

Por que comportamento oscilatório não é esperado em reatores de polimerização *loop* via radicais livres?

P.A. Melo, E.C. Biscaia Jr. e J.C. Pinto

Programa de Engenharia Química - COPPE

Universidade Federal do Rio de Janeiro

Cidade Universitária, CP 68502, Rio de Janeiro, RJ – Brasil



Sumário

- * Introdução e motivação
- * Comportamento não-linear de reatores *loop*
- * Reator *loop* experimental
- * Modelo matemático do reator
- * Validação do modelo matemático
- * Análise de bifurcação
- * Conclusões
- * Agradecimentos

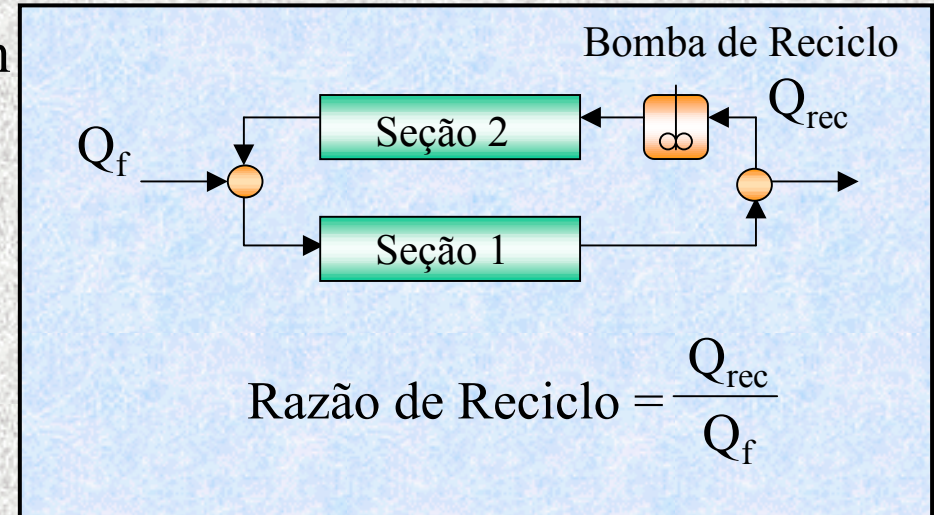
Introdução e motivação

* Reatores tipo tanque agitado apresentam limitações para mistura e troca térmica (Gerrens, 1982, *Chemtech*, June);

* Reatores tubulares apresentam incertezas quanto à DPM e problemas de operabilidade (Hamer & Ray, 1986, *Chem. Eng. Sci.*, **41**(12));

* Os reatores *loop* incorporam os benefícios dos reatores tipo tanque agitado e tubulares, eliminando suas limitações (Renken *et al.*, 1992, *Chem. Eng. Sci.*, **47**(9-11)).

* O que se sabe sobre a estabilidade destes reatores?



Comportamento não-linear de reatores *loop*

* Multiplicidade de estados estacionários:

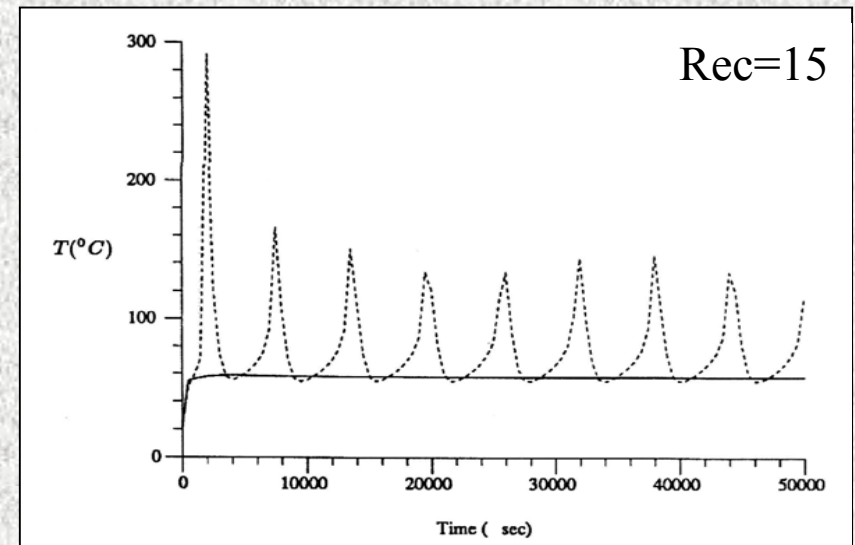
