paredes internas do reator.

Visando ao desenvolvimento de processos contínuos de polimerização em reatores tubulares, o Laboratório de Modelagem, Simulação e Controle de Processos (LMSCP) do PEQ/COPPE/UFRJ desenvolveu vários trabalhos (Oliveira Jr, 1995, Vega, 1997, Vega et al., 2000, Cabral et al., 2003, Vianna Jr, 2003, Vianna Jr. et al., 2006, 2007). A unidade experimental utilizada para validação dos estudos de modelagem e avaliação fluidodinâmica de um reator tubular de polimerização no LMSCP é apresentada esquematicamente na Figura 1.1. Os trabalhos mostraram que os perfis fluidodinâmicos no interior do reator são muito distorcidos, com largas distribuições de tempo de residência. Mostraram também que a simples introdução de misturadores estáticos no reator não leva necessariamente à redução dessas heterogeneidades.

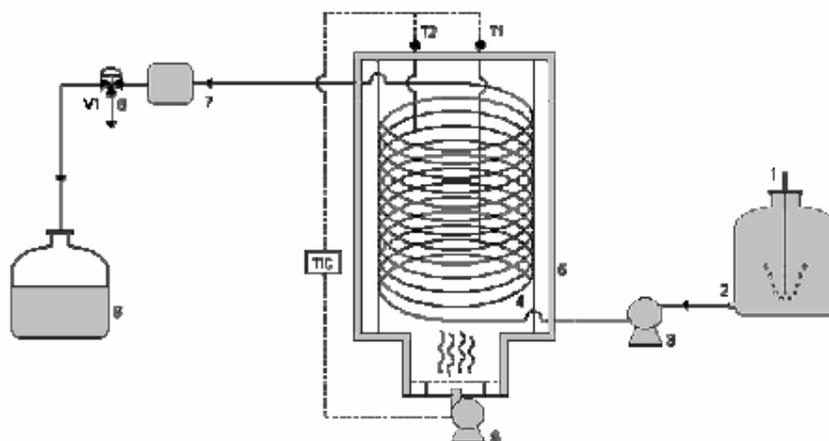


Figura 1.1 – Unidade experimental. (1) Borbulhador de nitrogênio; (2) Reservatório de alimentação; (3) Bomba de alimentação; (4) Reator tubular; (5) Invólucro isolante; (6) Sistema de aquecimento (triac, resistência elétrica e soprador); (7) Densímetro digital; (8) Linha de amostragem; (9) Reservatório de descarte; (T1,T2) Termopares; (V1) Válvula abre-fecha de três vias.

O presente trabalho pretende, em particular, utilizar ferramentas de CFD (*Computational Fluid Dynamics*) para avaliar o comportamento fluidodinâmico de reatores tubulares de polimerização, com o objetivo de estudar a influência dos misturadores estáticos sobre a operação desses sistemas. Os resultados obtidos por meio de simulações conduzidas com o software *Phoenics*[®], fornecido pela empresa CHAM, serão comparados com resultados obtidos na unidade experimental em trabalhos anteriores.

Uma revisão dos trabalhos já realizados e encontrados na literatura a respeito do objeto deste estudo é apresentada no Capítulo 2. São apresentados alguns trabalhos experimentais e de modelagem de reatores tubulares do tipo tubo vazio, seguidos de

trabalhos que abordam o uso de misturadores estáticos nesse tipo de reator. Uma breve discussão a respeito da cinética da polimerização de radicais livres em solução também será incluída nesse capítulo, visto que este é o tipo de polimerização a ser empregado. Em seguida, alguns trabalhos sobre reatores tubulares de polimerização desenvolvidos com ajuda de ferramentas CFD serão apresentados. No Capítulo 3 é apresentada a modelagem do sistema estudado, englobando os modelos utilizados e as respectivas condições de contorno. A apresentação é dividida em três partes: a fluidodinâmica do processo, a cinética da polimerização e as variações de propriedades físicas do meio. No Capítulo 4 são apresentados os resultados das simulações. Primeiramente é feita a verificação dos modelos empregados, e posteriormente são apresentados os resultados originais desse estudo. A apresentação está dividida em três partes: a primeira se refere ao tubo vazio, a segunda aborda o uso de misturadores estáticos nos reatores tubulares de polimerização e a terceira diz respeito ao estudo de sensibilidade do sistema. As conclusões obtidas e sugestões para trabalhos futuros são apresentadas no Capítulo 5. As referências estão apresentadas no Capítulo 6.

Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica

São apresentados neste capítulo os trabalhos encontrados na literatura que estão relacionados a essa dissertação e/ou que serviram como parâmetro de orientação para o desenvolvimento do trabalho. Na primeira seção são discutidos alguns estudos teóricos e experimentais realizados a respeito de reatores tubulares para polimerização homogênea (em solução ou massa). Em seguida é feita uma rápida revisão a respeito da cinética de polimerização via radicais livres, visto que esse tipo de polimerização foi escolhido como base para o trabalho desenvolvido. Outros trabalhos realizados sobre reatores tubulares de polimerização são apresentados na terceira seção deste capítulo, com foco voltado principalmente para análise dos efeitos de misturadores estáticos sobre a operação desses reatores. A quarta seção contém uma breve revisão a respeito do uso de CFD na simulação de reatores de polimerização, abordando principalmente o uso dessa ferramenta para análise de reatores tubulares, com ou sem misturadores. O capítulo é finalizado com uma breve síntese do que foi estudado até então na literatura.

2.1 – Reatores Tubulares de Polimerização

Lynn e Huff (1971) desenvolveram um modelo matemático para prever as variações de temperatura, velocidade e composição em uma polimerização aniônica viva. O modelo considerava a operação em estado estacionário, escoamento de um fluido newtoniano em fluxo laminar e velocidade radial, difusão axial de calor e massa e gradiente radial de pressão desprezíveis. Foi considerado ainda um perfil de velocidade parabólico na entrada do reator. Os autores propuseram pela primeira vez um modelo para o cálculo do perfil de velocidade axial dependente da cinética, considerando que a velocidade axial variava ao longo da direção radial de acordo com a viscosidade e densidade, ambas descritas como função do raio. A viscosidade em cada ponto era determinada como função da temperatura, concentração e massa molar do polímero. Foi utilizado o método de diferenças finitas para a resolução do sistema de equações

diferenciais parciais e foram encontrados gradientes radiais de velocidade, concentração e temperatura bastante expressivos.

Hui e Hamielec (1972) realizaram um estudo experimental sobre a polimerização térmica do estireno a conversões elevadas e desenvolveram modelos cinéticos para uso em projeto, simulação e otimização de reatores de polimerização. Os autores recomendaram o uso de modelos de iniciação de terceira ordem, mais consistentes a altas temperaturas e capazes de reproduzir os dados experimentais de conversão e massas molares. O modelo proposto foi muito utilizado em trabalhos posteriores, especialmente devido à correlação apresentada para o efeito gel, utilizada também por Oliveira Jr. (1995), Vega (1997) e Vega et al. (2000).

Wallis et al. (1975a) estudaram experimentalmente a polimerização em massa do estireno em um reator tubular. O reator tinha 2,362 cm de diâmetro e 6 m de comprimento. Conseguiram produzir um polímero com qualidade industrial e reprodutível, porém, com baixa conversão, em torno de 20%. Segundo os autores, as baixas conversões foram devidas às dimensões do reator, sugerindo o uso de 1000 ou mais tubos paralelos para a produção industrial. Concluíram ainda que os gradientes internos de temperatura não constituem um problema para a operação desses reatores.

Wallis et al. (1975b) propuseram um modelo matemático para descrever os resultados obtidos no trabalho anterior. O modelo considerava as seguintes hipóteses: estado estacionário; capacidade calorífica, condutividade térmica, calor de reação e coeficientes de difusão constantes ao longo do reator; coeficientes de difusão do monômero e iniciador iguais; coeficiente de difusão do polímero igual a zero; perfil de velocidade parabólico; difusão axial de massa e energia muito pequena; velocidade radial desprezível; temperatura constante na parede do reator; densidade variável, em função da temperatura e da fração de monômero no reator. O modelo cinético considerava as etapas de iniciação, propagação, terminação e transferência de cadeia para o monômero. O efeito gel não foi incluído no modelo, pois o estudo se concentrou em conversões baixas, ao redor de 30 a 35%. O modelo cinético não continha a contribuição da iniciação térmica por ser considerada muito pequena quando comparada à iniciação por decomposição do iniciador. O modelo diferencial parcial foi resolvido por diferenças finitas e as equações discretizadas ao longo da direção radial foram integradas ao longo da direção axial pelo método Runge-Kutta-Gill de quarta ordem. Os

resultados das simulações mostraram que a difusão radial exerce pouca influência sobre a conversão e a massa molar. Mostraram ainda que a variação de alguns parâmetros operacionais como temperatura da parede, concentração de iniciador e raio do tubo pode causar alterações significativas sobre a distribuição de massa molar do produto final. Um modelo de escoamento empistonado também foi analisado. Embora os dois modelos tenham se aproximado dos dados experimentais, o modelo da difusão apresentou melhor concordância.

Castro et al. (1982) desenvolveram um modelo matemático para descrever o escoamento laminar em um reator tubular de polimerização em solução no processo de moldagem por injeção reativa, considerando variações no tempo e nas direções radial e axial. A densidade, capacidade calorífica, condutividade térmica e calor de reação foram considerados constantes. A difusão de calor e massa na direção axial foi considerada desprezível, por causa da razão comprimento/diâmetro elevada. Para a cinética de polimerização foi considerado um modelo genérico de ordem n , com dependência da temperatura descrita pela Equação de Arrhenius. A hipótese de estado quasi-estacionário foi adotada para representação dos balanços dos radicais livres, sendo desprezados os termos inerciais. A velocidade axial foi descrita em conformidade com o modelo de Lynn e Huff (1971). O sistema de equações foi resolvido pelo método de diferenças finitas. Os resultados apontaram a formação de uma camada estagnada, que reduzia o diâmetro efetivo do tubo ao longo do reator. Foi observado que, para diâmetro pequenos, a difusão mássica é desprezível e os efeitos da temperatura são muito pequenos. Os resultados teóricos e experimentais tiveram boa concordância.

Baillagou e Soong (1985a) estudaram a polimerização do metacrilato de metila (MMA) via radicais livres em um reator tubular de 5 m de comprimento e 1 cm de diâmetro, a baixas temperaturas. O reator continha misturadores Kenics na região onde o efeito gel ocorria, sendo esta considerada a partir de 3,5 m da entrada do reator. Os experimentos foram realizados abaixo da temperatura de transição vítrea, com 18% em massa de solvente. Verificou-se que o modelo de fluxo empistonado não representava bem o sistema, pois este admite que não há variação radial e, conseqüentemente, que o tempo de residência é uniforme (o que de fato não ocorre, devido à deposição de material na parede interna do reator). Os autores propuseram então um outro modelo, adotando as simplificações de estado estacionário, velocidade radial e azimutal

desprezíveis e difusão de calor e massa na direção axial insignificante. Foi utilizado o modelo de Lynn e Huff (1971) para o cálculo do perfil radial de velocidade e de pressão. A viscosidade do meio foi descrita como função da temperatura, conversão e fração de solvente. O efeito gel e a contração de volume também foram considerados, sendo utilizada a técnica dos momentos para a determinação das massas molares. O modelo foi resolvido pelo método de linhas de Gear. Concluiu-se que o tubo vazio não é apropriado para a polimerização a baixas temperaturas, fornecendo baixas conversões por causa da pobre mistura. Uma possível solução apontada para melhorar a operabilidade do reator seria o aumento da quantidade de solvente, embora isso cause a redução de produtividade do reator. O modelo de fluxo empistonado, entretanto, pode ser usado para descrever a operação do sistema a altas temperaturas.

Baillagou e Soong (1985b) estudaram a polimerização do MMA em um reator tubular com temperaturas acima da temperatura de transição vítrea. O reator tinha 1 m de comprimento, devido ao aumento da taxa de polimerização com a temperatura. O modelo de fluxo empistonado descreveu satisfatoriamente os dados experimentais, já que a baixa conversão não permitiu a formação de uma camada viscosa na parede do reator. A baixa conversão se deveu ao uso de iniciadores com altas taxas de decomposição, causando o rápido consumo do iniciador e a diminuição da massa molar do polímero. O uso de iniciadores com menor energia de ativação levou à formação de polímero com massas molares mais altas, porém, ocorreu também a formação da camada estagnada, como no trabalho anterior a baixas temperaturas, gerando dificuldades para o controle da operação do reator.

Muitos trabalhos desconsideram a existência de velocidade radial durante a modelagem dos reatores tubulares de polimerização que operam em regime laminar. McLaughlin et al. (1986) realizaram estudos com alguns modelos utilizados em trabalhos anteriores, e apontaram essa consideração como um erro fundamental na representação de reatores reais, sugerindo que a velocidade radial fosse incluída na modelagem desses reatores. Segundo os autores, essa abordagem não gera custos computacionais elevados e pode levar a uma significativa melhora na acurácia dos resultados, pois o efeito da componente radial de velocidade pode ser significativo em algumas situações.

Hamer e Ray (1986a) utilizaram um modelo cinético generalizado para representar a polimerização via radicais livres do acetato de vinila em metanol com iniciador AIBN em reatores tubulares. A cinética utilizada compreendia as etapas de iniciação, transferência de cadeia para o monômero, iniciador e polímero, terminação por combinação e desproporcionamento, considerando a hipótese de estado quasi-estacionário e utilizando a técnica dos momentos para a determinação das massas molares. Para as equações de transporte, foram adotadas as considerações de estado estacionário e de difusão axial de calor e massa desprezível, porém, foi considerada a convecção e difusão radial, tornando o modelo mais completo. A densidade foi considerada como uma função da composição do meio e a viscosidade foi considerada como uma função da temperatura, concentração e massa molar do polímero. O modelo foi resolvido por colocação ortogonal na direção radial. Simulações foram realizadas para um reator com 1000 m de comprimento, 2,54 cm de diâmetro, tempo de residência de 5,6 h, fração mássica de solvente de 46,6% e temperatura de alimentação de 70 °C. Os resultados apontaram uma conversão de 86%, massas molares ponderal média e numérica média de 80400 e 27000 kg/kmol, respectivamente, e índice de polidispersão igual a 3,0. Os autores mostraram também os efeitos das variáveis de projeto e operação, das quais a temperatura e a concentração de iniciador foram as mais significativas.

Hamer e Ray (1986b) conduziram experimentos para a polimerização do acetato de vinila em metanol, utilizando AIBN como iniciador em um reator tubular de 88 m de comprimento e 5,3 mm de diâmetro interno, mantendo a temperatura constante. Para tempos de residência de 1000 s a 93 °C, 2000 s a 82 °C e 5000 s a 72 °C, e na presença de 30% de solvente, foram obtidas conversões maiores que 80% e massas molares maiores que 100.000 kg/kgmol. Os autores consideraram que os resultados experimentais e teóricos (Hamer e Ray, 1986a) apresentaram boa concordância, considerando que todos os parâmetros cinéticos foram retirados diretamente da literatura.

Soliman et al. (1994) utilizaram um modelo para a polimerização térmica do estireno para simular o efeito das mudanças de temperatura da parede e do raio para reações conduzidas em um reator tubular. O modelo considerava: escoamento laminar, estacionário e axi-simétrico; variação de velocidade, propriedades do meio,

concentração de reagentes, temperatura e massas molares ao longo da direção axial e radial; viscosidade dependente da temperatura e da composição do meio; inexistência de difusão do polímero; difusão de massa e calor na direção axial desprezível; e temperatura na parede constante. O método de colocação ortogonal foi utilizado para discretizar o modelo ao longo da direção radial e o método de Gear foi aplicado para a integração das equações de balanço ao longo da direção axial. Foi mostrado que a redução da temperatura da parede e do raio do tubo ao longo da direção do escoamento reduz a diferença entre a conversão no centro e na parede do reator. Os autores propuseram o uso de um reator com duas regiões, sendo que a segunda teria diâmetro e temperatura menores que as da primeira.

Oliveira Jr. (1995) desenvolveu um modelo matemático bastante completo para descrever a polimerização de estireno em um reator tubular. O modelo considera o estado estacionário, escoamento laminar, difusão de massa desprezível, densidade variável como função da temperatura e viscosidade variável como função da temperatura, concentração e massa molar do polímero. O modelo admite ainda a existência de gradientes radiais e axiais de temperatura, composição e velocidade. O modelo cinético utilizado concorda com o de Hui e Hamielec (1972). Foi utilizada a técnica dos momentos para a determinação das massas molares médias e do índice de polidispersão. O sistema foi discretizado por colocação ortogonal ao longo da direção radial, para um reator com 12 m de comprimento e 0,635 cm de diâmetro. Foram encontrados perfis de velocidade e concentração bastante distorcidos; entretanto, os gradientes de temperatura não foram significativos. A boa qualidade do modelo foi confirmada com dados experimentais de conversão e massa molar.

O modelo de Oliveira Jr. (1995) foi simplificado posteriormente por Vega (1997), visando ao controle do processo. A solução do modelo completo exige elevado esforço computacional, enquanto as simplificações efetuadas possibilitam a resolução em tempo real. As seguintes hipóteses foram adotadas: modelo não-estacionário; difusão de massa axial e radial desprezível; propriedades físicas constantes; escoamento laminar; existência de gradientes axiais para as variáveis de estado; perfil parabólico de velocidade; perfil isotérmico de temperatura; cinética de polimerização clássica; efeito gel e utilização do método dos momentos para a determinação das massas molares médias. O modelo simplificado foi resolvido pelo método de diferenças finitas, com

discretização ao longo das direções axial e radial e integração das equações com o método de Runge-Kutta. Os resultados obtidos com o modelo simplificado foram bastante similares aos obtidos com o modelo completo. A partir do modelo desenvolvido, foi realizada uma simplificação ainda maior, possibilitando o desenvolvimento de um modelo híbrido neuronal para controle em tempo real (Vega et al., 1997; Vega et al., 2000). Os resultados experimentais permitiram observar a existência real de um perfil de velocidades bastante distorcido, sendo que o reator apresentava modos oscilatórios frente a perturbações térmicas (indicando a existência de modos de mistura).

Vianna Jr. (2003) e Vianna Jr. et al. (2006, 2007) caracterizaram o comportamento fluidodinâmico de um reator tubular para a polimerização em solução de estireno via radicais livres, utilizando as técnicas de perturbação com traçadores e diluição de iniciador para validar o modelo experimentalmente. O modelo da dispersão axial foi proposto para representar o sistema. O modelo cinético considerou o efeito gel e o método dos momentos foi utilizado para determinar a qualidade do polímero. Foram avaliados teórica e experimentalmente três tipos de reatores: um reator do tipo tubo vazio, outro com recheio contínuo e outro com recheio descontínuo. O reator estudado tinha 12 m de comprimento e 4 mm de diâmetro interno. Os resultados sugeriram um comportamento fluidodinâmico complexo e com modo estocástico. O comportamento estocástico foi atribuído a pequenas quantidades de polímero que se desprendem da camada estagnada formada na parede do reator, que pode ocupar de 13 a 55% do volume do reator e apresentar uma velocidade de escoamento até 50 vezes menor que a velocidade no centro do reator. Sendo assim, foi proposto também um modelo estocástico, que foi capaz de representar o comportamento do reator. Concluiu-se ainda que os recheios influenciaram o comportamento fluidodinâmico, mas não foram eficientes, pois as conversões e as massas molares não sofreram alterações significativas, podendo inclusive causar o alargamento da camada estagnada.

Cabral et al. (2003) estudaram experimentalmente e por meio de simulações a polimerização em solução de estireno em um reator tubular do tipo *loop*. No estado estacionário, as respostas para o reator *loop* e o reator tubular tradicional foram muito similares. Como mostrado experimentalmente e através de simulações, a qualidade do polímero obtido é insensível a modificações da razão de reciclo. Entretanto, o reciclo

pode ser importante durante transições, permitindo alcançar o estado estacionário final no reator tubular mais rapidamente. O comportamento do reator foi representado pelo modelo desenvolvido por Vega et al. (1997), obtendo boa concordância com os resultados experimentais.

Costa et al. (2003) usaram o modelo de Chen (1994) para descrever um reator tubular de polimerização, utilizando os métodos de volumes finitos e de colocação ortogonal para resolver o modelo e conduzir a otimização do processo. A otimização visava a obter máxima conversão para um polímero com baixo índice de polidispersão, manipulando-se o perfil de temperaturas. O reator foi então dividido em três regiões de 0,23 m de diâmetro e 24,28 m de comprimento cada uma. O método de volumes finitos foi considerado como mais adequado, mostrando maior robustez e precisão. Ao contrário do que foi reportado por Chen (1994), o efeito da temperatura da parede foi significativo, tendo sido sugerido que a temperatura na parede em cada região fosse sempre crescente ao longo do reator, para que um polímero com menor polidispersão pudesse ser produzido.

Nogueira et al. (2004) e Nogueira et al. (2007) simularam um reator tubular de polimerização utilizando um modelo fenomenológico bidimensional detalhado para a visualização dos perfis axiais e radiais. Em seguida simularam um reator tanque agitado em série com um reator tubular. Nogueira et al. (2003) utilizaram ainda um modelo híbrido, constituído de uma rede neural em paralelo com um modelo fenomenológico unidimensional, para avaliar sua capacidade de descrever o sistema. Os autores observaram que com uma pré-polimerização (reator tipo tanque agitado), os perfis radiais no reator tubular eram minimizados, fornecendo um polímero com propriedades mais homogêneas. O modelo híbrido também foi capaz de reproduzir satisfatoriamente o comportamento do sistema mesmo quando havia falta de informações a respeito do sistema.

2.2 – Cinética de Polimerização via Radicais Livres

Embora este trabalho esteja voltado à análise da polimerização via radicais livres em solução, a cinética não constitui o foco principal desse estudo, sendo este o

comportamento fluidodinâmico do reator frente a mudanças do meio reacional causadas pela polimerização. Por isso, utiliza-se aqui um modelo cinético bastante simples da reação. Nesta seção serão apresentadas de forma esquemática e sucinta as etapas mais importantes presentes neste tipo de polimerização.

A polimerização via radicais livres pode ser descrita em termos de um mecanismo que apresenta várias etapas, como a iniciação, a propagação, a transferência de cadeia e a terminação.

A iniciação pode ser induzida pela adição de agentes formadores de radicais livres (iniciadores) ou por via espontânea, na qual o radical é gerado a partir do próprio monômero. Os iniciadores se decompõem facilmente, gerando radicais livres, capazes de reagirem com o monômero, dando início à polimerização, como apresentado nas Equações 2.1 e 2.2. A iniciação térmica do monômero está representada na Equação 2.3.



Os iniciadores são usualmente constituídos por moléculas instáveis, que contêm o grupo peróxido (O-O) ou azo (N=N). Os radicais livres são altamente reativos e, portanto, podem reagir entre si ou com outras substâncias presentes no meio, como impurezas, diminuindo a taxa de iniciação de novas cadeias. Devido a isto, uma eficiência de iniciação (f) deve ser considerada. Essa eficiência é definida como a fração de radicais decompostos que efetivamente formam cadeias poliméricas (Odián 1981).

A reação descrita pela Equação 2.2 ocorre sucessivamente, adicionando moléculas de monômero ao radical e promovendo o crescimento da cadeia polimérica. Nesta etapa, chamada de propagação (Equação 2.4), formam-se cadeias longas. Admite-se quase sempre que a constante de propagação independe do comprimento de cadeia.



Podem ocorrer ainda algumas reações paralelas, chamadas de transferência de cadeia. O agente de transferência de cadeia, X , pode ser o iniciador, o monômero, o solvente, o polímero ou alguma outra substância presente no meio (sendo menos comum para o iniciador, polímero e solvente). Essas reações são particularmente importantes, principalmente no meio industrial, por permitirem o controle da massa molar do polímero pela adição de um agente de transferência. Essa etapa está representada de forma geral nas Equações 2.5 e 2.6, onde Λ_i representa uma cadeia de polímero inativa (cadeia morta).



A etapa de terminação ocorre quando a cadeia pára de crescer, ou seja, quando dois radicais poliméricos reagem entre si. A terminação pode ocorrer por combinação ou por desproporcionamento. Entretanto, para a polimerização de estireno via radicais livres, a terminação ocorre quase que exclusivamente por combinação, como descrito na Equação 2.7.



O modelo cinético a ser utilizado neste trabalho será simplificado, em conformidade com o trabalho de Freitas Filho et al. (1994). Dessa forma admite-se que a taxa de iniciação pode ser escrita como:

$$r_i = 2fk_d [I] \quad (2.8)$$

A Equação 2.8 pode ser obtida quando se considera a hipótese de estado quasi-estacionário, ou seja, que não há acúmulo de radicais no sistema, devido às altas taxas de formação e terminação de radicais livres serem idênticas (O'dian, 1981). Assim, também é possível considerar a Equação 2.9.

$$[P] = \sqrt{\frac{2fk_d [I]}{k_t}} \quad (2.9)$$

Logo, a taxa de reação global pode ser expressa na forma da Equação 2.10.

$$r_p = k_p \sqrt{\frac{2fk_d [I]}{k_t}} [M] \quad (2.10)$$

Com o andamento da reação, observa-se um aumento expressivo da viscosidade do meio reacional. Isso ocasiona um efeito de auto-aceleração na taxa de polimerização, pois a mobilidade das espécies fica comprometida, reduzindo as taxa de terminação de cadeias. Esse efeito provoca o aumento da concentração de radicais (Equação 2.9) e, conseqüentemente, o aumento do consumo de monômero, levando também ao aumento da concentração de polímero. Este fenômeno é chamado de efeito gel.

Esse efeito é inserido na cinética de polimerização através da alteração da constante de terminação. Diversas correlações foram propostas para representar o efeito gel, como analisado por Freitas Filho et al. (1994). Os autores, no entanto, sugeriram um modelo bastante simples para o efeito gel, abordado no Capítulo 3 durante a apresentação do modelo.

2.3 – Misturadores Estáticos

Alguns trabalhos usaram misturadores estáticos em apenas parte do reator tubular de polimerização, como feito por Baillagou e Soong (1985a) e Thiele (1994). Vianna Jr. (2003) analisou a fluidodinâmica de reatores tubulares de polimerização vazios, com recheio contínuo e com recheio descontínuo. O recheio contínuo consistia em um fio de aço inox com 3 mm de espessura, disposto em forma espiralar de modo a obter 5 espirais por cm. Para o recheio descontínuo foram utilizados 10 elementos de 10 cm preenchidos com palha de aço. Vianna Jr. observou que os recheios modificaram a fluidodinâmica do reator, mas não se mostraram eficientes para reduzir as variações de conversão e massa molar do polímero final.

Meyer et al. (1988) caracterizaram os efeitos da micromistura em reatores tubulares vazios e com misturadores estáticos, por meio de reações paralelas e consecutivas utilizando a precipitação de sulfato de bário por EDTA em meio alcalino.

Os experimentos foram realizados em regime laminar, com variação da viscosidade pela adição de polietileno glicol. Como resultado, o tempo de mistura observado no tubo vazio foi aproximadamente 10 vezes maior que no tubo com misturadores, indicando a eficiência de mistura dos sistemas estudados.

Meyer e Renken (1990) realizaram posteriormente a caracterização da micromistura em um reator tubular de polimerização de estireno. Essa caracterização foi realizada, observando-se as variações da massa molar do poliestireno no reator, na presença de agente de transferência de cadeia. Diversas configurações de misturadores Sulzer foram analisadas sob diferentes temperaturas e condições de operação. O reator utilizado foi do tipo *loop* e os autores concluíram que o comportamento desses reatores era similar ao de um reator tanque agitado, quando a razão de reciclo era maior que 20. Por meio de uma correlação empírica usada para descrever o grau de segregação, concluiu-se que a eficiência da micromistura pode variar consideravelmente, de acordo com a configuração dos misturadores.

Fleury et al. (1992) estudaram experimentalmente a polimerização do MMA via radicais livres em um reator *loop*, seguido de um reator tubular para finalização da reação. No entanto, apenas o reator com reciclo foi estudado no trabalho. O reator tinha 2 m de comprimento e 20 mm de diâmetro interno e estava recheado com misturadores Sulzer SMXL. O tempo de residência foi caracterizado por traçadores. A temperaturas maiores que 130°C, a taxa de reação foi suficiente para promover conversões superiores a 90% em um tempo de residência de 10 min. Foi utilizado um modelo cinético generalizado para descrever a polimerização via radicais livres, considerando o efeito gel e utilizado a técnica dos momentos para a determinação das massa molares e da qualidade do polímero resultante. Dificuldades de operação foram relatadas para conversões acima de 60%, devido ao efeito gel. O modelo de fluxo empistonado foi considerado para as condições dos experimentos e foi observada a existência de múltiplos estados estacionários. Os resultados da simulação apresentaram boa concordância com os dados experimentais, com maiores desvios para a massa molar e o índice de polidispersão. Esses desvios foram creditados ao uso de constantes cinéticas da literatura, que foram determinadas para temperaturas entre 60 e 90°C, embora os experimentos tivessem sido realizados a altas temperaturas.

Uma nova proposta para polimerização em reatores tubulares foi apresentada por Thiele (1994). O reator proposto para a polimerização aniônica do estireno era constituído por um arranjo de cinco reatores tubulares e de quatro trocadores de calor intercalados e em série. Na entrada de cada reator era adicionado um trecho com presença de misturadores estáticos, para minimizar os gradientes de concentração e temperatura dentro do reator. Uma outra proposta feita por Thiele foi o uso de dois feixes de reatores, interconectados por tubos contendo misturadores estáticos, como em um reator *loop*, para aumentar a área de troca de calor, evitar o aparecimento de pontos quentes e aumentar o rendimento. Essas propostas, no entanto, não parecem ter sido abordadas em processos industriais reais.

Fan et al. (2003) avaliaram teórica e experimentalmente um reator tubular em escala piloto, contendo misturadores Sulzer SMXL, para polimerização de MMA. A unidade experimental consistia de um reator tubular com 32 mm de diâmetro e 5,4 m de comprimento, envolto por uma jaqueta térmica para o controle de temperatura. A densidade da mistura foi calculada como função da composição e a viscosidade foi considerada como uma função da conversão, da massa molar do polímero e da temperatura. Um modelo de fluxo empistonado não isotérmico e não adiabático com dispersão axial descreveu bem o sistema, que utilizava uma fração volumétrica de 72% de monômero na entrada e atingiu conversões de 95%. Os experimentos mostraram que o comportamento do reator na presença de misturadores estáticos era similar ao de um escoamento empistonado quase ideal. O coeficiente de transferência de calor sofreu um grande aumento, devido à mistura radial provocada pelos misturadores.

Como visto, alguns dos trabalhos citados nesta revisão fizeram uso de misturadores estáticos fornecidos comercialmente, como no caso dos misturadores Sulzer e Kinecs. O presente trabalho, contudo, estuda outras propostas de misturadores estáticos, mais simples e de menor custo. Além disso, o presente trabalho pretende compreender de que forma a presença dos misturadores estáticos afeta a fluidodinâmica do sistema reacional. Outros trabalhos que utilizaram misturadores em reatores tubulares ainda são citados na seção seguinte, que aborda estudos realizados com o auxílio de ferramentas CFD.

2.4 – Reatores de Polimerização – Uso de CFD

A Fluidodinâmica Computacional (CFD) é definida por Fontes et al. (2005) como o conjunto de técnicas de simulação computacional usadas na análise de fenômenos físicos ou físico-químicos associados a escoamentos. O uso dessas técnicas tem se difundido em diversas áreas de estudo nos últimos anos e permitem tais análises sem as desvantagens de custo e tempo de experimentos laboratoriais elevados, segundo Santos e Medronho (2007). Na área de reatores de polimerização pode-se encontrar diversos trabalhos que usam essa abordagem numérica para compreender a interação existente entre a evolução da reação e as variáveis que descrevem as condições de escoamento e mistura. Apesar disso, os estudos relacionados aos reatores tubulares estão concentrados principalmente na produção de polímeros por processos turbulentos e com condições de alta pressão e temperatura, como no caso do polietileno de baixa densidade (LDPE – *Low Density Polyethylene*).

Read et al. (1997) simulou um reator autoclave para produção de LPDE, utilizando CFD para entender o acoplamento existente entre a mistura e a reação nesses reatores. Foi utilizado um modelo cinético simples, considerando apenas iniciação, propagação e terminação por combinação, visando a obter as linhas de fluxo e os perfis de concentração e temperatura do reator, mas não as propriedades do polímero. O modelo $k-\varepsilon$ foi utilizado para descrever o escoamento, considerando fluido newtoniano e a operação estacionária. Os resultados mostraram que o reator não pode ser considerado um CSTR, como comumente admitido na literatura. Particularmente, foi mostrado que a temperatura e a conversão aumentam ao longo do comprimento do reator.

Kolhapure e Fox (1999) estudaram o efeito da mistura de pequena escala em um reator tubular, para produção de LDPE em diferentes condições operacionais, utilizando um modelo CFD multi-compartimento para micromistura. Foi utilizado um modelo cinético completo para descrever a interação existente entre os mecanismos de mistura e de reação e os efeitos nas propriedades do polímero. Os resultados mostram que uma mistura imperfeita reduz a conversão de monômero e conduz a índices de polidispersão elevados, podendo causar também o aparecimento de pontos quentes (*hot spots*), responsáveis pela decomposição do etileno e descontrole do reator. Os resultados

obtidos com CFD concordam com o resultados obtidos com simulações estocásticas, sendo que o CFD apresenta maior eficiência computacional.

Kolhapure et al. (2004) simularam um reator tubular *multi-jet* industrial, usado para conduzir uma polimerização por condensação, utilizando código CFD. Foi usada uma formulação interna de taxas finitas e de dissipação viscosa, para descrever a interação entre a turbulência e a cinética do problema. A formulação do modelo considerou uma única fase, escoamento turbulento, fluido incompressível com propriedades físicas constantes, efeitos de viscosidade desprezíveis e estado estacionário. Os campos turbulentos foram obtidos com o modelo $k-\epsilon$. Uma análise de sensibilidade foi utilizada para estudar as regiões de mistura ineficiente. Ao contrário do que acontece no reator sem reação, quando ocorre a polimerização a eficiência de mistura é extremamente pobre (por causa do aumento expressivo da viscosidade), podendo gerar problemas na operação.

Serra et al. (2007) modelaram a polimerização de estireno via radicais livres em micro-reatores. Foram investigados dois tipos de micro-reatores, ambos com abordagens 2D e 3D. As simulações 2D apresentaram resultados muito próximos das simulações 3D; logo, os autores optaram pela primeira configuração, haja visto que o tempo computacional foi muito menor nesse caso. Devido à redução de memória requerida nas simulações 2D, um refino de malha foi adicionado nas regiões onde ocorria maior gradiente de concentração. A transferência térmica nesses equipamentos foi suficiente para assegurar uma operação isotérmica. Como conclusão, os autores afirmaram que em micro-reatores pode ser alcançado um melhor controle da polimerização de radicais livres, quando comparados aos reatores de larga escala.

Outros trabalhos utilizando CFD têm sido elaborados a respeito da operação de reatores tubulares com escoamento turbulento, com ou sem a presença de misturadores estáticos, porém não especificamente na área de polimerização. Hjertager et al. (2002), por exemplo, simularam uma neutralização ácido-base em um reator tubular com escoamento turbulento. Ekambara et al. (2006) simularam um reator tubular não catalítico, operando em regime turbulento, com reações homogêneas. Os autores analisaram os efeitos decorrentes da variação do diâmetro e do comprimento do tubo, da ordem da reação, das constantes de taxas de reação e dos números de Reynolds e Schmidt sobre as conversões obtidas. A respeito do uso de misturadores estáticos, por

exemplo, Hoobs et al. (1997) caracterizaram numericamente o escoamento de baixo Reynolds em misturadores estáticos Kenics; Hoobs e Muzzio (1998) avaliaram o efeito do número de Reynolds em escoamento laminar na presença de misturadores Kenics na operação; Renger et al. (2006) estudaram numericamente o efeito da geometria e das velocidades de escoamento em processos de mistura com misturadores estáticos comerciais, todos utilizando fluido viscoso. Já Kumar et al. (2008) avaliaram o comportamento de misturadores Kenics em uma larga faixa de número Reynolds, utilizando ar como fluido.

Hoefsloot et al. (2001) investigaram a influência da mistura sobre a distribuição de massas molares (MWD) durante a degradação do polipropileno na presença de misturadores estáticos. Foram utilizados misturadores Sulzer SMX com diâmetro de 20 mm, com escoamento laminar. Os experimentos mostraram que a mistura desloca a distribuição de massas molares. O modelo foi considerado apto para descrever a influência da mistura sobre a MWD; no entanto, este modelo admitia uma única fase e fluido newtoniano. Os autores esperam que melhoras possam ser alcançadas quando o comportamento real de um fluido não newtoniano for considerado.

Visser et al. (1999) usaram CFD para calcular os perfis de velocidade, perda de carga, distribuição de tempo de residência e transferência de calor em misturadores Sulzer SMX para dois fluidos, um newtoniano e outro que segue um modelo de potência para viscosidade. Foi utilizado um duto de seção transversal quadrada e as simulações foram realizadas em estado estacionário. Os resultados numéricos foram considerados concordantes com os resultados experimentais.

Como visto, poucos são os trabalhos que abordam o problema de modelagem de reatores tubulares de polimerização utilizando ferramentas de CFD. Outros trabalhos que utilizam CFD na área de polimerização podem ser encontrados para reatores tanque agitado, como por exemplo, Cherbanski et al. (2007), que abordam aspectos de segurança nesses reatores; Maggioris et al. (1998) e Alexopoulos et al. (2002), que utilizaram um modelo de dois compartimentos para o cálculo das distribuições de tamanho de partículas em polimerizações em suspensão em um reator tanque agitado; McKenna et al. (1998) e Eriksson e McKenna (2004), que estudaram os fenômenos de

transferência de calor e massa em partículas de catalisador usadas para a polimerização de olefinas em fase gás.

2.5 – Conclusão

Muito se estudou a respeito dos reatores tubulares para conduzir polimerizações homogêneas, mas pode-se dizer ainda que a fluidodinâmica desses sistemas é mal compreendida. Embora diversos trabalhos de modelagem e simulação tenham sido apresentados, aqueles que usaram ferramentas de CFD para modelagem do processo estão concentrados no estudo de reatores do tipo tanque agitado ou reatores tubulares que operam em condições extremas de temperatura e pressão, como no caso de reatores autoclaves. O uso dessa ferramenta para reatores tubulares em regime de baixo Reynolds ainda é pouco explorado. Dessa forma, pode-se dizer que muita coisa ainda está por ser feita nessa área.

Com base nas justificativas apresentadas acima, este trabalho propõe a investigação da fluidodinâmica de um reator tubular de polimerização de estireno via radicais livres em solução, com uso de CFD. Propõe-se também o estudo da influência dos misturadores estáticos com configurações simples sobre a operação do sistema proposto (diferentemente dos trabalhos apresentados, que utilizaram misturadores comerciais). Pretende-se, dessa maneira, compreender como e em que condições pode ser útil o uso de misturadores estáticos em sistemas de polimerização conduzida em tubos, em regime de escoamento essencialmente laminar.

Capítulo 3 – Modelagem

O sistema a ser estudado consiste de um reator tubular de polimerização de 12 metros de comprimento, 0,0063 e 0,004 metros de diâmetro externo e interno respectivamente. A unidade já foi estudada em trabalhos anteriores, conforme citado no Capítulo 1 e está apresentada na Figura 1.1. Esse reator é interessante por permitir a obtenção de conversões elevadas e apresentar perfil isotérmico, podendo ser interpretado como um tubo de um sistema industrial do tipo feixe multitubular.

Na etapa de implementação dos modelos, foi simulado apenas um trecho do reator. Com o intuito de diminuir o tempo computacional nesta etapa inicial, foi usada uma geometria de reator com apenas 10 cm de comprimento. Durante todo o trabalho, as simulações desprezaram a curvatura apresentada pelo espiralamento (com diâmetro de 40 cm) da unidade experimental, pois o efeito de curvatura não é significativo para este sistema, segundo Vianna Jr. (2003). Foi admitido que a parede do reator apresenta uma rugosidade de 10^{-5} m, sendo desprezada sua espessura, já que esta não apresenta influência significativa sobre o sistema, considerado isotérmico. Esta consideração foi comprovada por Oliveira Jr. (1995), que concluiu que em reatores de polimerização com diâmetros muito pequenos, os perfis de temperatura radiais e axiais não são significativos quando a temperatura da parede é mantida constante (a despeito da alta exotermicidade da reação). As conclusões de Oliveira Jr. (1995) foram baseadas na simulação de um modelo de escoamento e reação detalhado, resolvido por colocação ortogonal ao longo da direção radial. As diferenças máximas de temperatura observadas por Oliveira Jr. (1995) foram inferiores a 1 °C em todas as simulações efetuadas. Os dados de simulação representaram muito bem os dados experimentais obtidos na corrente de saída do reator tubular e foram depois corroborados por estudos independentes realizados por Vega (1997) e Vianna Jr. (2003). Finalmente, cumpre salientar que a constante de tempo característica da difusão térmica ao longo da direção radial (Equação 3.1) é da ordem de 1 s, o que também corrobora a qualidade da hipótese efetuada.

$$\tau_t = \frac{\rho c_p R^2}{K_t} \cong \frac{10^3 \cdot 10^3 \cdot (10^{-3})^2}{0,61} \cong 1,6s \quad (3.1)$$

O resultado da Equação 3.1 foi obtido por valores aproximados visando apenas uma análise de ordem de grandeza da constante característica de tempo. A geometria e o sistema de coordenadas utilizados podem ser vistos na Figura 3.1.

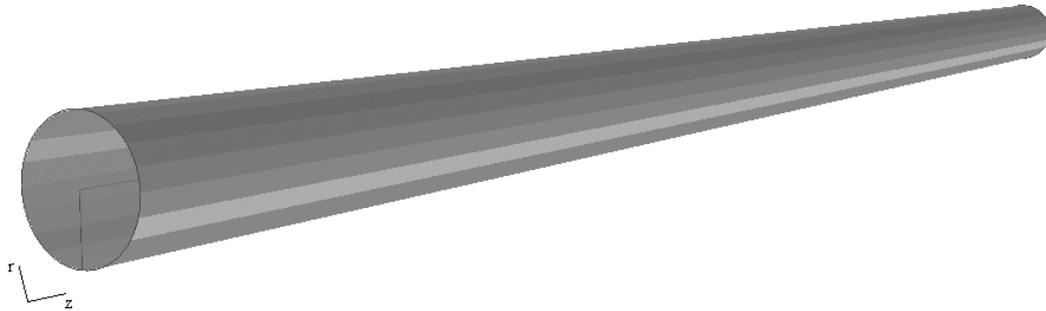


Figura 3.1 – Geometria e sistema de coordenadas

São apresentadas a seguir as etapas de modelagem, iniciando-se com a apresentação do modelo fluidodinâmico, seguindo com a apresentação do modelo cinético e, finalmente, com os modelos usados para descrever as variações das propriedades físicas do meio reacional.

3.1 – Fluidodinâmica

O sistema foi modelado com as tradicionais equações de balanço de massa (Equação da Continuidade) e de movimento, conhecidas como Equações de Navier-Stokes, apresentadas de forma generalizada e conservativa nas Equações 3.2 a 3.4 (admite-se que o fluido é newtoniano). Não foi utilizada a equação de balanço de energia, pois admite-se que o sistema tem temperatura constante, como mostrado teórica e experimentalmente por Oliveira Jr. (1995). Foram desprezados também os efeitos da força gravitacional, dado que as variações de cota são desprezíveis.

Equação da continuidade

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) = 0 \quad (3.2)$$

Equação do movimento

$$\frac{D(\rho\mathbf{v})}{Dt} = -\nabla p + \nabla \cdot (\mu \nabla \mathbf{v}) \quad (3.3)$$

Equação de Transporte de Escalar

$$\frac{D(\rho\phi)}{Dt} = \nabla \cdot (\Gamma^\phi \nabla \phi) + S^\phi \quad (3.4)$$

Foi utilizado o sistema de coordenadas cilíndricas, conforme Figura 3.1. As condições iniciais e de contorno utilizadas para resolver o sistema de equações de balanço foram: pressão constante na saída do reator, reator cheio de monômero e de solvente no início das simulações, bem como na alimentação, velocidade média na entrada de 0,0033 m/s com perfil uniforme e velocidade nula nas paredes do reator (*no-slip*). Como o objetivo do trabalho é, entre outras coisas, verificar o comportamento do escoamento durante a operação normal do reator, as simulações foram realizadas considerando que o escoamento está no estado estacionário.

Um modelo $k-\varepsilon$ de baixo Reynolds foi utilizado para representar o escoamento na presença dos misturadores estáticos. Esse tipo de modelo foi escolhido por ter reconhecida capacidade de representar o escoamento laminar (baixo Reynolds), especialmente perto da parede, e a turbulência ocasionada no escoamento por causa dos misturadores. O modelo $k-\varepsilon$ padrão é o mais popular modelo de turbulência empregado em todo o mundo, por sua capacidade de predição, robustez computacional e simplicidade (Abrunhosa, 2003; Lam e Bremhorst, 1981). Muitos modelos também já foram desenvolvidos para baixo número de Reynolds a partir deste (Patel et al., 1985; Roldi e Manour, 1993).

Foi utilizado o modelo de Lam-Bremhorst para baixo Reynolds, que já se encontra implementado no Phoenix[®] (POLIS, 2009). Esse modelo trata de uma modificação no modelo $k-\varepsilon$ padrão de Launder e Spalding (Lam e Bremhorst, 1981), com a adição de funções de amortecimento para modelar o comportamento do fluido próximo à parede, deficiência original do modelo $k-\varepsilon$ padrão, que por isso requer a definição de funções de parede para a representação desta região do escoamento.

O modelo $k-\varepsilon$ de baixo Reynolds, como todos os outros modelo de turbulência de 2 equações, origina-se da modelagem estatística clássica da turbulência, de onde se obtêm as chamadas equações de Navier-Stokes com média de Reynolds (RANS), como apresentado nas Equações 3.5 a 3.7. Este tipo de modelo resolve os escoamentos para as variáveis médias no tempo, modelando as flutuações turbulentas com auxílio do chamado tensor de Reynolds, $\mathbf{T}_i = -\rho \overline{\mathbf{v}'\mathbf{v}'}$ (Abrunhosa, 2003; Malalasekera e Versteeg, 1995). Para este modelo, a Equação da Continuidade também recebe o tratamento da média de Reynolds (Equação 3.5). O aparecimento desse tensor de Reynolds leva ao chamado problema de fechamento, ou seja, há mais incógnitas que equações, sendo necessária a formulação de novas equações. Neste trabalho, o problema de fechamento foi resolvido pela incorporação de duas equações, conforme o modelo de Lam-Bremhorst: uma para a energia cinética turbulenta, k , e outra para a taxa de dissipação dessa energia, ε (Equações 3.8 e 3.9, respectivamente), segundo Lam e Bremhorst (1981). Este modelo requer ainda a definição de uma variável chamada de viscosidade turbulenta, definida pela Equação 3.10. As funções de amortecimento estão representadas pelas Equações 3.11 a 3.12, juntamente com as definições de duas outras variáveis, ambas denominadas número de Reynolds turbulento. O modelo de Lam-Bremhorst admite que a taxa de dissipação e a energia turbulenta são iguais a zero na parede como condição de contorno (Lam e Bremhorst, 1981; POLIS, 2009).

Equação da Continuidade

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \bar{\mathbf{v}}) = 0 \quad (3.5)$$

Equação do movimento

$$\frac{\partial (\rho \bar{\mathbf{v}})}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \bar{\mathbf{v}} \bar{\mathbf{v}}) = -\nabla \bar{p} + \nabla \cdot [\mu \nabla \bar{\mathbf{v}} + \mathbf{T}_i] \quad (3.6)$$

Equação de Transporte de Escalar

$$\frac{\partial (\rho \bar{\phi})}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \bar{\mathbf{v}} \bar{\phi}) = \nabla \cdot [\Gamma^\phi \nabla \bar{\phi} - \rho \overline{\mathbf{v}'\phi'}] + S^{\bar{\phi}} \quad (3.7)$$

Modelo k- ε de baixo Reynolds (Lam-Bremhorst)

$$\frac{\partial(\rho k)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho k \bar{\mathbf{v}}) = \nabla \cdot \left[\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_k} \right) \nabla k \right] + \mathbf{T}_t : \nabla \bar{\mathbf{v}} - \rho \varepsilon \quad (3.8)$$

$$\frac{\partial(\rho \varepsilon)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \varepsilon \bar{\mathbf{v}}) = \nabla \cdot \left[\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_\varepsilon} \right) \nabla \varepsilon \right] + C_1 f_1 \frac{\varepsilon}{k} \mathbf{T}_t : \nabla \bar{\mathbf{v}} - C_2 f_2 \rho \frac{\varepsilon^2}{k} \quad (3.9)$$

Viscosidade turbulenta

$$\mu_t = \rho C_\mu f_\mu \frac{k^2}{\varepsilon} \quad (3.10)$$

Funções de amortecimento

$$f_\mu = \left[1 - \exp(-0,0165 \text{Re}_y) \right]^2 \left(1 + \frac{20,5}{\text{Re}_t} \right) ; \quad (3.11)$$

$$f_1 = \left(1 + \frac{0,05}{f_\mu} \right)^3 ; \quad f_2 = 1 - \exp(-\text{Re}_t^2)$$

$$\text{Re}_y = \frac{k^{1/2} y}{\nu} ; \quad \text{Re}_t = \frac{k^2}{\nu \varepsilon} \quad (3.12)$$

As constantes empíricas C_1 , C_2 , C_μ , σ_k e σ_ε são, respectivamente, 1,44, 1,92, 0,09, 1,0 e 1,3. Uma limitação desse modelo é o fato do mesmo exigir malhas muito finas, especialmente perto da parede. Essa limitação está relacionada com a medida adimensional y^+ (Equação 3.13), chamada também de coordenada de parede.

$$y^+ = \frac{u_\tau y}{\nu} ; \quad u_\tau = \sqrt{\frac{\tau}{\rho}} \quad (3.13)$$

Essa é uma distância adimensional, medida a partir da parede, muito usada em modelos de turbulência e é definida como uma função da velocidade de atrito u_τ , distância da parede y e a viscosidade cinemática ν . Para o modelo de Lam-

Bremhorst, é desejado que o primeiro elemento da malha na direção y esteja dentro da faixa de $y^+ = 1$ e que os cinco primeiros elementos da malha estejam dentro da faixa de $y^+ = 11,5$ (POLIS, 2009).

3.2 – Cinética

Embora a modelagem da cinética de polimerização do estireno seja relativamente complexa, optou-se pela utilização de um modelo simples, tendo em vista que o objetivo principal do presente trabalho é o estudo do comportamento fluidodinâmico do sistema. Portanto, o modelo cinético deve incorporar apenas as informações consideradas cruciais para interpretação fenomenológica do problema. Para obter tal simplificação, foi considerada uma reação de primeira ordem em que há apenas conversão de monômero em polímero na presença de solvente (Equação 3.14). O modelo adotado é uma adaptação do trabalho de Freitas Filho et al. (1994), capaz de também representar o efeito gel. Segundo o modelo proposto, a taxa de polimerização pode ser representada na forma da Equação 3.15.



$$r_p = k_p \sqrt{\frac{2fk_d[I]}{k_t}} [M] \quad (3.15)$$

Freitas Filho et al. (1994) propuseram que a constante cinética de terminação, k_t , fosse representada na forma $k'_t g$, onde g é responsável pela incorporação do efeito gel, como descrito na Equação 3.16.

$$g = (1 - w_p)^\lambda \quad (3.16)$$

onde λ é uma constante característica da reação, considerada aqui igual a 3,5, como recomendado por Freitas Filho et al. (1994) para reações de estireno em solução.

Combinando as Equações 3.15 e 3.16, é possível escrever a Equação 3.17, na qual uma única constante, K , pode ser definida. Esta constante controla o tempo

reacional e despreza variações de concentração de iniciador ao longo do reator. Essa consideração é razoável em boa parte dos sistemas reais, pois o tempo de meia vida do iniciador é geralmente longo, o que permite admitir que a concentração de iniciador varia pouco. A constante K foi considerada igual a $3,5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, significando que a reação tem um tempo característico de aproximadamente 50 minutos, compatível com os estudos experimentais desenvolvidos no LMSCP.

$$r_p = K[M]g^{-0,5} \quad (3.17)$$

Na forma proposta, a reação ocorre espontaneamente, bastando apenas que haja monômero para que ela ocorra. Da mesma forma, a reação é finalizada apenas quando não mais houver a presença de monômero no sistema reacional. Admite-se implicitamente, portanto, que há uma concentração de iniciador suficiente para que haja contínua geração de radicais livres no meio, fazendo com que a polimerização não cesse antes da exaustão do monômero.

As concentrações iniciais de reagente e solvente foram aquelas utilizadas por Vianna Jr. (2003) como receita base, desprezando-se a concentração de iniciador por ser muito pequena em relação à dos demais componentes. Assim, as frações mássicas iniciais consideradas foram 0,4122 e 0,5878 para monômero e solvente, respectivamente. Todo o trabalho foi desenvolvido utilizando frações mássicas (ou, conseqüentemente, concentrações mássicas). Isso se deve à facilidade de implementação do modelo cinético no software de Phoenix[®], evitando número excessivo de conversões de unidades.

3.3 – Propriedades

Nesta etapa são consideradas as variações das propriedades densidade e viscosidade do meio, sendo a última particularmente importante para um sistema de polimerização, podendo ser considerada como a origem de boa parte dos problemas operacionais nesses sistemas.

A variação de densidade do meio reacional foi modelada como função das frações mássicas e densidades das espécies presentes, ou seja, monômero, solvente e polímero (Equação 3.18).

$$\frac{1}{\rho} = \frac{w_m}{\rho_m} + \frac{w_s}{\rho_s} + \frac{w_p}{\rho_p} \quad (3.18)$$

A densidade de cada espécie, em g/cm³, pode ser descrita como função da temperatura (em Kelvin), na forma das Equações 3.19 a 3.21 (Oliveira Jr, 1995; Vianna Jr, 2003).

$$\rho_m = \frac{1}{0,8075 + 1.10^{-3}T} \quad (3.19)$$

$$\rho_s = \frac{1}{1,047 + 4,9.10^{-4}T} \quad (3.20)$$

$$\rho_p = \frac{1}{0,750 + 6,2.10^{-4}T} \quad (3.21)$$

A mudança da viscosidade ao longo do processo de polimerização é muito mais significativa que a mudança de densidade, desencadeando o fenômeno do efeito gel e provocando a deformação dos perfis de velocidade de escoamento dentro do reator. Diversos modelos de viscosidade podem ser encontrados na literatura para misturas poliméricas (Chen, 1994). O modelo de Spencer-Williams descrito no trabalho de Chen (1994), foi utilizado por Oliveira Jr. (1995) e Vianna Jr. (2003) com sucesso. O modelo fornece a viscosidade (em poise) como função da massa molar ponderal média, da fração mássica de polímero e da temperatura (em Kelvin), sendo válido para polimerizações de baixa massa molar ($M_w < 100.000$ Kg/Kmol). Como esta é uma característica do sistema estudado, o modelo de Spencer-Williams pode ser utilizado (Equação 3.22).

$$\mu = 0,00552 + 3,63.10^{-12} \cdot \exp \left[0,0572\sqrt{M_w} + \sqrt{w_p} \left(22,54 - 0,045\sqrt{M_w} + \frac{5000}{T(K)} \right) \right] \quad (3.22)$$

Como o modelo cinético proposto não fornece a massa molar do polímero formado, o valor assumido para a massa molar foi de 30.000 kg/kmol. Esse valor é coerente com os valores encontrados experimentalmente por Oliveira Jr (1995) e Vianna Jr (2003) na faixa de temperatura considerada. A temperatura foi fixada em 70° C, visto que as temperaturas utilizadas nos trabalhos experimentais usados para comparação flutuam em torno desse valor.

É importante salientar que o modelo de viscosidade empregado nesse trabalho, permite utilizar o conceito de *modelos newtonianos generalizados* (Bird et al., 2004). Para fluidos newtonianos, sabe-se que o tensor tensão é linearmente dependente do tensor taxa de deformação por meio da viscosidade. Nos modelos newtonianos generalizados, essa linearidade é quebrada por meio da substituição da viscosidade newtoniana pela viscosidade não-newtoniana, descrita por relações empíricas geralmente apresentadas como função da taxa de deformação. Esses modelos descrevem os efeitos de viscosidade, mas não os efeitos elásticos e dependentes do tempo (Bird et al., 2004). O modelo utilizado não considera as taxas de deformação, pois esta é pouco importante no sistema estudado por ser muito baixa durante o escoamento no tubo, diferentemente do que ocorre em um processo de extrusão. Isso pode ser confirmado na Figura 3.2, que mostra a variação da viscosidade com o aumento da taxa de deformação para diferentes soluções de estireno-poliestireno, obtidas experimentalmente por Melo (2009). No sistema considerado no presente trabalho, a taxa de deformação é da ordem de 10.

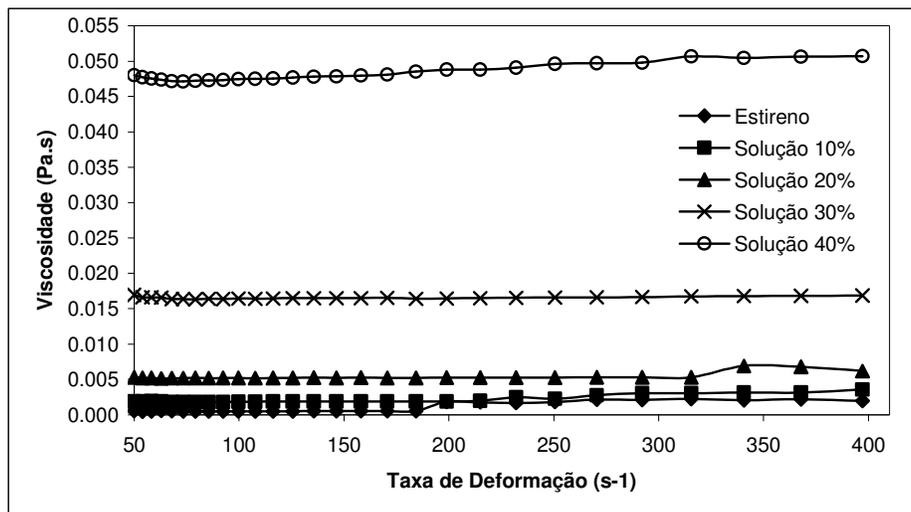


Figura 3.2 – Variação da viscosidade de uma solução estireno-poliestireno em função da taxa de deformação para diferentes porcentagens em massa de polímero (Melo, 2009).

3.4 – Ferramenta Numérica

As simulações foram realizadas em um CPU Intel® Core™ 2 Extreme X9650 3.0GHz e 8.0GB de RAM utilizando o software Phoenix[®]. Este software resolve com precisão simples as equações de conservação em sua forma conservativa através do método dos volumes finitos, que consiste fundamentalmente na divisão do domínio em pequenos volumes de controle, conhecidos como células nos quais as equações são integradas numericamente. Com a integração dessas equações surge a necessidade de obtenção dos fluxos difusivos e advectivos nas faces de cada volume de controle. Entretanto, esses fluxos são conhecidos apenas nos pontos centrais (ou pontos nodais) das células, sendo necessária aplicação de funções de interpolação que utilizam os pontos nodais para a determinação dos fluxos nas faces (Malalasekera e Versteeg, 1995). O esquema de interpolação utilizado foi o método híbrido, que mescla os esquemas *upwind* e de diferenças centrais a depender do número de Reynolds da célula (Equação 3.22), também conhecido como número de Peclet (Maliska, 2004).

$$\text{Re}_c = \frac{\rho u \Delta x}{\Gamma^\phi} \quad (3.23)$$

Nesta Equação, u é a velocidade, Δx é o comprimento da célula e Γ^ϕ é o coeficiente de difusão da variável analisada. Quando o número de Reynolds da célula for menor ou igual a 2, o esquema empregado é o de diferenças centrais, que é de segunda ordem. Quando o número de Reynolds da célula é maior que 2, emprega-se o esquema de primeira ordem, *upwind*.

Como as moléculas de polímero são grandes e a viscosidade é bastante elevada pode-se considerar que não há difusão mássica. Fontes et al. (2002), por exemplo, concluíram que a polimerização em massa de estireno não é significativamente afetada por coeficientes de difusão na faixa de 10^{-6} a 10^{-15} m²/s. Sendo assim, os termos difusivos para cada uma das espécies analisadas puderam ser desconsiderados nas equações de transporte. Outra consequência destes valores para difusão foi que, para as variáveis de concentração, o número de Reynolds da célula foi sempre muito grande, o que fez com que o esquema *upwind* fosse usado em todo o domínio. Para o caso da discretização das equações de momento, sabe-se que as velocidades tendem a zero perto da parede; portanto, próximo à parede o esquema utilizado é o de diferenças centrais.

Embora diferenças centrais seja de alta ordem, o mesmo pode gerar instabilidades em problemas nos quais os termos convectivos são dominantes (Maliska, 2004), pois o número de Reynolds da célula pode não cumprir o critério de estabilidade, ou seja, ser maior que 2. No caso a ser estudado, isto ocorre quando se resolvem as equações mais afastadamente da parede do reator. Neste caso, o esquema de interpolação *upwind* é mais recomendado.

Capítulo 4 – Resultados

Neste capítulo são apresentados inicialmente os resultados referentes à implementação dos modelos propostos no Capítulo 3. Em seguida são discutidos os resultados das simulações. As malhas utilizadas são denominadas de acordo com a quantidade de elementos usados em cada direção, seguindo o formato $\theta \times r \times z$. As simulações foram consideradas convergidas com base na análise dos resíduos locais de cada equação discretizada (equações de momento e transporte), e dos resíduos totais, que representam a soma dos valores absolutos dos resíduos locais. Sendo assim, foi considerada convergida uma simulação com resíduos locais e totais de aproximadamente 10^{-6} e 10^{-11} , respectivamente. A Tabela 4.1 apresenta os coeficientes utilizados no controle de relação para cada variável analisada.

Tabela 4.1 – Controle de relaxação

Relaxação linear			False time step		
Variável	Coefficiente	Max. Incremento	Variável	Coefficiente	Max. Incremento
p	1	1E-20	u	1	0,1
k	1	1E-20	v	1	0,1
ε	0,5	0,1	w	1	0,1
μ	1	1E-20	M (monômero)	1	0,1
			P (polímero)	1	0,1

4.1 – Estudos de Verificação dos Balanços Implementados

Como mencionado no capítulo anterior, os estudos de verificação foram realizados em um reator com 10 cm de comprimento, com o intuito de diminuir o tempo computacional nessa etapa. Uma malha bidimensional, com um pequeno refino na entrada, foi considerada adequada para o desenvolvimento dessa etapa (Figura 4.1).

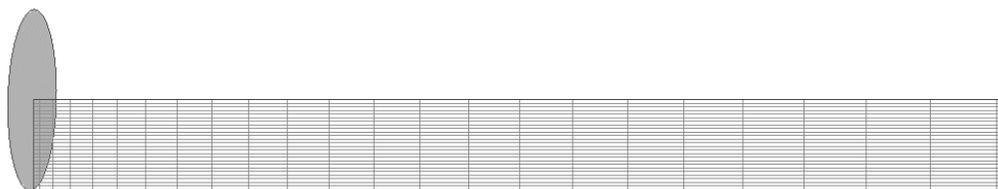


Figura 4.1 – Malha utilizada nos estudos de verificação (20x25x60).

Os estudos de verificação consideram a verificação dos perfis de velocidade, das taxas de reação e das propriedades do meio, alteradas por causa da reação.

4.1.1 – Perfil de velocidade

Para a verificação do perfil de velocidade, foi considerado inicialmente um fluido newtoniano com as propriedades da água a 20° C, ou seja, com densidade e viscosidade dinâmica de 998,23 kg/m³ e 9,9823.10⁻⁴ Pa.s, respectivamente. A velocidade de entrada do fluido no reator foi ajustada para 0,0033 m/s de acordo com o trabalho de Vianna Jr. (2003). O perfil de velocidades obtido pode ser visto na Figura 4.2.

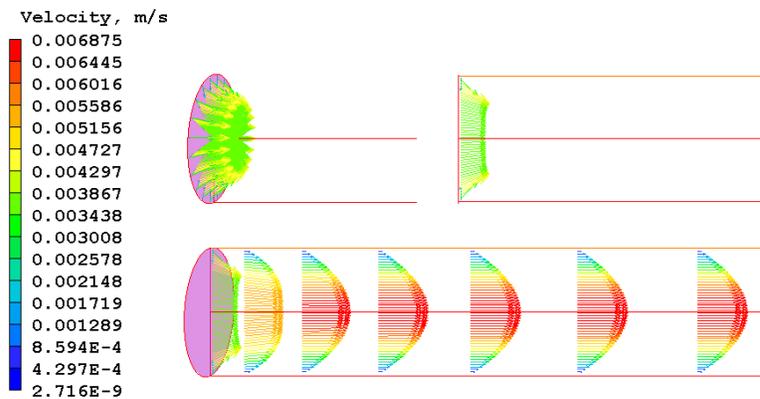


Figura 4.2 – Perfil de velocidades uniforme na entrada do reator.

Nota-se na Figura 4.2 que o perfil de velocidades se estabelece muito rapidamente, como poderia ser esperado. Contudo, quando se considera um perfil de velocidades uniforme na entrada é possível perceber efeitos de entrada (ou efeitos de borda). A fim de desprezar esse efeito, considerando que o fluido ao entrar no reator já apresenta um perfil parabólico desenvolvido, o perfil de entrada do fluido no reator foi representado pela Equação 4.1, cujos resultados estão na Figura 4.3.

$$v(r) = 2v_{med} \left[1 - \left(\frac{r}{R} \right)^2 \right] \quad (4.1)$$

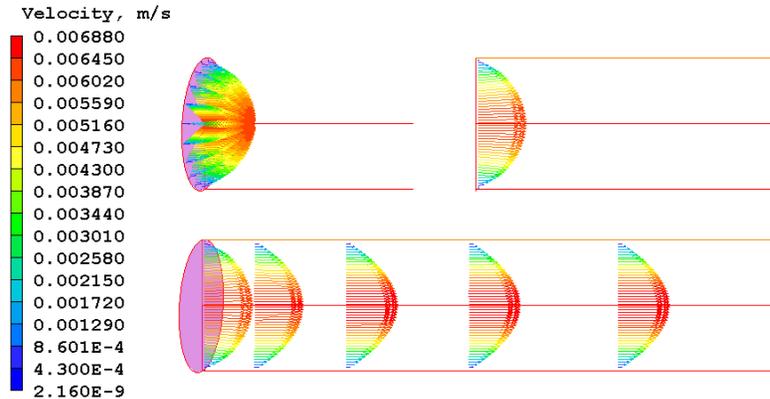


Figura 4.3 – Perfil de velocidade parabólico na entrada do reator

Essa consideração é aceitável visto que o comprimento de entrada L_e , ou seja, o comprimento de tubo necessário para o desenvolvimento do perfil parabólico pode ser expressado por $L_e = 0,035D Re$ (Bird et al., 2004), e este está em torno de 1,8 mm. Para fins de comparação, o comprimento do reator é de 12 m, ou seja, 600 vezes maior que o comprimento de entrada. Conclui-se que o modelo fluidodinâmico proposto, na ausência de reação, apresenta resultados consistentes.

4.1.2 – Reação Química

O modelo cinético foi implementado em seguida, considerando fluido newtoniano com propriedades físicas constantes e iguais às da água a 20°C. Assim, admite-se que tanto o monômero quanto o solvente e o polímero possuem as mesmas propriedades e não alteram as propriedades do meio. Os perfis axiais de concentração, taxa de reação e conversão no centro do reator estão mostrados na Figura 4.4.

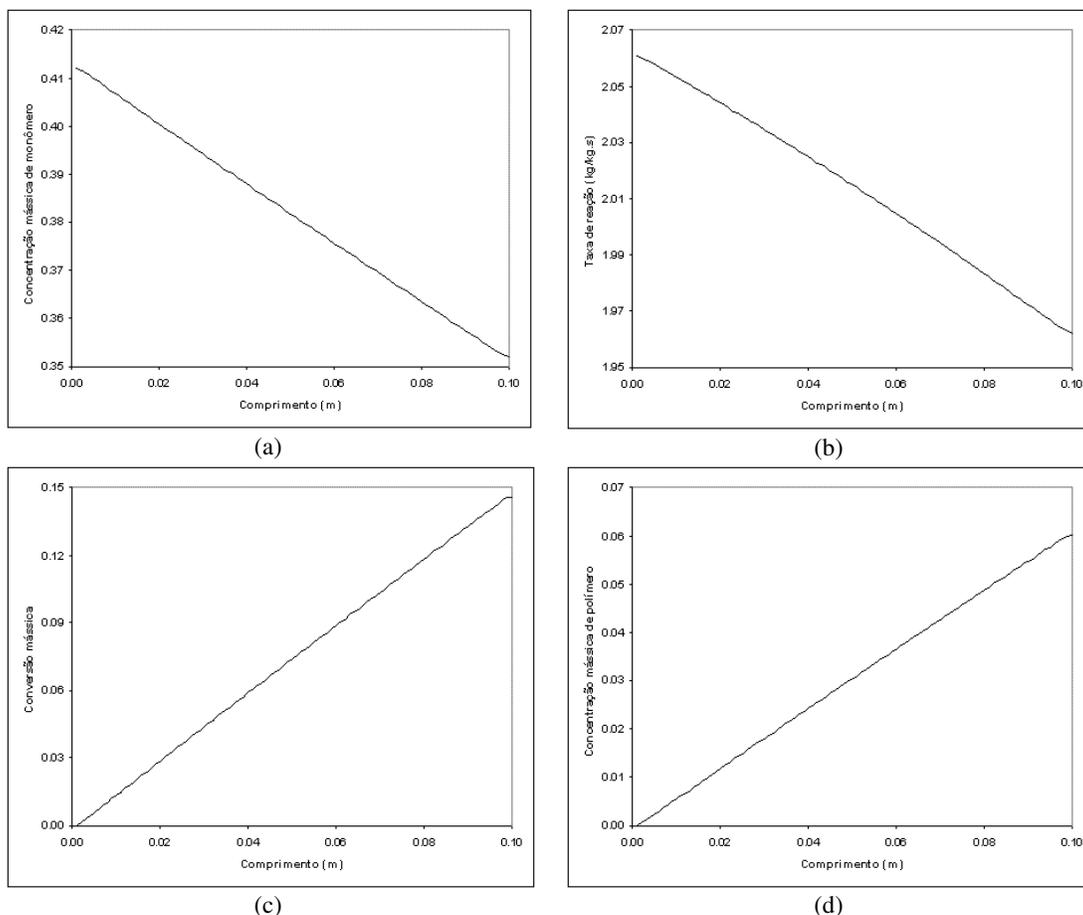


Figura 4.4 – Perfis ao longo do reator no raio zero: (a) concentração de monômero; (b) Taxa de reação; (c) conversão; (d) concentração de polímero

A reação de polimerização de estireno é lenta e por isso a mudança de concentração em um trecho de 10 cm do reator é muito pequena. Para uma melhor visualização do comportamento do modelo cinético, os resultados apresentados na Figura 4.4 foram obtidos com $K = 5 \text{ s}^{-1}$, porém, como já mencionado, o valor a ser considerado nas simulações será de $3,5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Quanto à taxa de reação, Figura 4.4b, cabe ressaltar que o efeito gel se mostrou pouco significativo, uma vez que esta taxa é sempre decrescente, diferentemente ao que ocorre na presença do efeito gel. Isso se deve, provavelmente, a alta concentração de solvente no meio, o que minimiza tal efeito.

A Figura 4.5 mostra os perfis de velocidade obtidos. Observa-se novamente o característico comportamento parabólico do perfil de velocidade, mostrando uma vez mais a propriedade dos resultados obtidos. A Figura 4.6 mostra também que os balanços

de massa se preservam ao longo do reator, como esperado. Portanto, é possível afirmar com segurança que a implementação proposta é confiável.

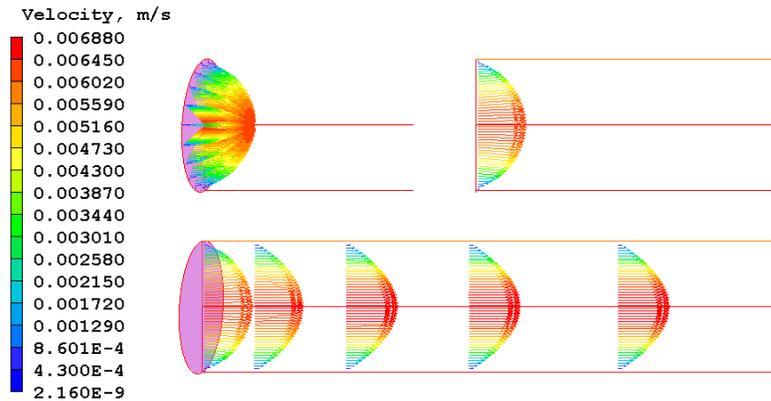


Figura 4.5 – Perfil de velocidade com presença de reação química.

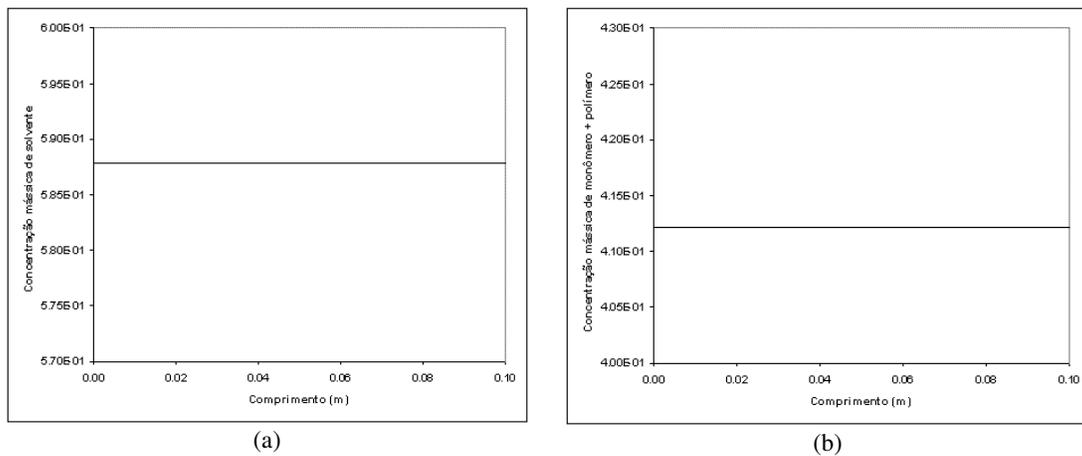


Figura 4.6 – Perfis ao longo do reator no raio zero: (a) concentração de solvente; (b) soma das concentrações de monômero e polímero.

4.1.3 – Propriedades

Para uma melhor visualização do comportamento dos modelos abordados nesta seção, as simulações foram realizadas admitindo-se 30% de conversão já na entrada do trecho de reator utilizado. As propriedades aqui abordadas são a densidade e a viscosidade, sendo a primeira função da conversão e da temperatura e a segunda função da massa molar ponderal média e da fração mássica do polímero e da temperatura. As implementações foram realizadas de forma independente, ou seja, na implementação do

modelo de densidade, o modelo da viscosidade não foi considerado e vice-versa. A Figura 4.7 apresenta o comportamento da densidade de acordo com conversão.

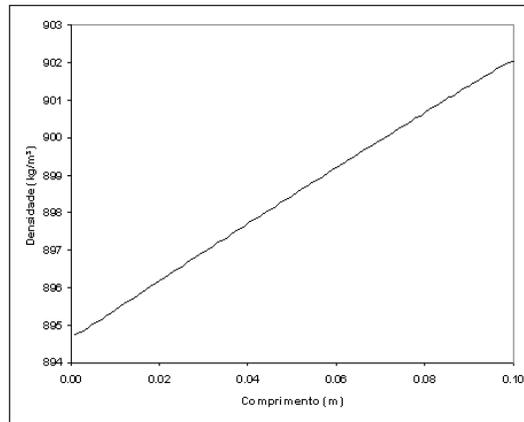


Figura 4.7 – Perfil de densidade ao longo do reator no raio zero

Observa-se que a variação de densidade é muito pequena, como já era esperado. Analisando-se o modelo, percebe-se claramente que, mesmo para uma conversão de 100% ($x=1$), essa variação ainda seria muito pequena, não chegando a 7% da densidade inicial e não promovendo alterações significativas ao sistema, principalmente neste sistema, no qual a conversão global na saída do reator é de cerca de 20%. A Figura 4.8 mostra o perfil de velocidades radiais considerando a variação de densidade ao longo do trecho do reator simulado. Com a variação da densidade, espera-se o aparecimento de velocidades na direção radial de acordo com o balanço de quantidade de movimento e a equação da Continuidade. No entanto, particularmente para esse sistema, não foram observados valores significativos para a velocidade nessa direção. Conforme a Figura 4.8 a velocidade radial é da mesma ordem de grandeza dos erros numéricos locais (10^{-12}) e em alguns pontos é da ordem de grandeza do erro numérico global (10^{-8}). Nessa mesma figura, os efeitos de entrada e saída foram desconsiderados por atingirem uma região muito pequena em relação ao comprimento total do reator. Em função desses resultados, optou-se por manter a densidade do meio reacional constante.

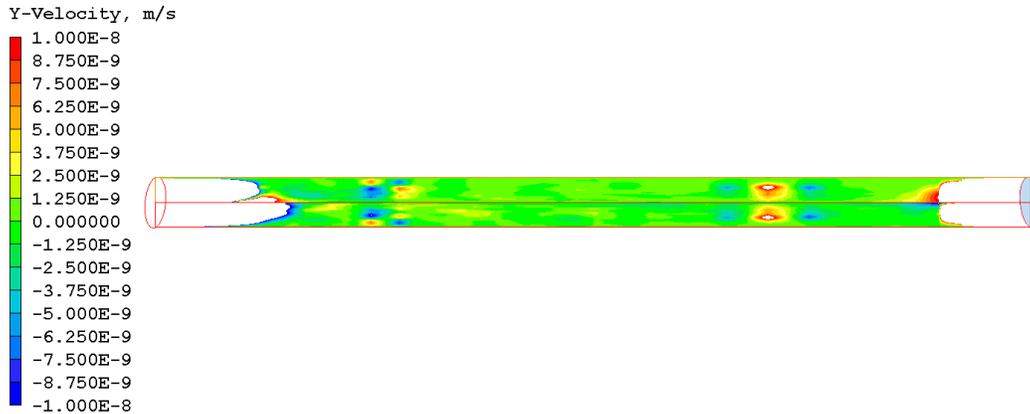


Figura 4.8 – Perfil de velocidades radiais considerando variação de densidade.

A reação do modelo de viscosidade no sistema pode ser visto na Figura 4.9a. Ao se observar o modelo empregado, nota-se que o mesmo causa um impacto significativo no meio reacional, à medida que a concentração de polímero aumenta (Figura 4.9b).

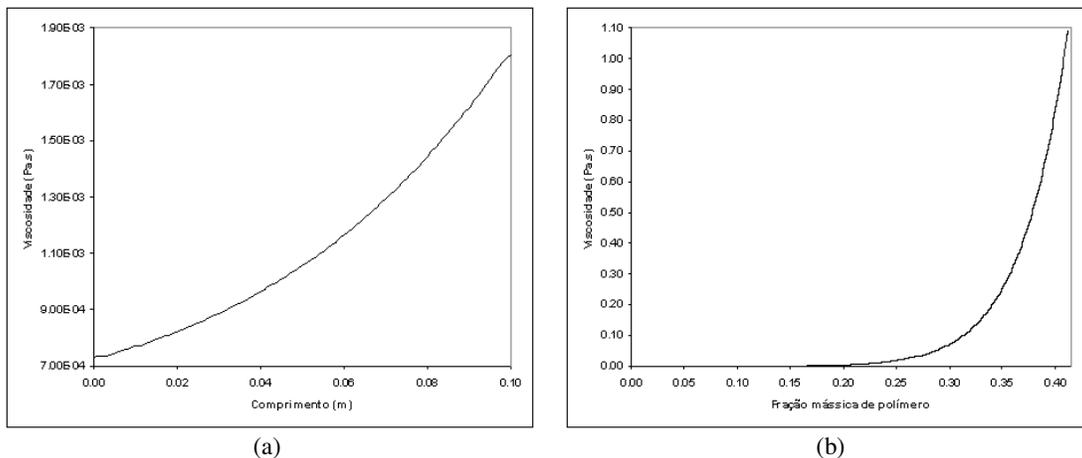


Figura 4.9 – Perfil de viscosidade: (a) no estudo de verificação ao longo do reator no raio zero, (b) variando com a concentração de polímero.

O comportamento exponencial no aumento da viscosidade é o efeito mais importante a ser considerado nesses reatores, pois é devido a essa mudança brusca de viscosidade que os problemas de operação mais relevantes aparecem, como a distribuição de tempo de residência irregular. Não parece haver dúvida a respeito da relevância do efeito viscoso na operação do sistema. Efeito esse que será apresentado e discutido nas seções seguintes, pois o mesmo não foi muito significativo no trecho utilizado para verificação devido ao comprimento reduzido.

4.2 – Estudos de Verificação do Comportamento do Reator

Nesta seção são apresentados os resultados das simulações realizadas para o reator vazio. Inicialmente foi considerado todo o reator, ou seja, um comprimento de reator de 12 m, para uma análise preliminar do comportamento fluidodinâmico no interior do mesmo. Para tanto foi adotada uma malha bidimensional (Figura 4.10) visando à obtenção de um custo computacional reduzido, cerca de 3,5 horas nesse caso.



Figura 4.10 – Malha utilizada para o reator de 12 m (1x6x1200).

Os resultados mostram a formação de uma camada de polímero na parede do reator com expressiva espessura, como pode ser visto na Figura 4.11, que apresenta um pequeno trecho (de 4 cm) do reator ao final do segmento, em cinco pontos diferentes ao longo da direção axial. Os perfis radiais de velocidade se mostraram bastante distorcidos (Figura 4.12a) e concordam com resultados apresentados em trabalhos anteriores como o de Oliveira Jr. (1995). É importante enfatizar que as técnicas de colocação ortogonal ao longo do raio falham sistematicamente na representação dos perfis de velocidade na saída do reator, onde os perfis são mais distorcidos (Oliveira Jr., 1995).

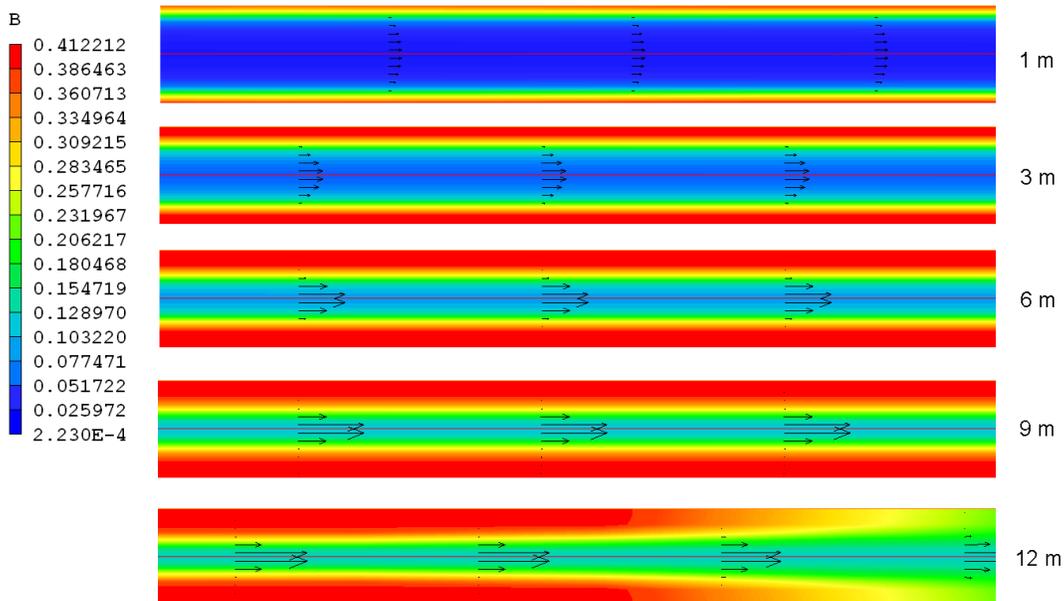


Figura 4.11 – Camada polimérica formada ao longo do reator de 12 m (trechos de 4 cm ao final do seguimento). A escala de cores representa a fração mássica de polímero.

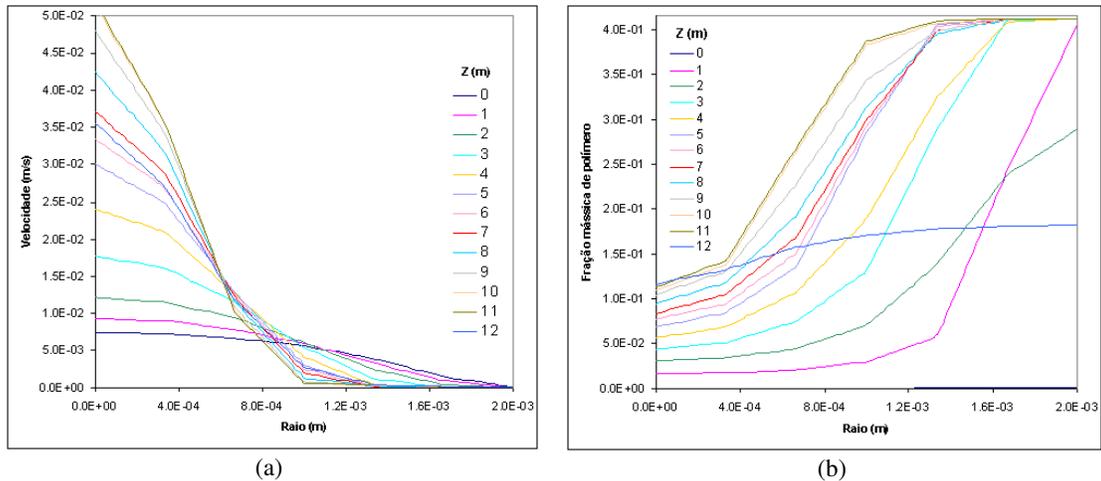


Figura 4.12 – Perfis radiais de (a) velocidade e (b) concentração ao longo do reator de 12 m.

O desenvolvimento do perfil radial distorcido de velocidades é resultado do acúmulo de polímero na parede do reator. Esse acúmulo ocorre devido à baixa velocidade do escoamento nas proximidades da parede. Nesta região o tempo de residência é maior, ocorrendo uma maior conversão. Como a concentração de polímero é relativamente elevada na região da parede, a viscosidade também se torna expressiva, a ponto de o fluido praticamente não conseguir mais escoar, formando assim uma capa polimérica estagnada. Essa capa funciona, então, como um estreitamento real do diâmetro interno do reator, o que leva a velocidades muito mais elevadas na saída. No caso analisado, o Re aumenta cerca de 5 vezes em relação às condições na entrada, devido ao estreitamento de 35% do raio do tubo. O efeito da camada polimérica sobre a velocidade do fluido pode ser observado na Figura 4.13, que apresenta a variação de velocidade no centro do reator ao longo dos 12 m. A simulação apresentou uma instabilidade na convergência que será discutida mais adiante, e que foi resolvida aumentando-se o número de iterações do método numérico.

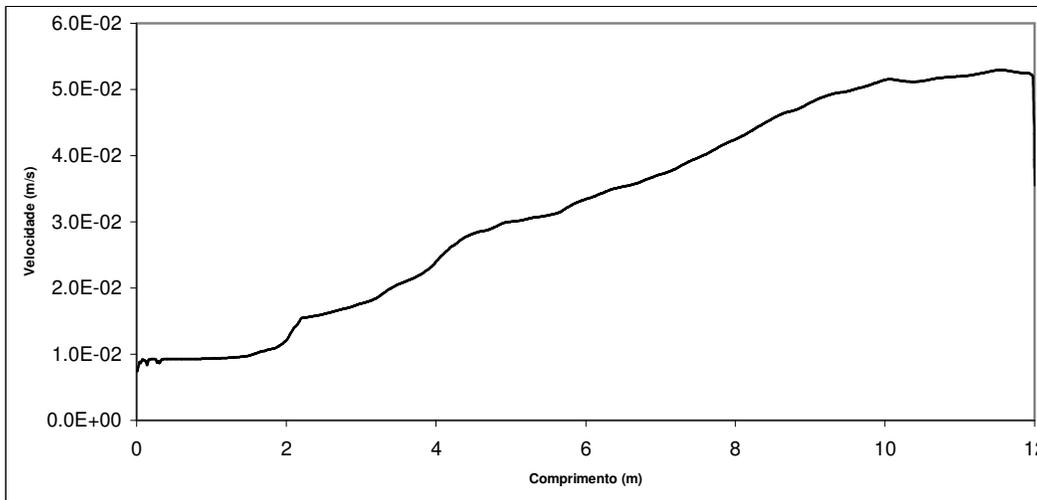


Figura 4.13 – Perfil de velocidade axial ao longo do reator de 12 m no raio zero.

Embora a espessura da camada de polímero tenha aumentado gradativamente ao longo do reator, não foi observado entupimento do reator, possivelmente devido às altas velocidades encontradas, provavelmente gerando condições que impedem o acúmulo de polímero suficiente para que haja aumento da viscosidade e paralisação do escoamento. O entupimento pode ser caracterizado numericamente pelo aumento expressivo (e até descontrolado) dos perfis de pressão.

Os resultados apresentados até aqui concordam com a hipótese admitida por Vianna Jr. (2003) e Vianna Jr. et al. (2006, 2007) para proporem o modelo estocástico, quando consideram que há no interior do reator duas regiões distintas, como dois tubos concêntricos, que fluem com velocidades diferentes, podendo ser considerado para todos os efeitos que a camada de polímero está estagnada. O mesmo foi observado por Vega (1997) e Vega et al. (1997, 2000) experimentalmente.

Vega (1997) e Vega et al. (1997, 2000) conduziram experimentos nos quais foram realizadas perturbações da concentração de inibidor da carga promovendo mudanças da conversão média de saída em função do tempo. Os resultados na saída do reator (Figura 4.14) sugeriram que havia um perfil de velocidades bastante distorcido.

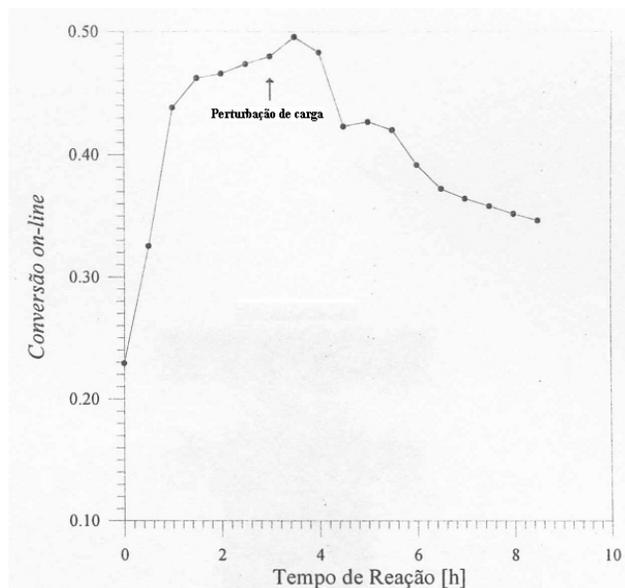


Figura 4.14 – Experimento com perturbação da carga de inibidor na entrada do reator (VEGA, 1997).

Vega (1997) concluiu que havia duas regiões no interior do reator, apresentando velocidades de escoamento bastante diferentes. Conforme a Figura 4.14, após a introdução de inibidor, ocorre uma queda na conversão que se mantém estável por um tempo (cerca de 1 hora e meia, para um tempo de residência médio de 50 minutos). No entanto, observa-se em seguida uma nova queda, sugerindo que existe um segundo modo dinâmico mais lento, relativo à camada estagnada que se move mais lentamente dentro do reator. Portanto, os resultados de simulação parecem descrever de forma extremamente consistente os resultados disponíveis na literatura.

É possível que os resultados aqui apresentados não tenham reproduzido quantitativamente a verdadeira espessura da camada. Para isto, entre outras coisas, se deveria ter uma malha refinada o suficiente para capturar adequadamente esta camada. Entretanto, como não há dados experimentais disponíveis para comparação, julgou-se desnecessário o estudo de refino de malha para este caso preliminar.

Somente como um teste de sensibilidade, uma malha um pouco mais refinada, contendo 10 elementos na direção radial, foi usada para verificar o quanto o refino poderia influenciar os resultados de simulação. A Figura 4.15 faz uma comparação visual da capa polimérica formada com a malha anterior e a malha refinada em um mesmo ponto do reator.

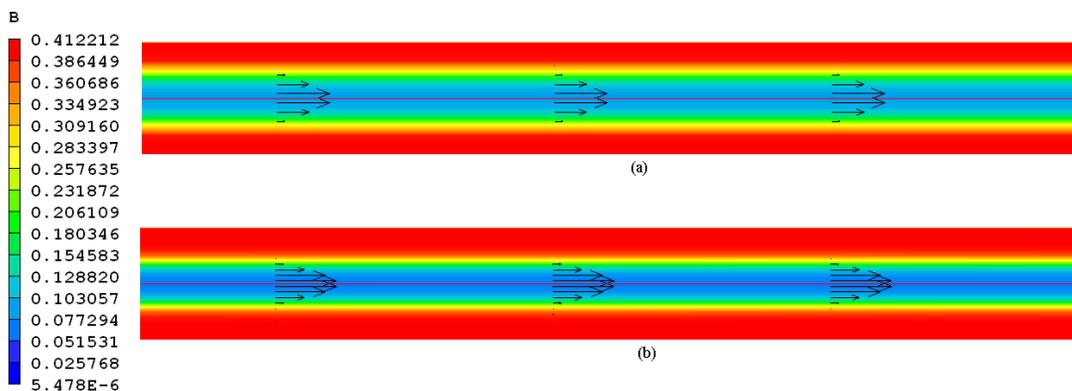


Figura 4.15 – Formação da capa polimérica para malha com (a) 6 e (b) 10 elementos em r. A escala de cores mostra a concentração de polímero.

É fácil perceber que a malha mais refinada prevê a formação de uma camada estagnada mais espessa e com maior concentração de polímero. A instabilidade numérica durante a convergência, mencionada anteriormente, foi também observada nesse caso (Figura 4.16). Deve-se notar, contudo, a evolução da camada estagnada com o refino da malha.

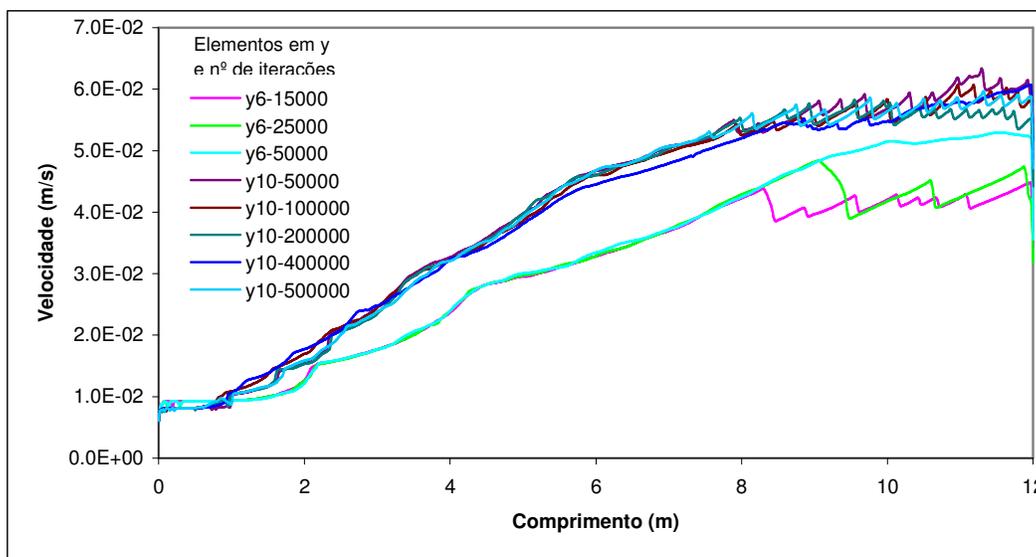


Figura 4.16 – Instabilidade numérica na solução para as duas malhas utilizadas. (Velocidade axial no centro do reator)

No primeiro caso, a instabilidade numérica foi resolvida com o aumento do número de iterações, o que não foi possível no segundo caso. Acredita-se que o resultado apresentado na Figura 4.16 esteja relacionado a uma instabilidade numérica

discutida por Maliska (2004), resultante da oscilação numérica ou da difusão numérica, causadas pela interação das técnicas de interpolação de diferenças centrais ou de *upwind*, utilizadas pela interpolação híbrida, como mencionado no Capítulo 3, ou esteja relacionado ainda com um problema de convergência de malha. Apesar disso, é possível ainda que as oscilações observadas tenham causas físicas reais, como discutido por Vianna Jr. (2003) e Vianna Jr. et al. (2006, 2007). A formação da camada estagnada e o estreitamento do fluxo pode causar o aparecimento de instabilidades reais de escoamento, como relatado classicamente em problemas similares de escoamento de polímeros fundidos em extrusoras (Hatzikiriakos e Migler, 2005). Nogueira et al. (2007) relata ainda que o aumento da fração de polímero na entrada do reator tubular é capaz de eliminar instabilidades no escoamento do meio reacional ao longo do reator.

A persistência com que as instabilidades se mantêm, apesar do refinamento de malha e do número de iterações usados para a convergência, pode ratificar a hipótese de que uma causa física real possa explicar o comportamento numérico observado. É certo que análise mais cuidadosa do fenômeno deverá ser realizada no futuro, para melhor compreensão desses resultados, podendo-se observar também o caso transiente.

As instabilidades aparecem aproximadamente a partir do oitavo metro do reator. Para que essas instabilidades não atrapalhassem o andamento do trabalho e visto que um cuidado maior seria necessário com a escolha da malha, optou-se pela utilização de um trecho menor do reator para realizar as simulações subsequentes, visando inclusive à obtenção de um menor tempo computacional. Alterações nas condições iniciais e de contorno foram incorporadas ao trecho utilizado a fim de simular, quando necessário, diferentes partes do reator. Um estudo adicional de independência de malha foi realizado conforme é mostrado a seguir.

4.2.1 – Estudos de Independência de malha

Diz-se que há independência de malha quando os resultados obtidos com um certo grau de refinamento numérico não apresentam diferenças significativas em relação a resultados obtidos por uma malha ainda mais refinada. Para caracterizar essa independência, foi considerado um comprimento menor para o reator simulado, como

mencionado na seção anterior. Foi considerado um trecho de reator de 1 m de comprimento, acrescido de 0,05 m na saída para que seja desconsiderado o efeito observado na Figura 4.11, totalizando assim 1,05 m de comprimento. O diâmetro é o mesmo utilizado anteriormente.

Até aqui foi utilizado o modelo para escoamento laminar, devido ao baixo número de Reynolds. No entanto, como já mencionado, para a simulação do reator na presença dos misturadores estáticos foi utilizado um modelo capaz de capturar a influência da turbulência mesmo em um escoamento com baixo Reynolds. Assim, deste ponto em diante é feito o uso do modelo de turbulência de Lam-Bremhorst, discutido no Capítulo 3.

As primeiras simulações com misturadores estáticos foram realizadas para configurações bidimensionais, por serem mais simples e exigirem menor esforço computacional. Dessa forma, o ajuste da malha foi realizado inicialmente para uma malha bidimensional, ou seja, nas coordenadas r e z , fixando primeiro uma quantidade de elementos de malha na direção axial e variando a quantidade de elementos na direção radial. Uma vez determinado o número de elementos nesta direção, o mesmo foi fixado e então estimada a quantidade de elementos considerada ótima na direção axial. A variável considerada para o ajuste de malha foi a velocidade do fluido no centro do reator ao longo da direção axial, pois já foi observado sua sensibilidade em relação à malha utilizada (Figura 4.16). Fixado o número de elementos de malha na direção axial em 119, a Figura 4.17 apresenta os perfis de velocidade no centro do reator para diferentes quantidades de elementos de malha na direção radial. Observa-se que são necessários cerca de 250 elementos radiais para que se atinja a independência de malha. A despeito disso, o número de 60 elementos na direção radial foi considerado como um bom compromisso entre a qualidade dos dados obtidos e o tempo necessário de computação. De forma similar, a Figura 4.18 mostra que são necessários cerca de 400 elementos ao longo da direção axial para que se atinja a independência de malha. A Figura 4.18 apresenta ainda variações para o perfil de velocidade para uma malha que contém 100 elementos em r , as quais confirmam a quantidade de elementos de malha em z considerada ótima.

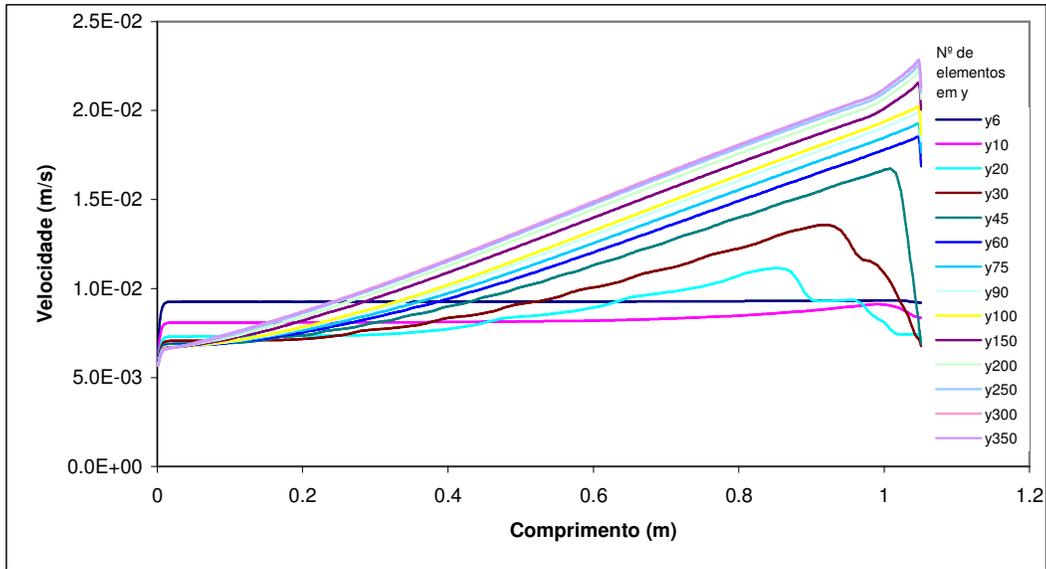


Figura 4.17 – Variação da velocidade axial no centro do reator para diferentes graus de refino de malha na direção radial.

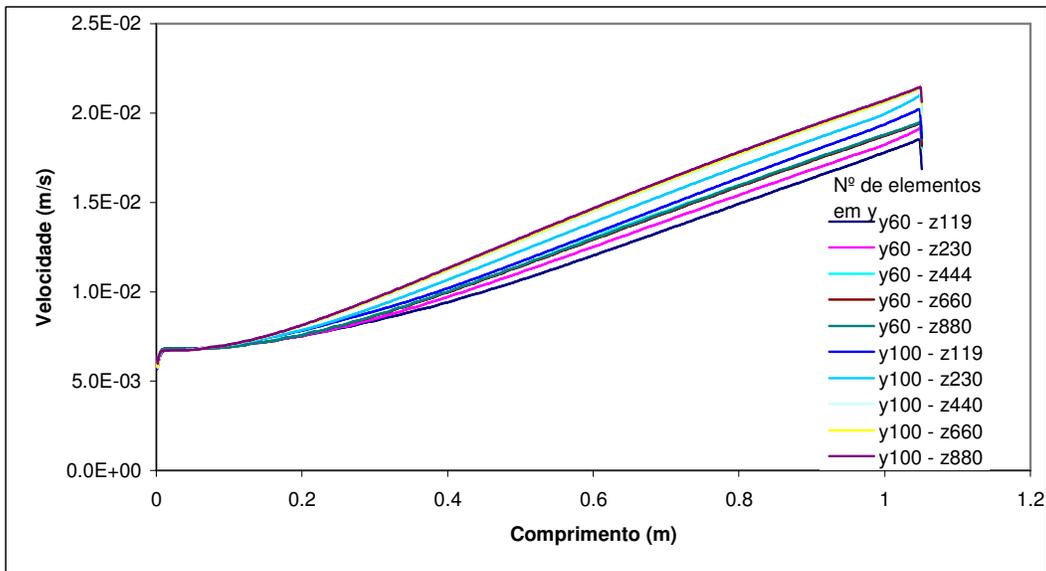


Figura 4.18 – Variação da velocidade axial no centro do reator para diferentes graus de refino de malha na direção axial.

A coordenada θ foi considerada apenas em simulações nas quais as configurações dos misturadores estáticos exigiam uma malha tridimensional como será mostrado mais adiante. Portanto, os primeiros resultados apresentados para as simulações com misturadores estáticos dizem respeito a configurações bidimensionais, como descrito a seguir.

4.3 – Estudo dos Misturadores Estáticos

Para o estudo da influência dos misturadores estáticos sobre o comportamento do sistema, duas configurações foram abordadas: uma bidimensional e outra tridimensional, cada uma com suas variações. Entende-se aqui por configuração bidimensional um arranjo dos misturadores, de forma que não haja variação na geometria na direção angular (θ). Esta configuração foi a primeira a ser analisada por ser mais simples e exigir menor esforço computacional, uma vez que a malha também pode ser bidimensional.

Todos os resultados apresentados a seguir dizem respeito a simulações realizadas de acordo com o que foi mostrado na Seção 4.2.1, ou seja, o tubo tem 1,05 m de comprimento. Assim, a malha a ser utilizada é a mesma que foi considerada como suficiente para fornecer um compromisso entre a precisão e o tempo de simulação (60 elementos em r e 440 elementos em z), porém acrescida de um refino local onde há a presença dos misturadores. Em todos os casos o critério para uma boa utilização do modelo de baixo Reynolds foi atendido, pois para as malhas utilizadas o valor de y^+ nunca ultrapassou 1,5 em todo o reator.

Uma condição adicional foi imposta ao sistema nesta parte do trabalho, admitindo-se que na entrada do reator de 1,05 m de comprimento já haveria uma conversão de 30%. Essa condição foi imposta para forçar uma formação mais rápida da camada polimérica estagnada na parede do reator, aumentando assim sua espessura. Isso garante a representação de um trecho mais próximo da saída do reator (ou ainda que a entrada nesse trecho é a saída de um reator tanque agitado, como usualmente realizado em plantas reais), permitindo avaliar mais significativamente a influência dos misturadores.

4.3.1 – Configurações bidimensionais

A proposta inicial para esse tipo de misturadores pode ser visto na Figura 4.19, enquanto o refino de malha na região dos misturadores está ilustrado na Figura 4.20. Os

misturadores possuem espessura de 0,0005 m e estão espaçados de 0,005 m (correspondente a 1,25 diâmetro).

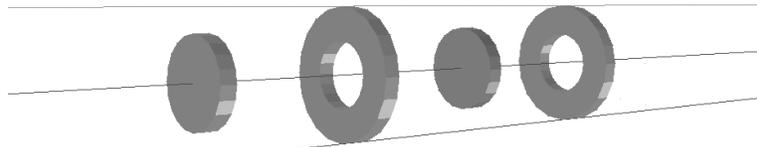


Figura 4.19 – Configuração dos misturadores estáticos bidimensionais.

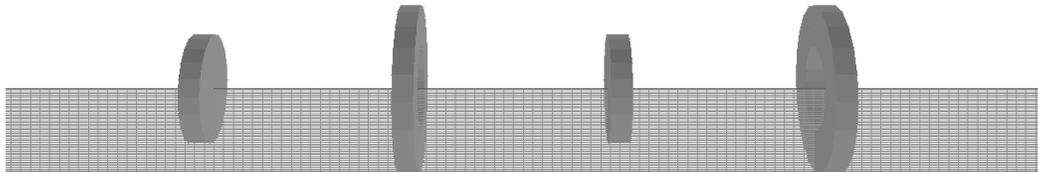


Figura 4.20 – Malha com refino próximo aos misturadores bidimensionais (1x60x584).

Esperava-se inicialmente que se formasse uma incrustação de polímero nas proximidades do misturador, o que diminuiria, ou até mesmo anularia sua eficácia para a mistura do fluxo e eliminação da camada de polímero estagnada formada na parede do reator. No entanto, os resultados mostraram que os misturadores foram capazes de promover boa mistura e interromper de forma eficiente o prolongamento da capa polimérica (Figura 4.21).

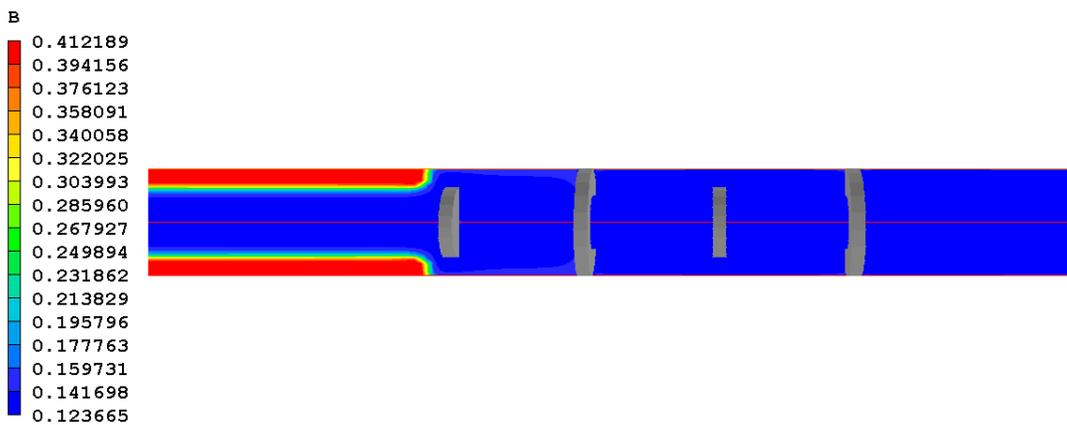


Figura 4.21 – Perfil de concentração de polímero numa configuração com misturadores bidimensionais. A escala de cores mostra a concentração de polímero.

O primeiro misturador restringe a área da seção transversal por onde o fluido pode passar a 57,75% da área original, eliminando a camada polimérica e promovendo uma mistura bastante eficaz, continuada pelos demais elementos de mistura. A

eliminação da camada estagnada ocorre quando se força a passagem do material fluido através da região de parede a velocidades elevadas. Os demais elementos promovem a homogeneização adicional da mistura.

De acordo com a Figura 4.22 verifica-se que uma pequena camada de polímero é formada entre os dois primeiros elementos de mistura, embora a formação da camada estagnada seja interrompida pela aceleração do fluido no segundo elemento. O mesmo acontece nos misturadores subsequentes. Logo, os misturadores foram capazes de eliminar a camada polimérica e impedir a acumulação de material entre eles.

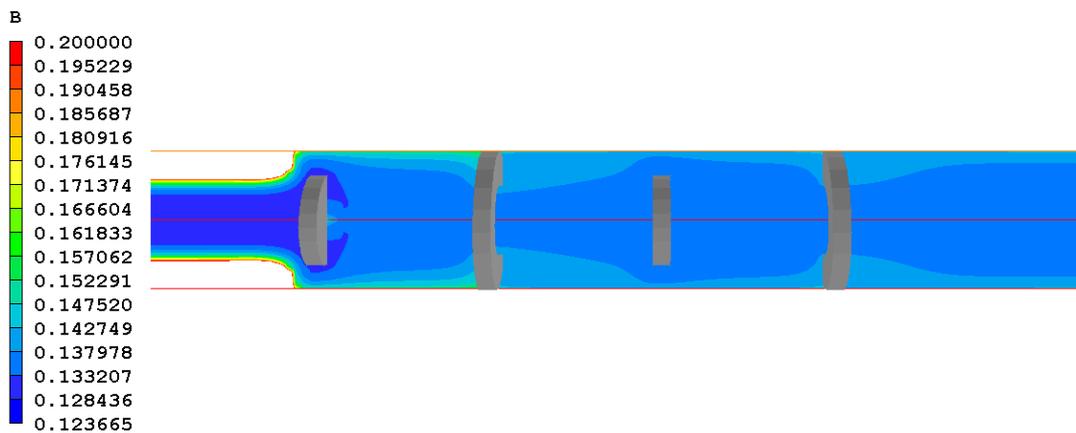


Figura 4.22 – Perfil de concentração de polímero numa configuração com misturadores bidimensionais. A escala de cores mostra a concentração de polímero até 20%

O aumento da velocidade do fluido causado pelos misturadores através da restrição da área foi suficiente para não permitir o acúmulo de polímero na parede do reator naquela região (Figura 4.22). Após os misturadores, o perfil de velocidade, bastante distorcido, rapidamente reassume o perfil parabólico, como pode ser observado na Figura 4.23.

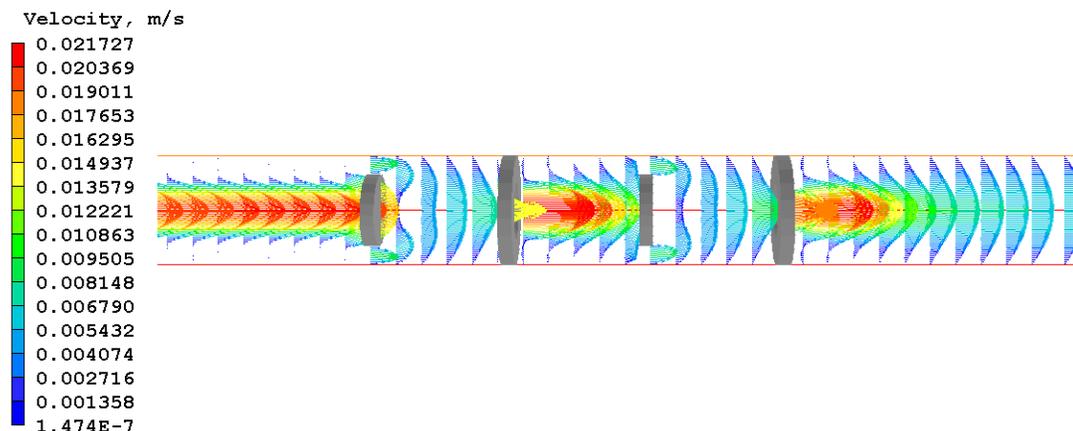


Figura 4.23 – Perfil de velocidade ara uma configuração com misturadores bidimensionais. A escala de cores mostra a velocidade de escoamento.

O segundo e o quarto elementos de mistura obrigam todo o fluido a passar por uma restrição de $\frac{1}{4}$ da área de seção transversal do tubo. Isso faz com que o fluido acelere muito e crie uma zona de recirculação na qual há uma constante renovação de fluido, não permitindo a formação de elevada concentração de polímero. Esse efeito está mostrado nas linhas de corrente da Figura 4.24. Embora não haja uma concentração de polímero na zona de recirculação que seja capaz de estagnar completamente o fluido, como ocorre na parede do reator antes do misturador, nota-se que nessa região a concentração de polímero é ligeiramente maior que nas demais, proporcionando a formação da capa polimérica mais rapidamente após os misturadores. Pela Figura 4.25 nota-se claramente, por meio da relação entre a viscosidade turbulenta e a viscosidade laminar, que o fluxo é mais turbulento próximo aos misturadores, como esperado. Essa turbulência parece ser suficiente para promover a mistura e impedir a formação de uma camada estagnada mais concentrada. Embora a influencia da turbulência esteja apresentada para este caso, a mesma foi observada em todos os outros casos, com intensidade similar.

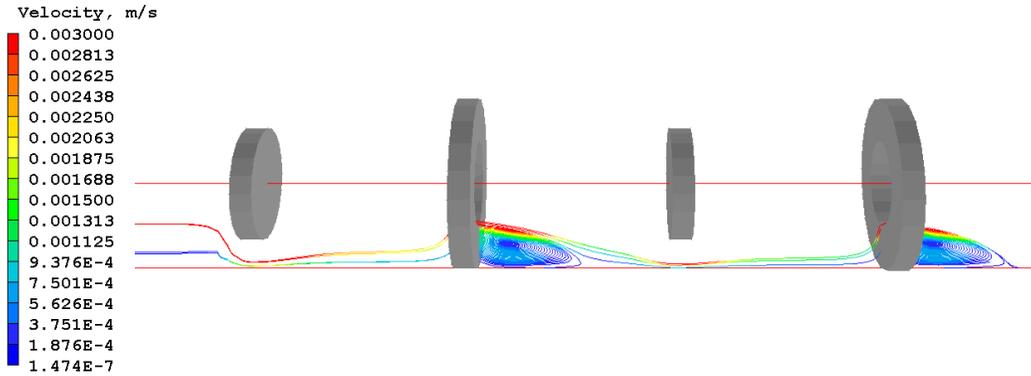


Figura 4.24 – Linhas de corrente nas regiões de recirculação para uma configuração com misturadores bidimensionais.

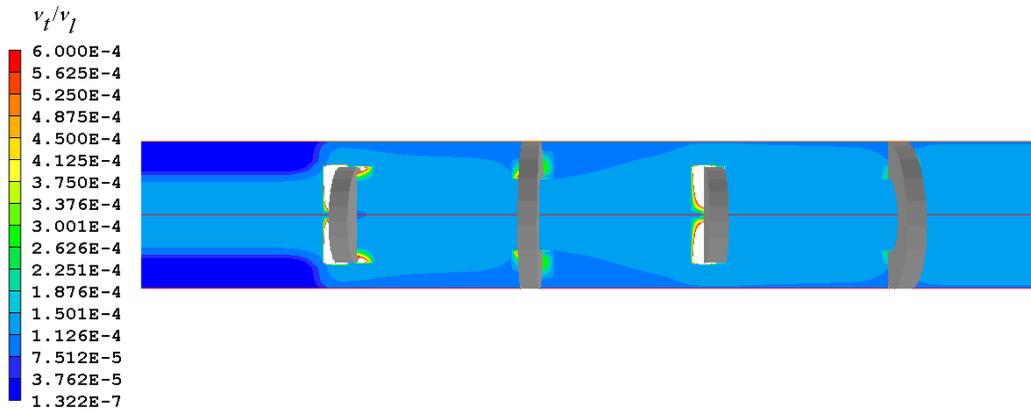


Figura 4.25 – Influencia da turbulência sobre o escoamento (v_t / v_l) para uma configuração com misturadores bidimensionais.

A respeito dos critérios de convergência mencionados no início deste Capítulo 4, as Figuras 4.26 a 4.30 apresentam os perfis dos resíduos locais para as equações discretizadas para este caso e a Tabela 4.2 apresenta os resíduos totais da simulação.

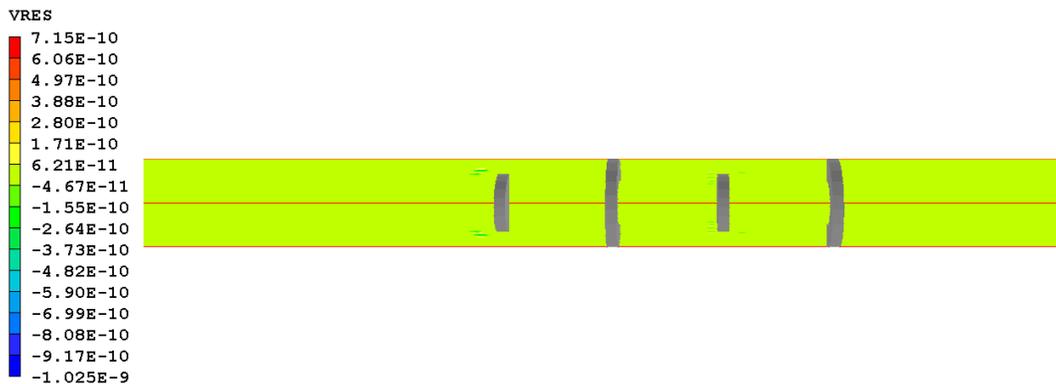


Figura 4.26 – Perfil de resíduos locais para equação de quantidade de movimento na direção radial.

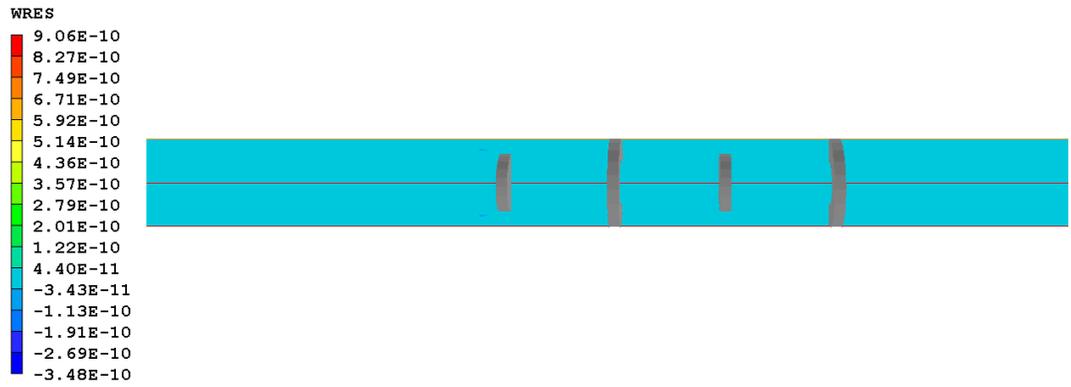


Figura 4.27 – Perfil de resíduos locais para equação de quantidade de movimento na direção axial.

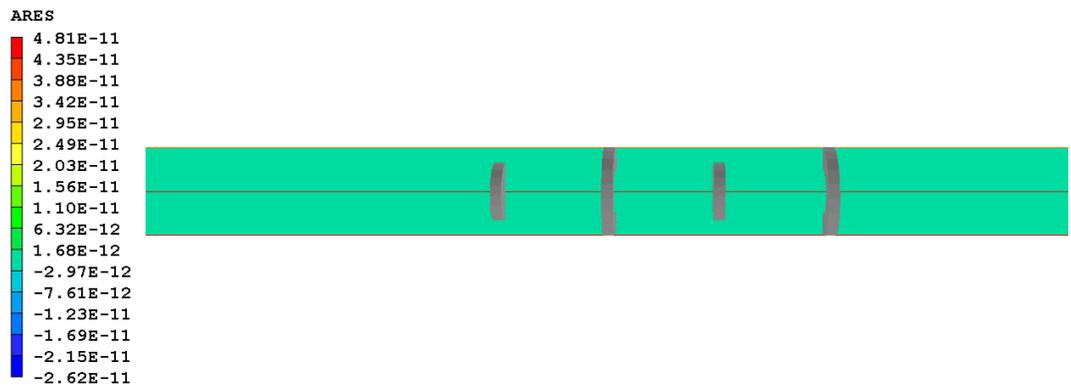


Figura 4.28 – Perfil de resíduos locais para equação de transporte de monômero.

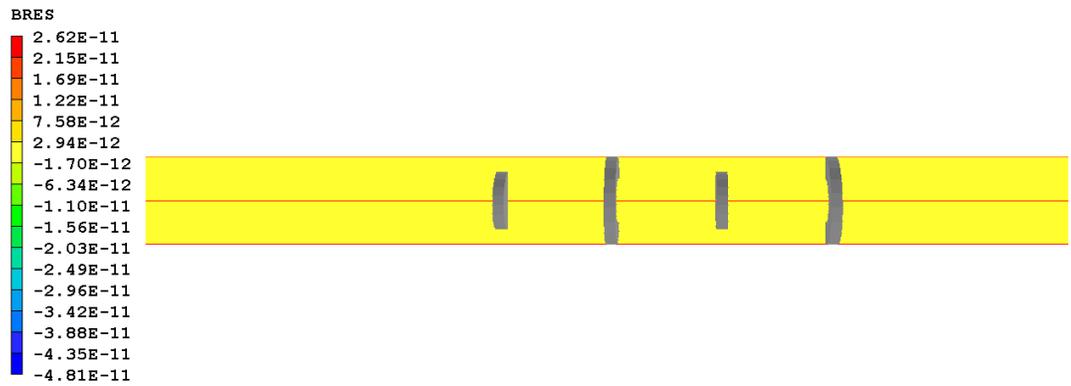


Figura 4.29 – Perfil de resíduos locais para equação de transporte de polímero.

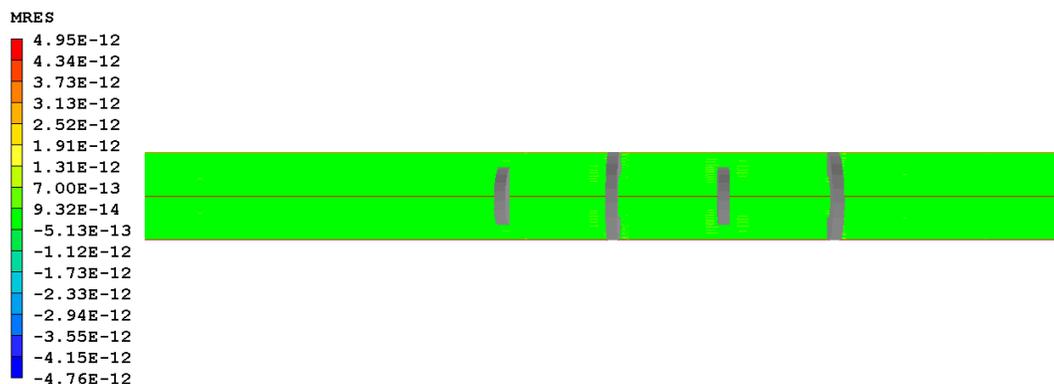


Figura 4.30 – Perfil de resíduos locais para equação de balanço de massa.

Tabela 4.2 – Resíduos totais

Variável	Resíduos
p	3,149E-09
v	1,025 E-06
w	4,031 E-07
k	1,832 E-05
ε	3,596 E-07
M (monômero)	3,706 E-09
P (polímero)	3,666 E-09

Embora a análise dos resíduos tenha sido apresentada para este caso, a mesma foi realizada para todos os casos apresentados neste trabalho, inclusive para os caso que utilizaram malha tridimensional, sendo analisados também os resíduos da equação de momento na direção angular, não apresentados acima devido à malha ser bidimensional. Para todas as simulações os resíduos são similares aos apresentados. Para o caso apresentado acima foi obtido um tempo computacional de 3,5 horas para 30000 iterações.

Essa configuração de misturadores mostrou-se, portanto, bastante eficaz em relação ao propósito de promover a eliminação da camada polimérica a partir da mistura local. Sendo assim, decidiu-se analisar a influência de cada elemento de mistura separadamente. A Figura 4.31 e a Figura 4.32 mostram a influência de cada um dos elementos separadamente em relação à formação da camada estagnada de polímero e ao desenvolvimento dos perfis de velocidade.

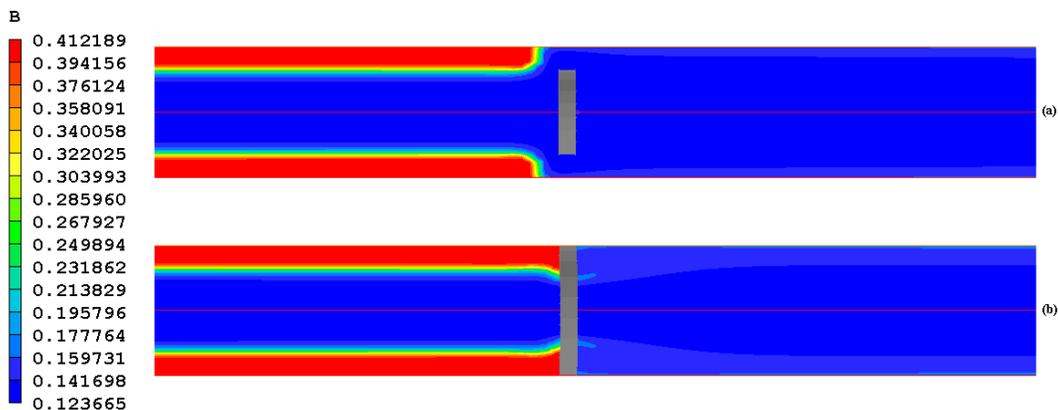


Figura 4.31 – Perfil de concentração de polímero quando a mistura é promovida por apenas um misturador bidimensional: (a) disco; (b) anel.

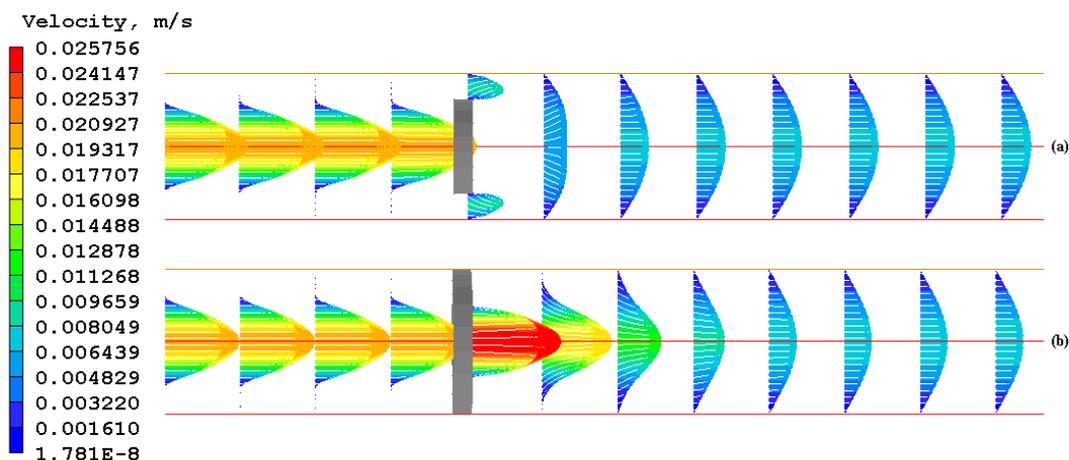


Figura 4.32 – Perfil de velocidades quando a mistura é promovida por apenas um misturador bidimensional: (a) disco; (b) anel.

O comportamento do sistema frente a cada um dos elementos de mistura também se mostrou muito satisfatório, uma vez que a camada de polímero foi eliminada e a mistura foi promovida a contento. As observações já relatadas para o conjunto desses misturadores também são válidas aqui, ou seja, forma-se uma camada um pouco mais concentrada em polímero próxima à parede (Figura 4.33). No caso do disco central, a mistura é promovida quando se obriga que o material que apresenta concentração mais baixa flua e lave as paredes do reator. No caso do anel, a mistura é promovida quando se obriga que o material que apresenta concentração mais alta seja impedido de fluir junto a parede. No entanto, como mostra a Figura 4.33, o disco é mais eficiente como homogeneizador que o anel.

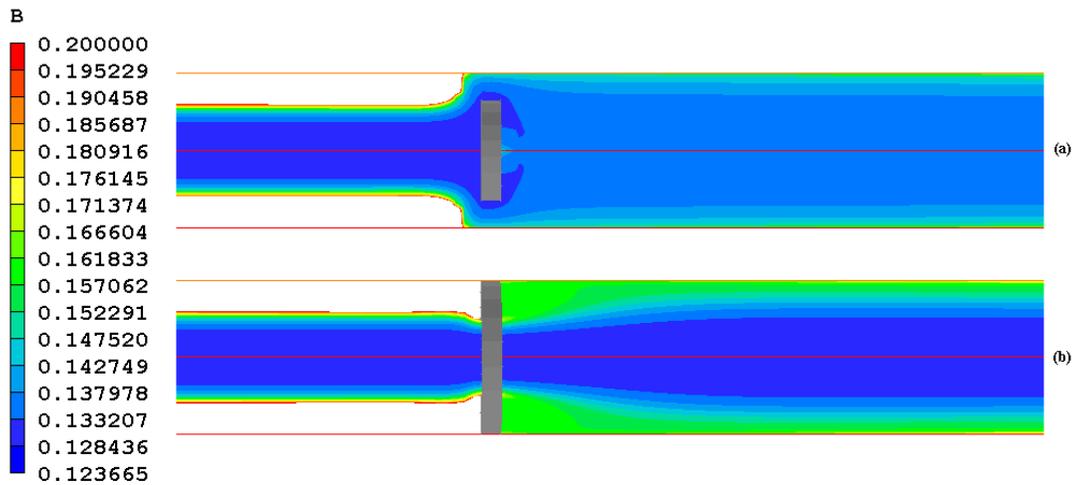


Figura 4.33 – Perfil de concentração de polímero quando a mistura é promovida por apenas um misturador bidimensional: (a) disco; (b) anel. A escala de cores mostra a concentração de polímero até 20%.

Devido à formação de uma camada mais concentrada em polímero nas proximidades dos misturadores, foram simulados outros dois casos, nos quais dois elementos de mistura iguais foram posicionados a uma distância de 1 cm um do outro. Esses dois casos foram simulados para verificar se essas configurações acumulariam grande quantidade de polímero entre os misturadores, o que não ocorre, conforme pode ser visto na Figura 4.34. Essa figura mostra que o desempenho do conjunto é ainda mais eficiente.

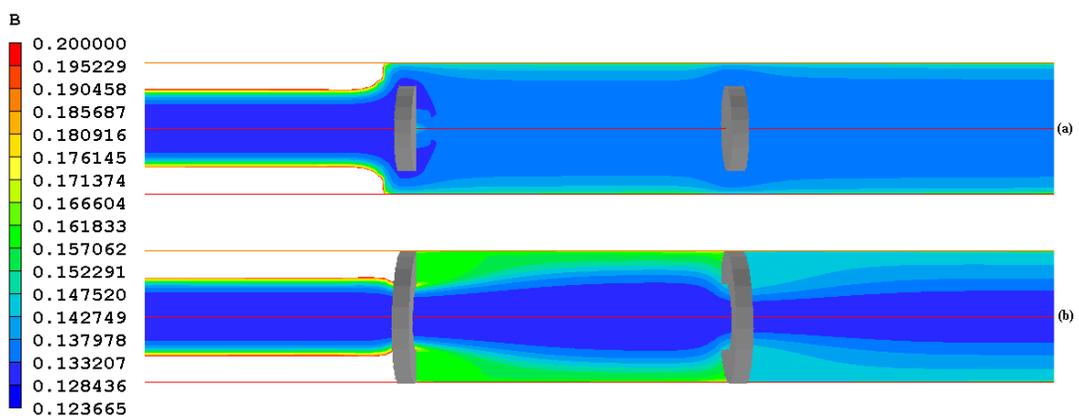


Figura 4.34 – Perfil de concentração de polímero quando a mistura é promovida por misturadores bidimensionais iguais: (a) discos; (b) anéis. A escala de cores mostra a concentração de polímero até 20%.

Mais uma vez é possível notar que não há um acúmulo excessivo de polímero na zona de recirculação, possivelmente devido à turbulência ocasionada pelo misturador.

Isso pode indicar que a velocidade do fluido nas zonas de recirculação é capaz de fazer com que o tempo de residência naquelas zonas seja muito inferior ao tempo de reação (ao redor de uma hora), não possibilitando que conversões elevadas sejam alcançadas e impedindo a formação de uma capa polimérica nessas regiões.

A análise do reator tubular com misturadores mostrou que elementos de mistura bastante simples, como o misturador em forma de anel, são capazes de promover a eliminação da capa polimérica e a mistura do meio reacional de modo satisfatório. Por isso, são analisados a seguir misturadores estáticos ainda mais simples, mas que requerem a definição de uma malha tridimensional para simulação. Esses misturadores serão apresentados na seção seguinte.

4.3.2 – Configurações Tridimensionais

Os misturadores analisados nessa parte do trabalho são constituídos por uma barreira reta vertical, que impede o fluxo do meio reacional em metade da seção transversal do reator (Figura 4.35). Essa configuração requer a utilização de uma malha tridimensional, uma vez que o escoamento não é mais simétrico ao longo da direção θ . Sendo assim, foi investigada a quantidade de elementos de malha nessa direção suficiente pra a obtenção de resultados consistentes com base na malha já utilizada nos casos anteriores. Dessa forma, a malha foi acrescida apenas de elementos ao longo da direção angular. A Figura 4.36 e a Figura 4.37 apresentam resultados para duas malhas diferentes, sendo a primeira figura para o caso sem misturador e a segunda figura para o caso com o misturador estático. De acordo com essas figuras, admitiu-se que 20 elementos nessa direção são suficientes, utilizando assim a malha mostrada na Figura 4.38, levando a um tempo computacional de aproximadamente 70 horas para 35000 iterações, o que garante a convergência de acordo com a análise de resíduos apresentada na seção anterior. A Figura 4.39 e a Figura 4.40 mostram os perfis de concentração de polímero e velocidade obtidos para um caso típico.

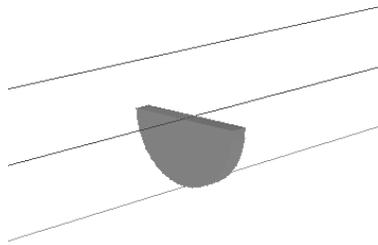


Figura 4.35 – Configuração dos misturadores tridimensionais.

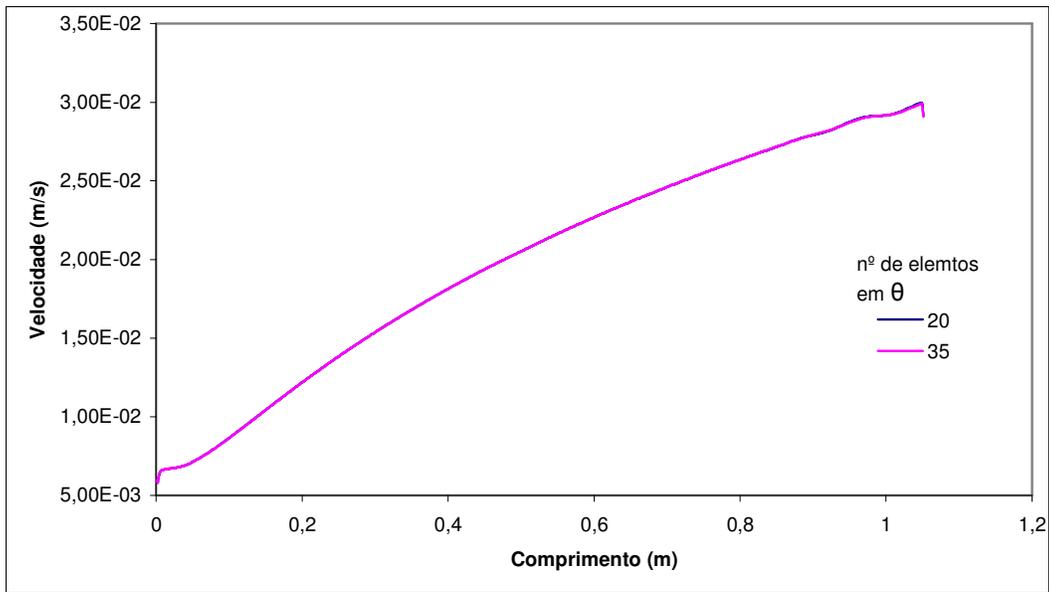


Figura 4.36 – Variação da velocidade axial no centro do reator vazio para diferentes graus de refino de malha na direção θ .

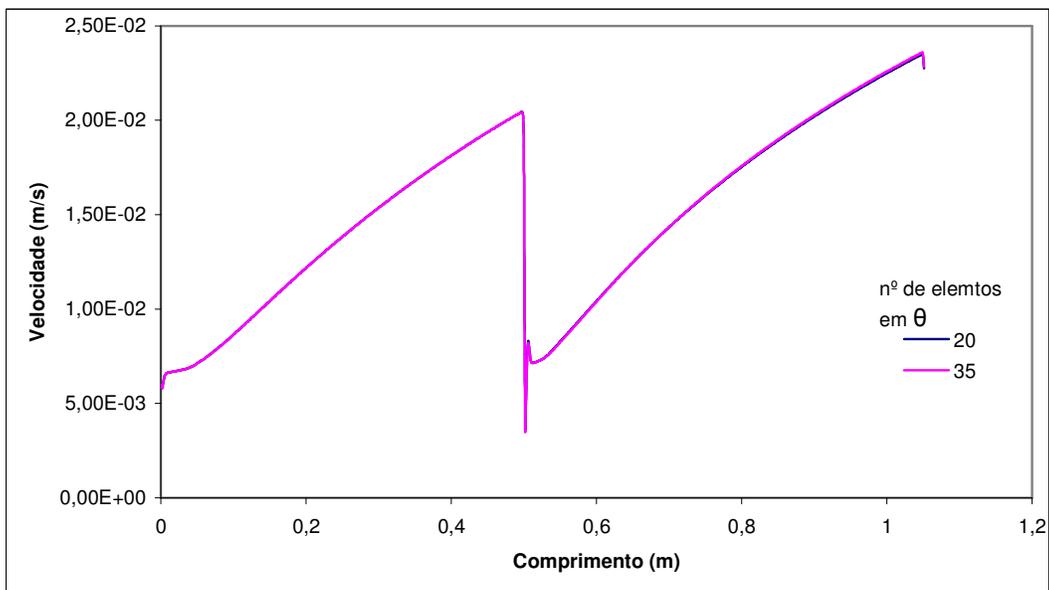


Figura 4.37 – Variação da velocidade axial no centro do reator com misturador tridimensional para diferentes graus de refino de malha na direção θ .

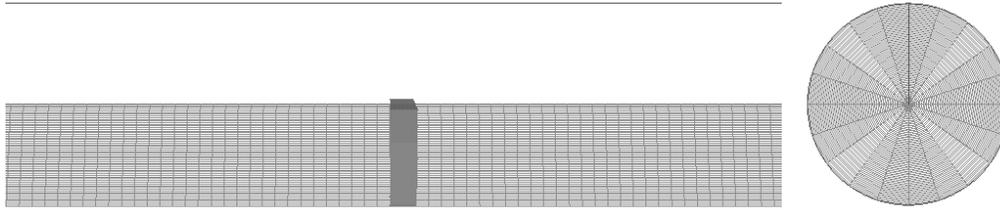


Figura 4.38 – Malha com refino próximo aos misturadores tridimensionais (20x60x584).

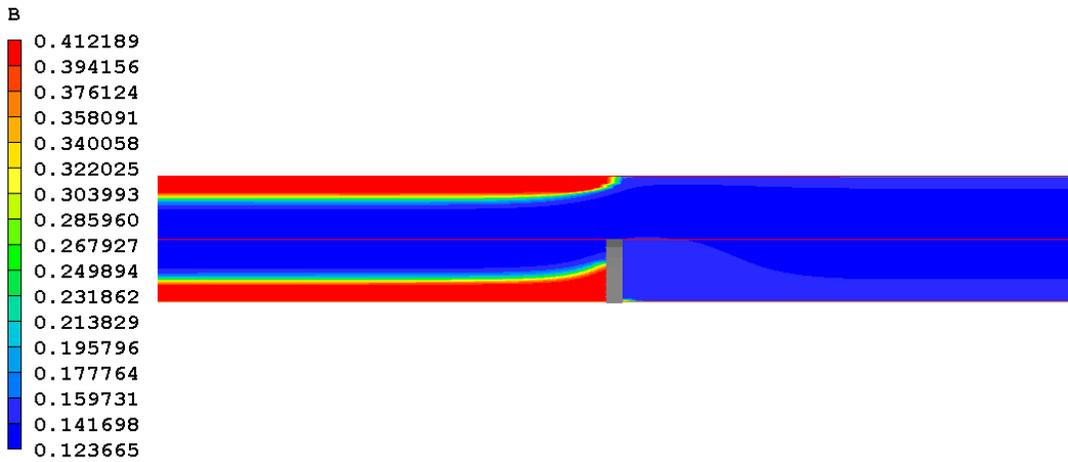


Figura 4.39 – Perfil de concentração de polímero numa configuração com misturador tridimensional.

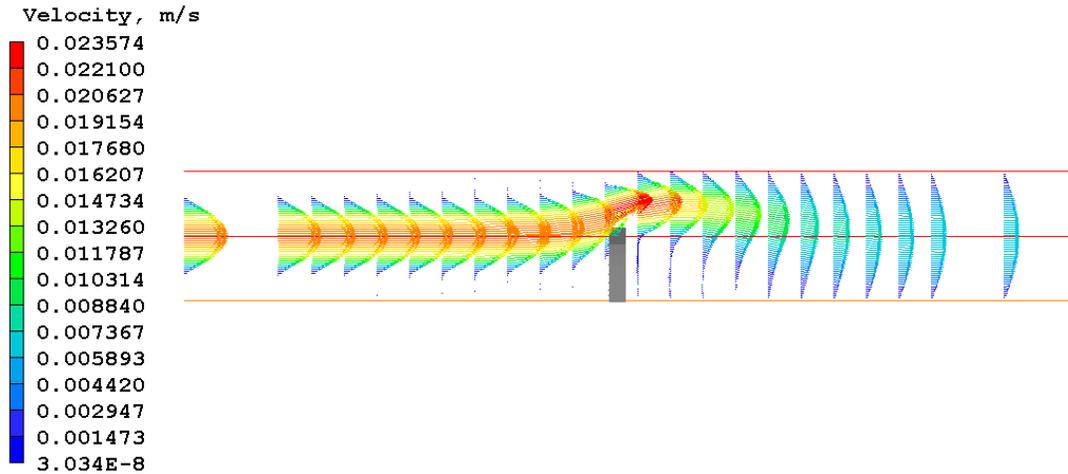


Figura 4.40 – Perfil de velocidades numa configuração com misturador tridimensional.

Como no caso dos misturadores estáticos com formato de anéis, também ocorre a formação de uma região de recirculação, na qual a influência da turbulência (Figura 4.41) parece ser suficiente para impedir a formação de altas concentrações de polímero.

Entretanto, como a zona de recirculação é maior, a concentração de polímero atinge valores ligeiramente maiores que no caso dos misturadores do tipo anel (Figura 4.42). A Figura 4.43 mostra linhas de corrente que ilustram o efeito de mistura obtido.

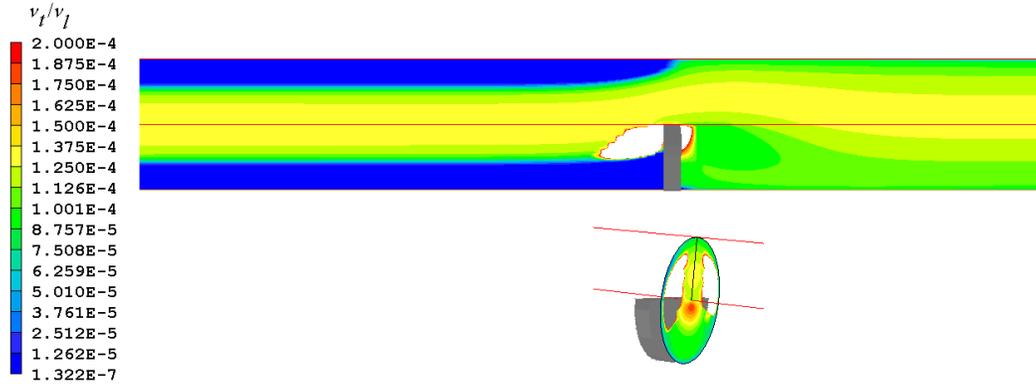


Figura 4.41 – Influencia da turbulência sobre o escoamento (v_t/v_l) para uma configuração com misturadores tridimensionais.

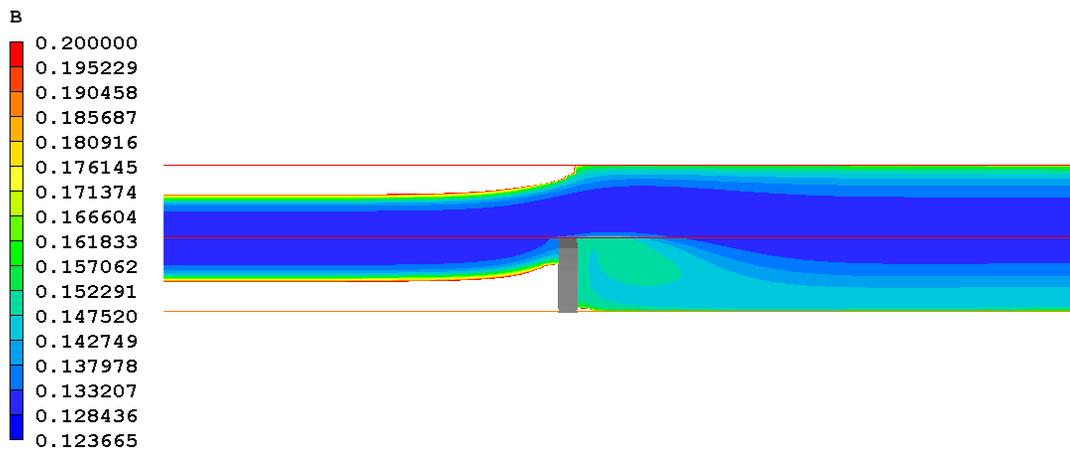


Figura 4.42 – Perfil de concentração de polímero numa configuração com misturador tridimensional. A escala de cores mostra a concentração de polímero até 20%.

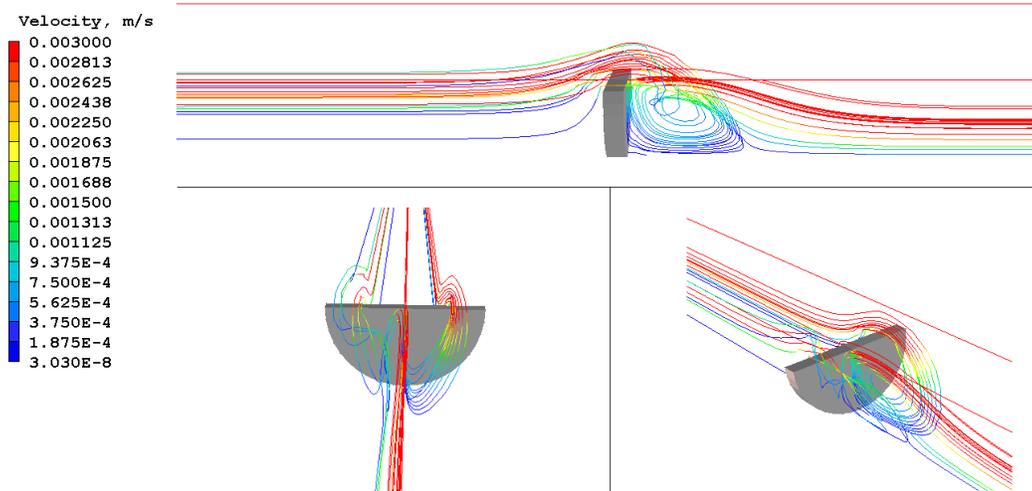


Figura 4.43 – Linhas de corrente na região de recirculação para uma configuração com misturadores tridimensionais.

Devido ao aumento da zona de recirculação, forma-se uma pequena região onde o tempo de residência é muito maior (como pode ser visto na Figura 4.39 e na Figura 4.42), junto à parede do reator, no centro do misturador. Nesse local a concentração de polímero é um pouco mais elevada, embora, esse aumento não seja muito relevante.

A mistura propiciada pelo misturador não impede a rápida formação da capa polimérica na parede do reator logo após o misturador, como pode ser constatado na Figura 4.44. O mesmo pode ser observado para os misturadores bidimensionais, o que permite concluir que o mais importante nesses sistemas não é exatamente o formato dos misturadores, mas sim a frequência com que estes misturadores são inseridos ao longo do comprimento. Logo, a proposta de recheio descontínuo de Vianna Jr. (2003), na qual pontos de mistura foram colocados a cada metro do reator, não parece ser capaz de promover a mistura de forma satisfatória, visto que o escoamento ao longo de 0,5 m de reator foi suficiente para que a camada de polímero na parede do reator se restabelecesse.

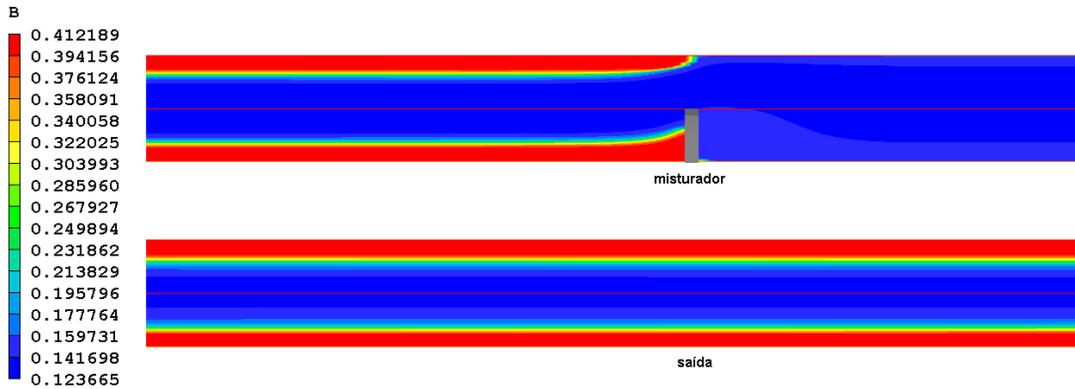


Figura 4.44 – Formação da camada polimérica após o misturador, numa configuração com misturador tridimensional.

Outras simulações foram realizadas com dois elementos de mistura inseridos em série, com o intuito de avaliar a possibilidade de ocorrer incrustação de polímero entre eles. As distâncias entre os misturados foram de 0,01, 0,005 e 0,0025 m (correspondente a 2,5, 1,25 e 0,625 diâmetros do reator). Os resultados obtidos são apresentados na Figura 4.45 e na Figura 4.46. De acordo com os resultados apresentados, mesmo quando os misturadores estão muito próximos um do outro, não ocorre a formação de uma camada de polímero muito concentrada, ao contrário do que se esperava. Nota-se que a uma distância menor entre os misturadores a concentração de polímero entre eles é um pouco maior, porém, não muito diferente dos outros casos. Mesmo nessas regiões, a taxa de renovação de fluido é aparentemente bem maior do que a taxa característica de reação, o que explica os resultados, e a influência da turbulência nesse caso é similar ao caso anterior, apresentado na Figura 4.41. Esses resultados reafirmam a conclusão de que o fator mais importante para promover a mistura do fluxo não parece estar associada à forma do misturador, mas à frequência com que eles são inseridos no meio reacional. Além disso, os resultados apontam que essa frequência não precisa ser elevada, evitando desperdícios, pois mesmo com uma relativa distância entre eles foi possível evitar a formação de uma camada de polímero mais concentrada e o acúmulo entre os misturadores.

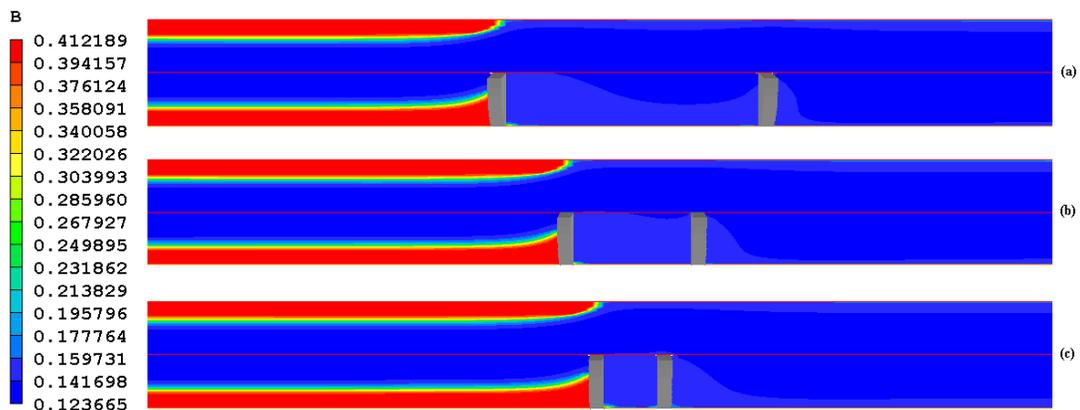


Figura 4.45 – Concentração de polímero numa configuração com misturadores tridimensionais afastados de (a) 0,01, (b) 0,005 e (c) 0,0025 m.

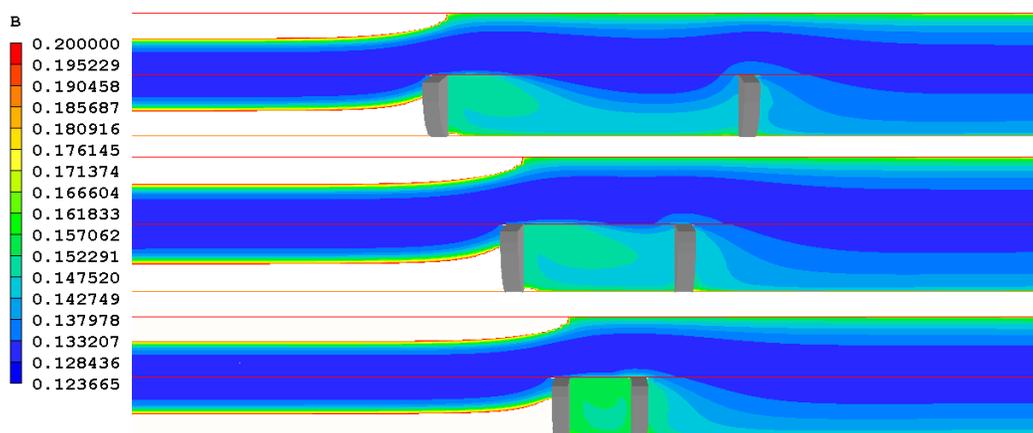


Figura 4.46 – Concentração de polímero numa configuração com misturadores tridimensionais afastados de (a) 0,01, (b) 0,005 e (c) 0,0025 m. A escala de cores mostra a concentração de polímero até 20%

Para garantir a convergência dessas simulações, além da análise dos resíduos, as três configurações da Figura 4.45 foram simuladas com uma condição inicial diferente, ou seja, 30% de conversão dentro do reator no início da simulação. A Figura 4.47 apresenta os resultados para esta nova condição inicial e mostra que para condições de partida diferentes os resultados foram bastante similares, indicando a convergência das simulações.

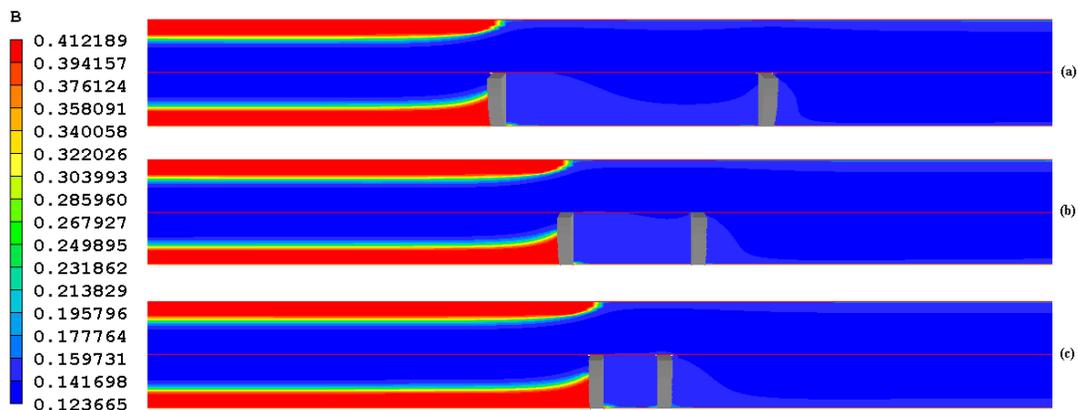


Figura 4.47 – Concentração de polímero numa configuração com misturadores tridimensionais afastados de (a) 0,01, (b) 0,005 e (c) 0,0025 m. Condição inicial de 30% de conversão.

A respeito da perda carga, os resultados também são bastante surpreendentes. Esperava-se que a presença dos misturadores estáticos causasse o aumento da perda de carga, principalmente pela expectativa da formação de uma camada de polímero em volta desses misturadores, restringindo a área de seção transversal do reator. Os resultados apresentados na Figura 4.48 comparam as perdas de carga calculadas num mesmo trecho de 1 m, para o reator vazio e com misturador. Vê-se que a perda de carga no tubo vazio é maior que no tubo que contém o obstáculo.

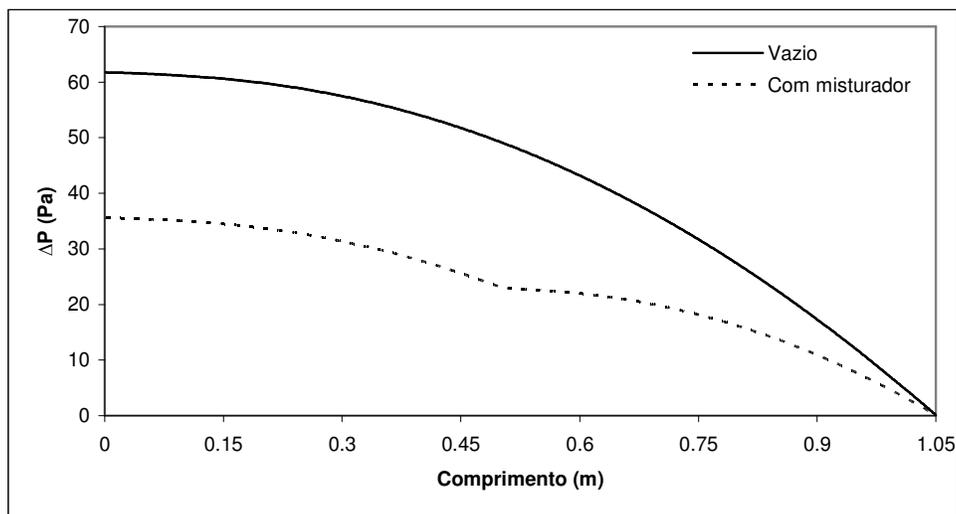


Figura 4.48 – Perda de carga no trecho de 1 m do reator com e sem misturador tridimensionais.

Embora esse resultado tenha sido apresentado apenas para uma configuração de misturador tridimensional, essa diminuição da perda de carga foi observada em todas as

simulações realizadas com misturadores. Mesmo não estando dentro das expectativas iniciais, esses resultados podem ser facilmente compreendidos. Quando se elimina a camada de polímero na parede do reator, ocorre a desobstrução da área de seção transversal do tubo. Considerando os resultados na Figura 4.39, nota-se que a camada de polímero antes do misturador ocupava cerca de $\frac{3}{4}$ da área de seção transversal do tubo, enquanto o misturador obstrui apenas metade dessa área e elimina a camada estagnada em trecho subsequente do tubo. Logo, o misturador não restringe, mas sim libera a área transversal do reator disponível para o escoamento da mistura reacional nesse sistema.

4.3.3 – Comparação entre misturadores

Os resultados apresentados nas seções anteriores mostraram que os desempenhos de todos os misturados analisados podem ser considerados satisfatórios e praticamente iguais, no que diz respeito à eliminação da camada de polímero formada junta à parede do reator. No entanto, pode ser observado que a eficiência dos mesmos em relação à mistura promovida é distinta. Conforme mostra a Figura 4.49, nota-se que o nível de homogeneização atingido depende da configuração do misturador. Este resultado se mostra de acordo com a observação de Meyer e Renken (1990), que também apontaram a forma do misturador como um importante fator para a eficiência da mistura. O nível de homogeneização pode ser medido em termos do salto que a concentração de polímero no centro do reator apresenta. Um salto elevado indica que o material originalmente acumulado na parede foi misturado à corrente principal que escoava (e onde as concentrações eram menores).

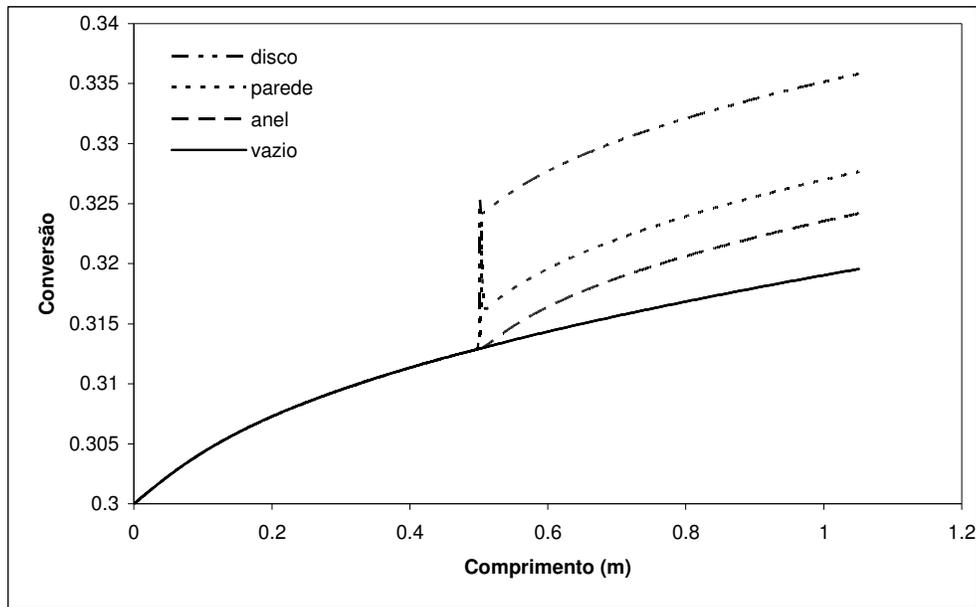


Figura 4.49 – Eficiência dos misturadores estáticos.

É fácil apontar o misturador em forma de disco como o mais eficiente dentre aqueles estudados; entretanto sua geometria é a mais complexa dentre os três tipos abordados. Esse misturador, colocado no centro da seção transversal do reator, precisa ser sustentado por pequenas hastes, semelhante ao ilustrado na Figura 4.50. Dessa forma, sua configuração deixa ser bidimensional, como foi admitido anteriormente.

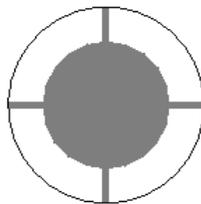


Figura 4.50 – Misturador em forma de disco.

Por causa do fator geométrico, o misturador na forma de uma parede perpendicular (configuração tridimensional) tende a ser o mais adequado para esse sistema. Embora sua eficiência de mistura seja menor, sua geometria e construção são extremamente simples. O misturador em forma de anel também possui geometria simples, porém, é o que demonstrou a menor eficiência, dentre as opções consideradas.

Uma possibilidade para aumentar a eficiência de mistura utilizando os misturados tridimensionais, seria dispor alguns desses misturadores próximos uns dos

outros, nesse caso 0,005 m (correspondente a 1,25 diâmetros), mas em posições opostas (como chicanes), conforme a Figura 4.51 que já apresenta os resultados para esta configuração. Essa configuração leva a resultados comparáveis aos obtidos com o misturador em forma de disco, tanto para a mistura (Figura 4.52) quanto para a perda de carga (Figura 4.53). Assim, este caso seria talvez a configuração mais adequada para esse sistema.

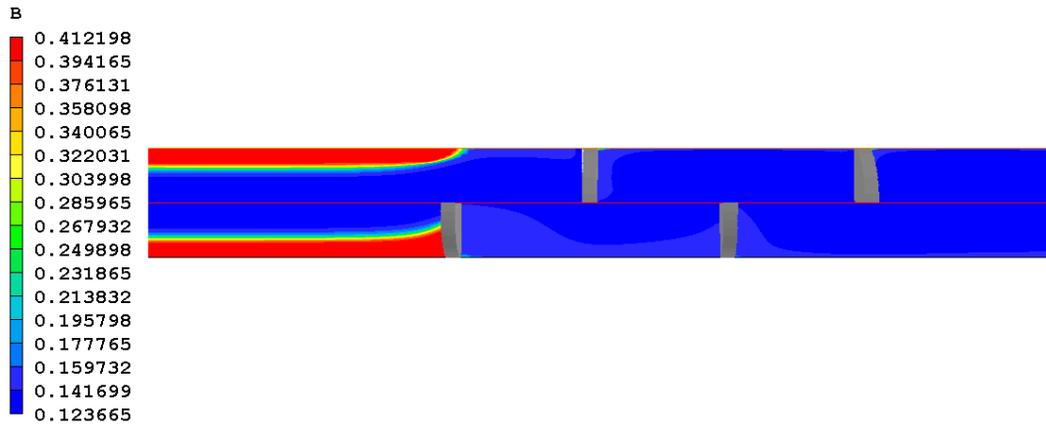


Figura 4.51 – Concentração de polímero numa configuração alternativa em série de misturadores tridimensionais.

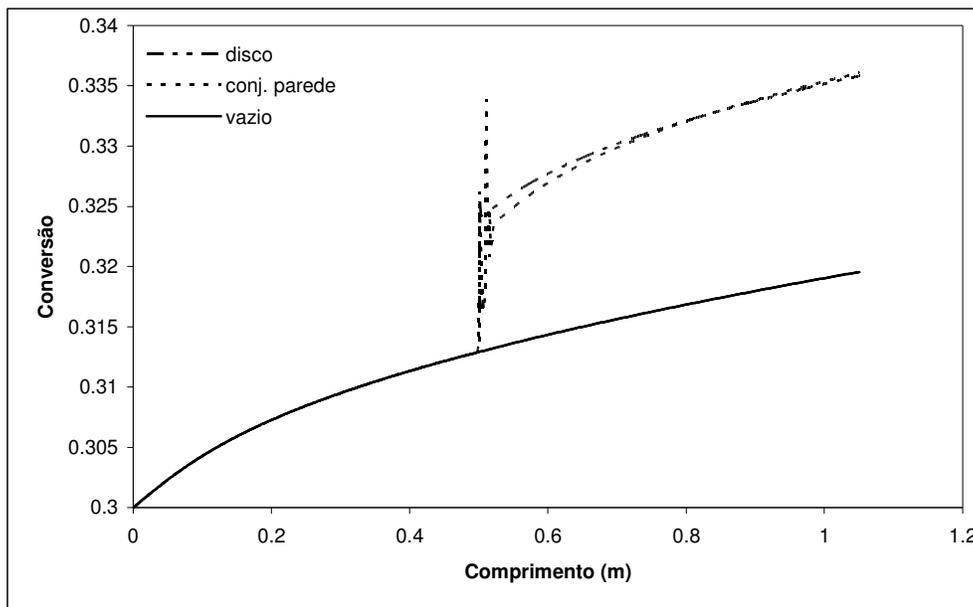


Figura 4.52 – Eficiência dos misturadores estáticos para o misturador em forma de anel e conjunto de paredes.

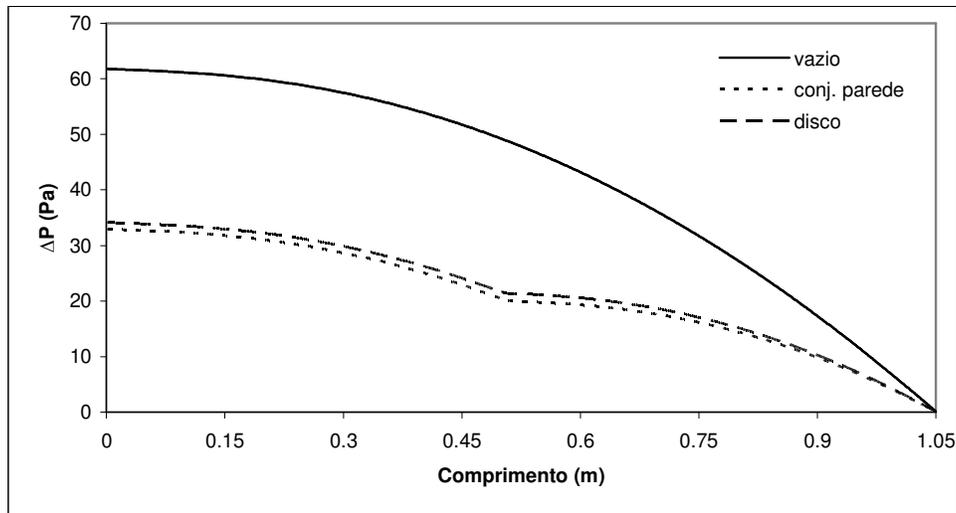


Figura 4.53 – Perda de carga no trecho de 1 m do reator vazio e com misturadores do tipo disco e conjunto de paredes.

Foi observado que o misturador tridimensional causa uma assimetria nas dimensões da camada polimérica que se forma após o mesmo, como pode ser visto na Figura 4.44. Portanto, parece natural sugerir que o próximo misturador, admitindo-se uma frequência de misturadores, seja oposto ao último, pois como a camada formada do lado oposto ao misturador é mais espessa, pode ocorrer uma dificuldade maior na mistura.

4.3.4 – Qualidade do polímero

Embora não tenha sido proposta uma modelagem para a qualidade final do polímero ao longo do Capítulo 3, é possível fazer uma análise qualitativa a respeito da distribuição da massa molar do polímero que está sendo formado no interior do reator, considerando que a massa molar média desse material pode ser expressa como a razão entre as taxas de propagação e as taxas de terminação, na forma da Equação 4.2.

$$M_w = \frac{k_p [M][P]}{k_t [P]^2} \overline{PM} \quad (4.2)$$

Após algumas manipulações algébricas e considerando a influência do efeito gel, a Equação 4.2 pode ser escrita na forma da Equação 4.3.

$$M_w = \frac{k_p [M_0]}{\sqrt{k_t' 2fk_d [I]}} \frac{(1-x)}{(1-w_p)^{\frac{\lambda}{2}}} PM \quad (4.3)$$

Na equação acima, o primeiro termo do lado direito pode ser considerado como uma constante (C), já que a concentração de iniciador foi admitida constante. Assim, a massa molar pode ser expressa pela Equação 4.4, que fornece uma medida qualitativa da variação desta variável.

$$M_w = C \frac{(1-x)}{(1-w_p)^{\frac{\lambda}{2}}} \quad (4.4)$$

Os resultados obtidos com a Equação 4.4 e mostrados na Figura 4.54, apontam a formação de um polímero com menor massa molar na parede do reator. Para uma avaliação qualitativa, o valor de C não é importante e, por isso, não foi considerado na solução. A evolução desse perfil pode ser visto ao longo do comprimento total de reator de 12 m (Figura 4.54).

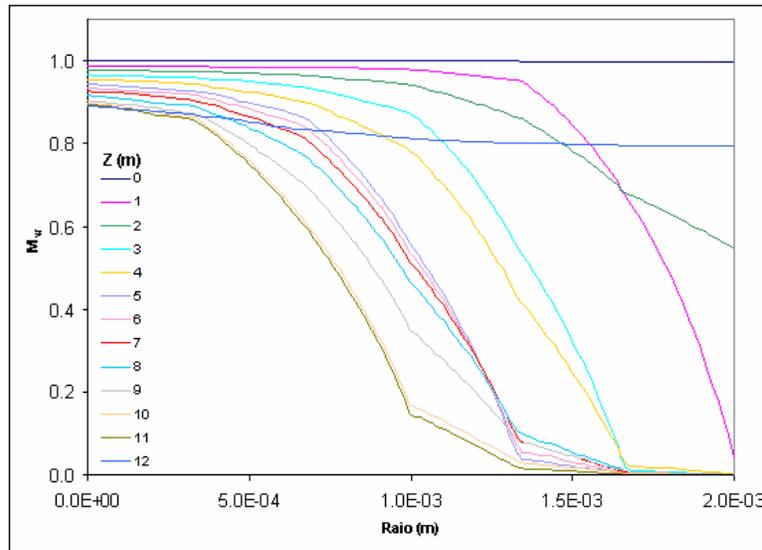


Figura 4.54 – Perfil radial de massa molar instantânea ao longo do reator de 12 m.

É importante salientar que esse perfil não representa a massa molar de maneira acumulada, mas apenas fornece uma estimativa da heterogeneidade do produto formado em cada instante. Oliveira Jr. (1995), por exemplo, apresenta um perfil radial de massa molar diferente para esse tipo de reator, ou seja, na região próxima à parede encontra-se

o polímero com maior massa molar. Essa diferença é devida ao fato de que no presente trabalho foi considerado que a concentração de iniciador em todo o reator é constante. Dessa forma, como a concentração de iniciador é igual em todos os pontos, e nas proximidades da parede há pouco monômero devido às altas conversões, a massa molar é menor nessa região. Porém, quando a variação de concentração de iniciador é levada em consideração, as limitações difusionais nas regiões de conversões altas impedem que a concentração de iniciador seja mantida constante, de maneira que as cadeias crescem muito mais e ocasiona a produção de um polímero de grande massa molar.

Industrialmente, os perfis apresentados na Figura 4.54 são alcançados com o uso de agentes de transferência de cadeia, usados com o intuito de controlar a massa molar do polímero produzido. Nesses sistemas, a massa molar média pode ser dada na forma da Equação 4.5:

$$M_w = \frac{k_p [M][P]}{k_{tr} [X][P]} \overline{PM} \quad (4.5)$$

que após algumas manipulações ganha a forma da Equação 4.6:

$$M_w = \left(\frac{k_p M_0}{k_{tr}} \right) \frac{(1-x)}{[X]} \quad (4.6)$$

de maneira que os perfis de massa molar e de monômero são semelhantes. Nesse caso, o aumento de conversão na parede do reator provoca a produção de material de menor massa molar.

Cabe ainda salientar que, na ausência de solvente (polimerização em massa) a Equação 4.4 ganha a forma:

$$M_w = C(1-x)^{\frac{2-\lambda}{2}} \quad (4.7)$$

Portanto, para altos valores de λ ($\lambda > 2$), existe um valor crítico de solvente que provoca a inversão dos perfis de massa molar no interior do reator, por causa das limitações difusionais impostas pelo efeito gel. Sendo assim, não parece haver dúvidas

sobre a enorme influência que as heterogeneidades radiais de concentração podem provocar sobre a qualidade do polímero final.

O efeito dos misturadores sobre a qualidade do polímero foi analisado observando-se o perfil de massa molar em dois pontos próximos ao misturador, 1 cm antes e 1 cm após o elemento de mistura, como apresentado na Figura 4.55. A Figura 4.56 mostra apenas o perfil de massa molar após o misturador.

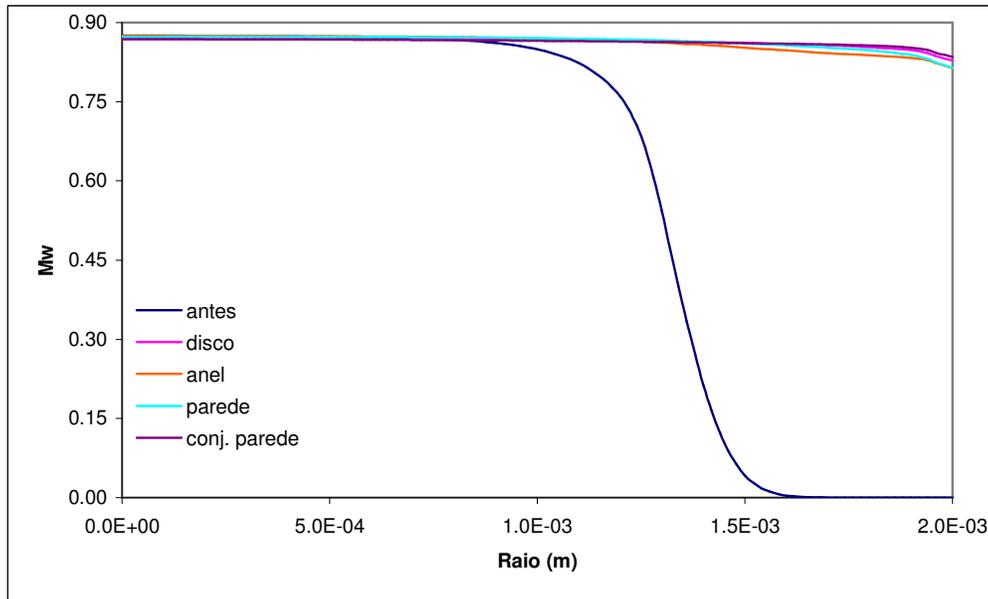


Figura 4.55 – Perfil radial de massa molar instantânea antes e após os misturadores.

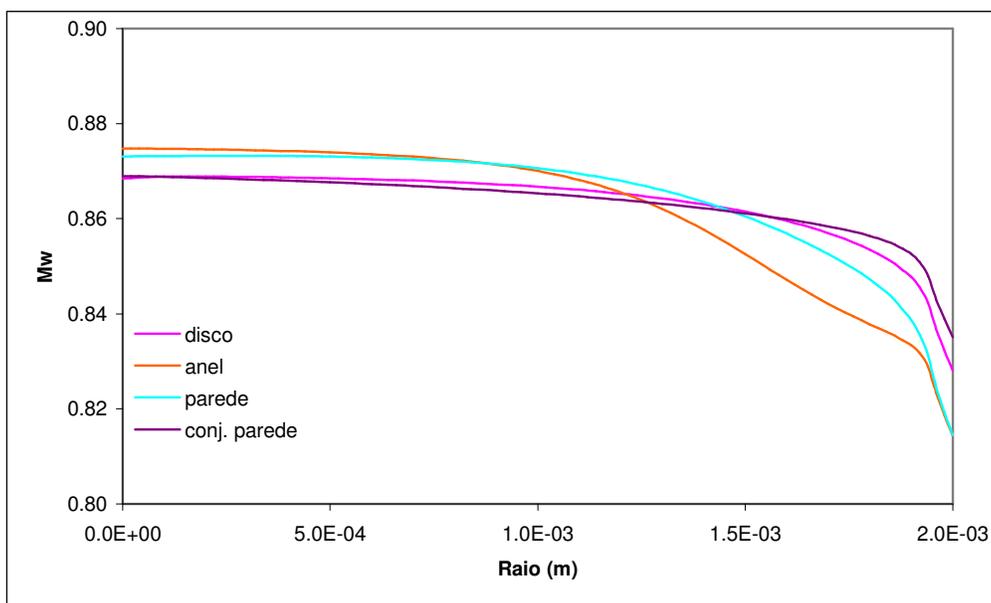


Figura 4.56 – Perfil radial de massa molar instantânea após os misturadores.

O perfil de massa molar antes do misturador é igual para todos os casos, já o perfil após o misturador apresenta pequenas diferenças, pouco significativas. Todos os misturadores foram, portanto, bastante eficientes na homogeneização da qualidade do polímero que está sendo formado. O conjunto de paredes conseguiu uma homogeneização ligeiramente melhor que os outros casos. Sendo assim, este continua sendo a melhor configuração entre as estudadas.

4.4 – Estudo de Sensibilidade

São apresentados nesta seção resultados que mostram o comportamento do sistema, em especial na presença dos misturadores, diante de algumas alterações nas condições de operação, como a fração de solvente e massa molar média do polímero. As simulações foram realizadas no trecho de 1 m do reator com 30 % de conversão na entrada do mesmo, como nos casos anteriores.

4.4.1 – Efeito do Solvente

O efeito do solvente foi avaliado diminuindo sua fração mássica na mistura, que antes era de 58,78% para 40%, conseqüentemente, aumentando a fração de monômero para 60%. A Figura 4.57 mostra os resultados para as simulações nessas condições com duas configurações de misturadores tridimensionais.

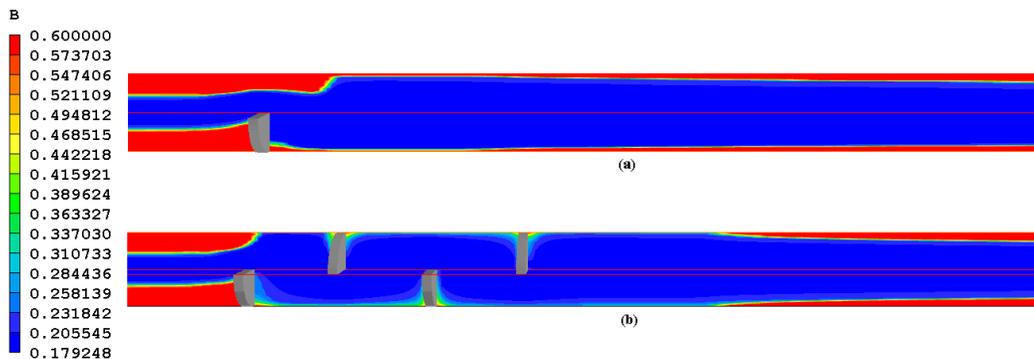


Figura 4.57 – Concentração de polímero em duas configurações de misturadores tridimensionais com menos solvente: (a) misturador parede; (b) misturadores em parede me série.

Neste caso o acúmulo de polímero em torno dos misturadores é muito maior que nos casos estudados anteriormente. No entanto, as configurações dos misturadores apresentados na Figura 4.57 foram eficientes na eliminação da camada estagnada, principalmente, considerando que essa camada agora é muito mais espessa. Nesse sistema a camada estagnada se forma muito mais rapidamente após os misturadores que no sistema anterior. Dessa forma, a frequência com que esses misturadores devem estar dispostos no sistema deve também ser maior, evitando o rápido aparecimento dessa camada.

Quanto à eficiência de mistura, a configuração que apresenta o conjunto de misturadores do tipo parede novamente se mostrou mais eficiente no que diz respeito à homogeneização do escoamento, como pode ser constatado na Figura 4.58. Entretanto, essa configuração apresentou um aumento da perda de carga em relação ao reator vazio, diferentemente ao que ocorre com apenas um misturador, conforme mostrado na Figura 4.59. O aumento na perda de carga em relação ao reator vazio, está associado ao aumento da conversão após o misturador, formando uma camada estagnada ainda mais espessa, a qual pode ser demonstrada segundo a Figura 4.60.

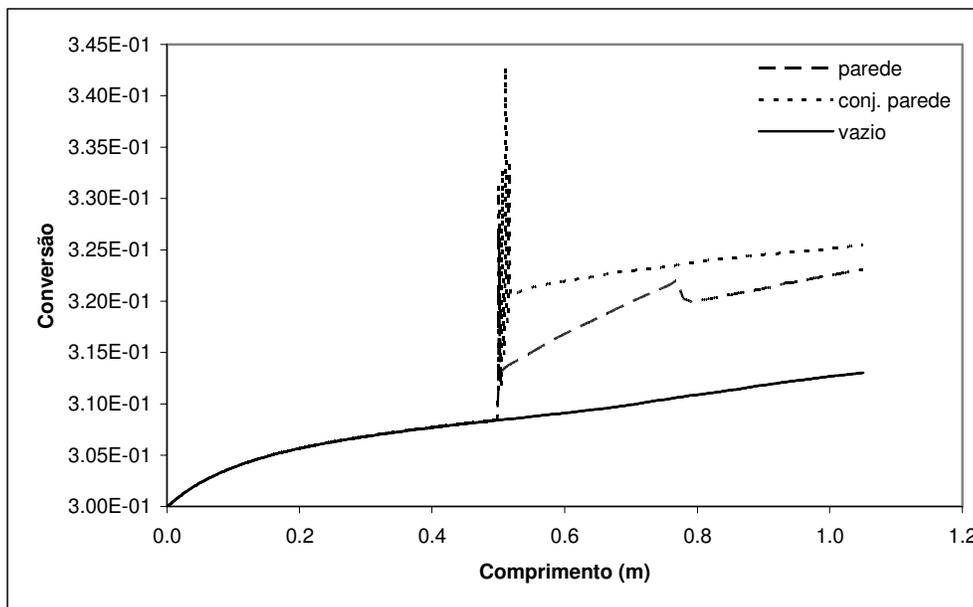


Figura 4.58 – Eficiência dos misturadores estáticos no sistema com menos solvente.

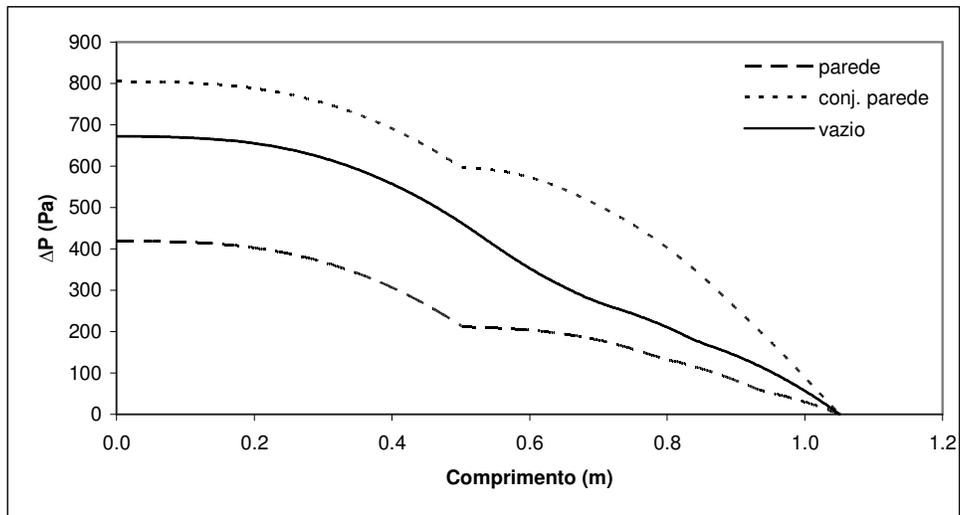


Figura 4.59 – Perda de carga no trecho de 1 m do reator com e sem misturadores tridimensionais no sistema com menos solvente.

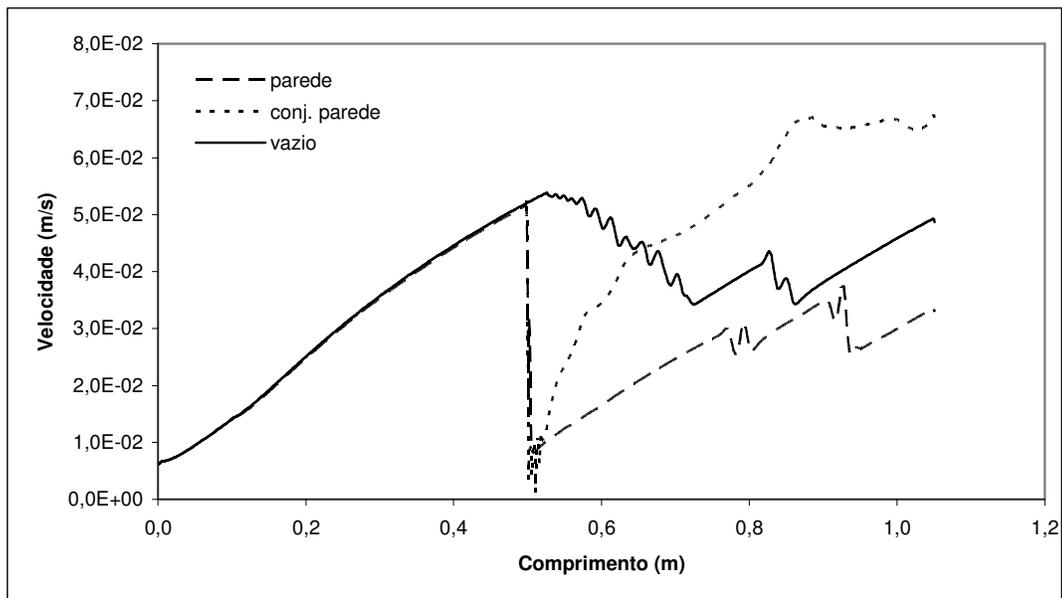


Figura 4.60 – Perfil de velocidade no sistema com menos solvente ao longo do reator de 1 m no raio zero com e sem misturadores.

Na Figura 4.60, nota-se uma velocidade no centro do reator após os misturadores muito maior no caso em que foi utilizado o conjunto de misturadores, o que implica dizer que a camada estagnada, nesse caso, ocupa uma área transversal maior. Nessa mesma figura pode-se observar novamente o aparecimento de instabilidades no escoamento. Isso leva mais uma vez à discussão dessa instabilidade ser ou não um fenômeno físico. A Figura 4.61 apresenta em termos de concentração de polímero o que ocorre dentro do reator quando observadas estas instabilidades.

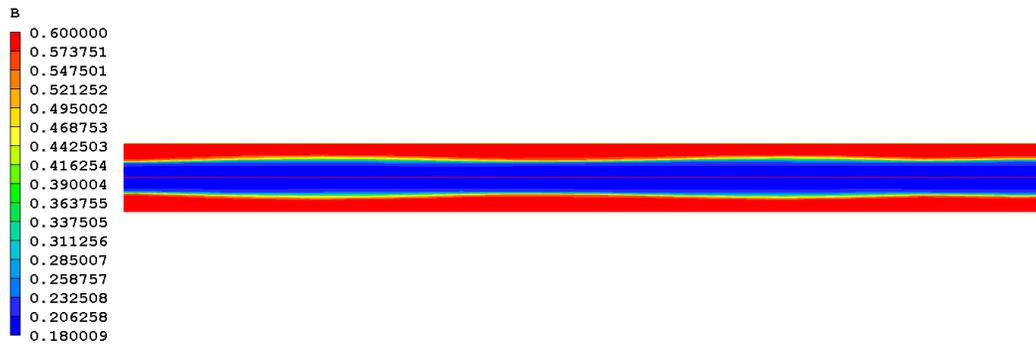


Figura 4.61 – Concentração de polímero no sistema com menos solvente e sem a presença de misturadores.

4.4.2 – Efeito da Massa Molar Média

Nas simulações apresentadas a seguir, a massa molar média do polímero utilizada na equação da viscosidade (Equação 3.22) foi modificada de 30.000 para 60.000 kg/kmol. Não foi observada nenhuma variação no comportamento do sistema frente à essa alteração, conforme Figura 4.62. A Figura 4.63 confirma que não há variações significativas em relação aos sistemas com maior e menor massa molar média.

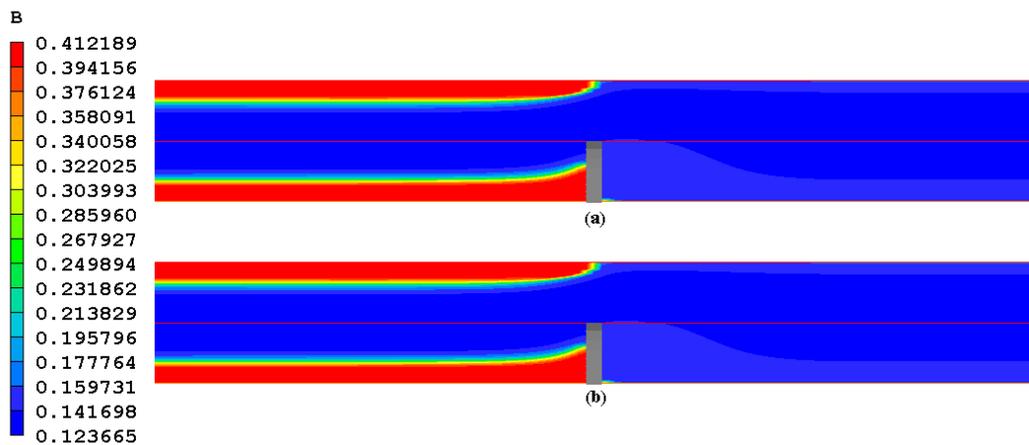


Figura 4.62 – Perfil de concentração de polímero numa configuração com misturador tridimensional: (a) $M_w = 30.000$; (b) $M_w = 60.000$

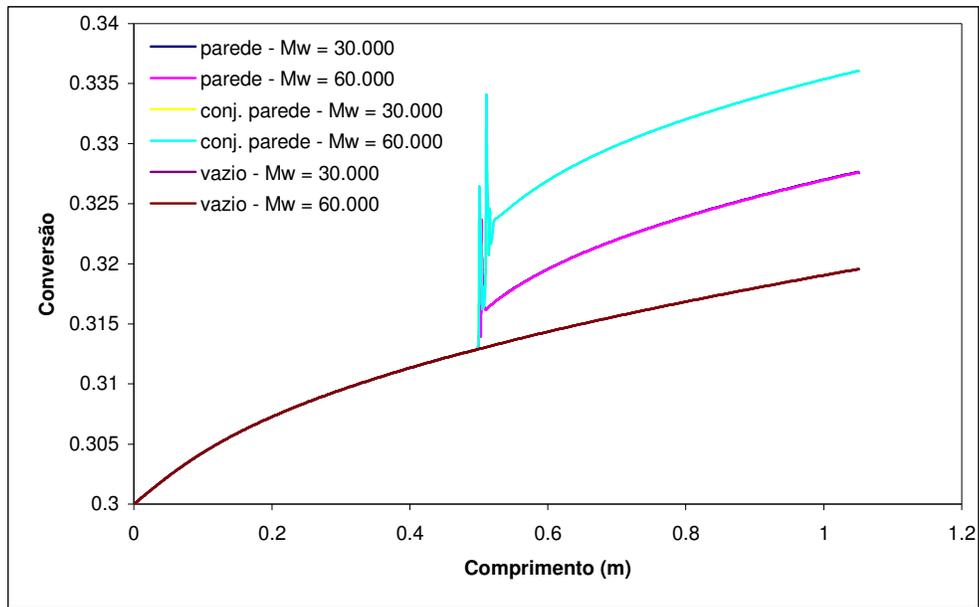


Figura 4.63 – Comparação entre o sistema com $M_w = 30.000$ e $M_w = 60.000$ para três configurações diferentes do reator: com misturador parede; com conjunto de misturadores parede; e vazio.

Capítulo 5 – Conclusões e Sugestões

Um reator tubular de polimerização foi simulado com auxílio da fluidodinâmica computacional (CFD – *Computational Fluid Dynamics*) utilizando o software Phoenix[®]. Os resultados foram confirmados com experimentos realizados em trabalhos anteriores. Notou-se nas simulações que uma espessa camada de polímero é formada na parede do reator, gerando perfis de velocidade e concentração bastante distorcidos. O reator de 12 m foi simulado em trechos de 1 m, adequando-se as condições iniciais e de contorno para reproduzir o reator completo.

A análise da influência de misturadores estáticos sobre a operação desses reatores mostrou que o mais importante não é, necessariamente, a forma dos misturadores, mas a frequência com que eles aparecem dentro do reator. Até mesmo para geometrias mais simples, a capacidade de eliminar a camada estagnada formada na parede do reator foi satisfatória para todos os sistemas estudados: misturadores na forma de disco, anel e paredes transversais ao escoamento.

Embora a camada estagnada tenha sido sempre removida, os diferentes misturadores promoveram diferentes graus de mistura. Foi mostrado que a geometria desses misturadores pode alterar de forma significativa o grau de mistura do meio reacional, sendo sugerida uma configuração constituída por paredes transversais alternadas como a melhor dentre aquelas estudadas.

Os misturadores propostos, além de promoverem a mistura e eliminarem a camada estagnada de polímero, também podem reduzir a perda de carga observada para o sistema. Com a remoção da camada polimérica, o diâmetro efetivo do tubo torna-se próximo do diâmetro original, ao contrário das fortes restrições associadas ao acúmulo de polímero na parede (cerca de 75% de restrição da área).

A diminuição da fração de solvente na mistura reacional implica no aumento da espessura da camada polimérica e uma aglomeração de polímero ligeiramente maior nas proximidades dos misturadores. No entanto, a configuração de misturadores considerada melhor, promoveu boa mistura e eliminação da camada estagnada, sendo

proposto o aumento da frequência de disposição desses misturadores. A massa molar média não se mostrou influente no sistema estudado.

Os resultados obtidos durante a análise dos misturadores não foram validados experimentalmente, embora tenha sido mostrado que o modelo é consistente para o tubo vazio. Assim, sugere-se a realização de experimentos para uma melhor averiguação desses resultados. Esses experimentos podem ainda serem realizados em um reator construído com material transparente, como acrílico, para que também seja possível realizar uma validação visual.

Sugere-se ainda a realização de simulações transientes para o sistema estudado, visto que essas simulações podem esclarecer ainda mais alguns resultados apresentados neste trabalho, que considerou o estado estacionário por ser um trabalho investigativo. Um refino maior da malha também pode apresentar maiores detalhes, pois a malha utilizada foi definida com o intuito de entender o sistema qualitativamente.

Um outro sistema sugerido para verificação do modo de mistura em escoamentos polimérico é o de uma serpentina com espiral de pequeno diâmetro, sistema esse que induziria a mistura do fluxo. Ou ainda um reator com tubo de geometria elíptica

Capítulo 6 – Referências Bibliográficas

- Abrunhosa, J.D.M., (2003), “*Simulação de Escoamento Turbulento Complexo com Modelagem Clássica e de Grandes Escalas*”, Tese de Doutorado, PUC, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- Alexopoulos, A.H, Maggioris, D., Kiparissides, C., (2002), “CFD Analysis of Turbulence Non-homogeneity in Mixing Vessels A Two-compartment Model”, *Chem. Eng. Sci.*, vol. 57, pp. 1735-1752.
- Baillagou, P.E., Soong, D.S., (1985a), “Free-Radical Polymerization of Methyl Methacrylate in Tubular Reactors”, *Polym. Eng. Sci.*, vol. 25, no. 4, pp. 212-231.
- Baillagou, P.E., Soong, D.S., (1985b), “Free-Radical Polymerization of Methyl Methacrylate at High Temperatures”, *Polym. Eng. Sci.*, vol. 25, no. 4, pp. 212-231.
- Bird, R.B., Stewart, W.E., Lightfoot, E.N., (2004), “*Fenômenos de Transporte*”, Segunda Edição Traduzida, LTC, Rio de Janeiro.
- Cabral, P.A., Melo, P.A., Biscaia Jr., E.C., Lima, E.L., Pinto, J.C., (2003), “Free-Radical Solution Polymerization of Styrene in Tubular Reactor – Effects of Recycling”, *Polym. Eng. Sci.*, vol. 43, no. 6, pp. 1163-1179.
- Castro, J.M., Lipshitz, S.D., Macosko, C.W., (1982), “Laminar Tube Flow with a Thermosetting Polymerization”, *AIChE J.*, vol. 28, no. 6, pp. 973-980.
- Chen, C.C., (1994), “A continuous Bulk Polymerization Process for Crystal Polystyrene”, *Polym. Plast Technol. Eng.*, vol. 33, no. 1, pp. 55-81.
- Cherbaski, R., Milewska, A., Molga, E., (2007), “Safety Aspect in Bath Reactors for Styrene Suspension Polymerization”, *Ind. Chem. Res.*, vol. 46, pp. 5898-5906.
- Costa Jr., E.F., Lage, P.L.C., Biscaia Jr., E.C., (2003), “On the Numerical Solution and Optimization of Styrene Polymerization in Tubular Reactors”, *Comp. Chem. Eng.*,

vol. 27, pp. 1591-1604.

Ekambara, K. Dhotre, M.T., Joshi, J.B., (2006), “CFD Simulation of Homogeneous Reactions in Turbulent Pipe Flows-Tubular non-Catalytic Reactors”, *Chem. Eng. J.*, vol. 117, pp. 23-29.

Eriksson, E.J.G., McKenna, T.F., (2004), “Heat-Transfer Phenomena in Gas-Phase Olefin Polymerization Using Computation Fluid Dynamics”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol.43, no. 23, pp. 7251-7260.

Fan, S., Watson, S.P.G., Steinke, J.H.G., Alpay, E., (2003), “Polymerisation of Methyl Methacrylate in a Pilot-scale Tubular Reactor: Modelling and Experimental Studies”, *Chem. Eng. Sci.*, vol. 58, pp. 2479-2490.

Fleury, P.A., Meyer, T., Renken, A., (1992), “Solution Polymerization of Methyl-Methacrylate at High Conversion in a Recycle Tubular Reactor”, *Chem. Eng. Sci.*, vol. 47, no. 9-11, pp. 2597-2602.

Fontes, C.E, Lage, P.L.C., Pinto, J.C., (2002), “Free Radical Bulk Polymerization in Cylindrical Molds”, *Polym. Eng. Sci.*, vol. 42, no. 6, pp. 1370-1385.

Fontes, C.E., Silva, L.F.L.R., Lage, P.L.C., Rodrigues, R.C., (2005), “*Introdução à Fluidodinâmica Computacional*”, Escola Piloto Virtual, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

Freitas Filho, I.P., Biscaia Jr., E.C., Pinto, J.C., (1994), “Steady-State Multiplicity in Continuous Bulk Polymerization Reactors – A General Approach”, *Chem. Eng. Sci.*, vol. 49, no. 22, pp. 3745-3755.

Hamer, J.W., Ray, W.H., (1986a), “Continuous Tubular Polymerization Reactors – I. A detailed model”, *Chem. Eng. Sci.*, vol. 41, no. 12, pp. 3083-3093.

Hamer, J.W., Ray, W.H., (1986b), “Continuous Tubular Polymerization Reactors – II. Experimental Studies of Vinyl Acetate Polymerization”, *Chem. Eng. Sci.*, vol. 41, no. 12, pp. 3095-3100.

Hatzikiriakos S., Migler, K., (2005), “*Polymer Processing Instabilities – Control and*

Understanding”, Marcel Dekker, New York.

Hjertager, L.K., Hjertager, B.H., Solberg., T., (2002), “CFD Modelling of Fast Chemical Reactors in Turbulent Liquid Flows”, *Comp. Chem. Eng.*, vol. 26, pp. 507-515.

Hoefsloot, H.C.J., Fourcade, E., Van Vliet, G., Bunge, W., Mutsers, S.M.P., Iedema, P.D., (2001), “The Influence of Mixing on Molecular Weight Distribution During Controlled Polymer Degradation in Static Mixer Reactor”, *Trans. IChemE*, vol. 79, Part. A, pp. 921-926.

Hoobs, D.M., Muzzio, F.J., (1998), “Reynolds Number effects on Laminar Mixing in the Kenics Static Mixer”, *Chem. Eng. J.*, vol. 70, pp. 93-104.

Hoobs, D.M., Swanson, P.D., Muzzio, F.J., (1998), “Numerical Characterization of Low Reynolds Number Flow in the Kenics Static Mixer”, *Chem. Eng. Sci.*, vol. 53, no. 8, pp.1565-1584.

Hui, A.W., Hamielec, a.E., (1972), “Thermal Polymerization of Styrene at High Conversions and Temperatures. An Experimental Study”, *J. Applied Polym. Sci.*, vol. 16, no. 3, pp. 749-769.

Kalhapure, N.H. e Fox, R.O., (1999), “CFD analysis of micromixing effects on polymerization in tubular low-density polyethylene reactors”, *Chem. Eng. Sci.*, vol. 54, pp. 3233-3242.

Kolhapure, N.H., Fox, R.O., (1999), “CFD Analysis of Micromixing Effects on Polymerization in Tubular Low-Density Polyethylene Reactors”, *Chem. Eng. Sci.*, vol. 54, pp. 3233-3242.

Kolhapure, N.H., Tilton, J.N., Pereira, C.J., (2004), “Integration of CFD and Condensation Polymerization Chemistry for a Commercial Multi-jet Tubular Reactor”, *Chem. Eng. Sci.*, vol. 59, pp. 5177-5184.

Kumar, V., Shirke, V., Nigam, K.D.P., (2008), “Performance of Kenics Static Mixer Over a Wide Ranager of Reynolds Number”, *Chem. Eng. J.*, vol. 39, pp. 284-295.

Lam, C.K.G., Bremhorst, K., (1981), “A Modified Form of the $k-\epsilon$ Model for

- Predicting Wall Turbulence”, *Trans. ASME*, vol. 103, pp. 456-460.
- Lynn, S., Huff, J.E., (1971), “Polymerization in a Tubular Reactor”, *AIChE J.*, vol. 17, pp. 475-481.
- Maggioris, D., Goulas, A., Alexopoulos, A.H., Chatzi, E.G., Kiparissides, C., (1998), “Use of CFD in Prediction of Particle Size Distribution in Suspension Polymer Reactors”, *Comp. Chem. Eng.*, vol. 22, Suppl., pp. S315-S322.
- Maliska, C.R., (2004), “*Transferência de Calor e Mecânica dos Fluidos Computacional*”, Segunda Edição, LTC, Rio de Janeiro.
- McKenna, T.F., Cokljat, D., Wild, P., (1998), “CFD Modelling of Heat Transfer during Gas Olefin Polymerisation”, *Comp. Chem. Eng.*, vol. 22, Suppl., pp. S285-S292.
- McLaughlin, H.S., Mallikarjun, R., Nauman, E.B., (1996), “Effect of Radial velocities on Laminar Flow, Tubular reactor Models”, *AIChE J.*, vol. 32, no. 3, pp. 419-425.
- Melo, C.K., (2009), “*Reciclagem de Materiais poliméricos por incorporação in situ na polimerização em suspensão do estireno*”, Dissertação de Mestrado, COPPE/UF RJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- Meyer, T., David, R., Renken, A., Villiermaux, J. (1988), “Micromixing in a Static Mixer and an Empty Tube by a Chemical Method”, *Chem. Eng. Sci.*, vol. 43, no. 8, pp. 1955-1960.
- Meyer, T., Renken, A., (1990), “Characterization of Segregation in a Tubular Polymerization reactor by a New Chemical Method”, *Chem. Eng. Sci.*, vol. 45, no.8, pp. 2793-2800.
- Nogueira, A.L., Lona, L.M.F., Machado, R.A.F., (2004), “Continuous Polymerization in Tubular Reactor with Prepolymerization: Analysis Using Two-Dimensional Phenomenological Model and Hybrid Model with Neural Networks”, *J. Applied Polym. Sci.*, vol. 91, 871-882.
- Nogueira, A.L., Machado, R.A.F., Quadri, M.B., Lona, L.M.F., (2007), “Simulação Numérica Aplicada para Avaliar o Efeito da Pré-polimerização no Comportamento de Reatores Tubulares”, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol.

17, no. 3, pp. 250-257.

Odian, G., (2003), “*Principles of Polymerization*”, 4th Ed., John Wiley & Sons, New York.

Oliveira Jr., A.M., (1995), “*Reatores Tubulares para Polimerização do Estireno em Solução: Simulação e Experimentos*”, Dissertação de Mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

Patel, V.C., Rodi, W., Scheuerer, G., (1985), “Turbulence Models for Near-Wall and Low Reynolds Number Flows: A Review”, *AIAA Jour.*, vol. 23, no. 9, pp. 1308-1319.

POLIS, disponível em: http://www.cham.co.uk/phoenics/d_polis/d_enc/encindex.htm. Acesso em: 04 fev. 2009.

Read, N.K., Zhang, S.X., Ray, W.H., (1997), “Simulations of LDPE Reactor Using Computational Fluid Dynamics”, *AIChE J.*, vol. 43, no. 1, pp. 104-116.

Read, N.K., Zhang, S.X., Ra, W.H., (1997), “Simulations of a LDPE Reactor Using Computational Fluid Dynamics”, *AIChE J.*, vol. 43, no. 1, pp.104-116.

Regner, M., Östergren, K., Trägårdh, C., (2006), “Effects of Geometry and Flow Rate on Secondary Flow and the Mixing Process in Static Mixer – A Numerical Study”, *Chem. Eng. Sci.*, vol. 61, pp. 6133-6141.

Roldi, W., Mansour, N.N., (1993), “Low Reynolds $k-\epsilon$ modelling with the aid of direct simulation data”, *J. Fluid Mech.* (1993), vol. 250, pp. 509-529

Santos, F.P., Medronho, R.A., (2007), “Simulação Numérica da Fluidodinâmica de Riser de Craqueamento Catalítico”, *4º PDPEYRO*, 4.2.0389-1, Campinas, SP, Brasil, 21-24 de Outubro.

Serra, C., Schlatter, G., Sary, N., Schönfeld, F., Hadziioannou, G., (2007), “Free Radical Polymerization in Multilaminated Microreactors: 2D and 3D Multiphysics CFD Modeling”, *Microfluid Nanofluid.*, vol., pp. 451-461.

Soliman, M.A., Aljarboa, T., Alahmad, M., (1994), “Simulation of Bulk Free Radical

- Polymerization of Styrene in Tubular Reactor”, *Polym. Eng. Sci.*, vol. 34, no. 19, pp. 1464-1470.
- Thiele, R., (1994), “New concepts for The Design of Mass Polymerization Reactor”, *Chen. Eng. Technol.*, vol. 17, no. 2, pp. 127-130.
- Vega, M.P., (1997), “*Controle de Reator Tubular de Polimerização*”, Tese de Mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- Vega, M.P., Lima, E.L., Pinto, J.C., (1997), “Modeling and Control of Tubular Solution Polymerization Reactors”, *Comp. Chem. Eng.*, vol. 21, supl., pp. S1049-S1054.
- Vega, M.P., Lima, E.L., Pinto, J.C., (2000), “Control of a Loop Polymerization Reactor Using Neural Networks”, *Braz. J. Chem. Eng.*, vol. 17, no. 4-7.
- Vianna Jr., A.S., (2003), “*Reatores Tubulares de Polimerização: Caracterização da Fluidodinâmica, Modelagem e Simulação*”, Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- Vianna Jr., A.S., Biscaia Jr., E.C., Pinto, J.C., (2006), “Flutuações Estocásticas para a Distribuição de Tempos de Residência em um Reator Tubular de Polimerização”, *Polímero: Ciência e Tecnologia*, vol. 16, no. 1, pp. 19-25.
- Vianna Jr., A.S., Biscaia Jr., E.C., Pinto, J.C., (2007), “A Stochastic Flow Model for a Tubular Solution Polymerization Reactor”, *Polym. Eng. Sci.*, vol. 47, no. 11, pp. 1839-1846.
- Visser, J.E., Rozendal, P.F., Hoogstraten, H.W., Beenackers, A.A.C.M., (1999), “Three-dimensional Numerical Simulation of Flow and Heat Transfer in the Sulzer SMX Static Mixer”, *Chem. Eng. Sci.*, vol. 54, pp. 2491-2500.
- Wallis, J.P.A., Ritter, R.A., Andre, H., (1975a), “Continuous Production of Polystyrene in a Tubular Reactor: Part I”, *AIChE J.*, vol. 21, no. 4, pp. 686-691.
- Wallis, J.P.A., Ritter, R.A., Andre, H., (1975b), “Continuous Production of Polystyrene in a Tubular Reactor: Part II”, *AIChE J.*, vol. 21, no. 4, pp. 691-698.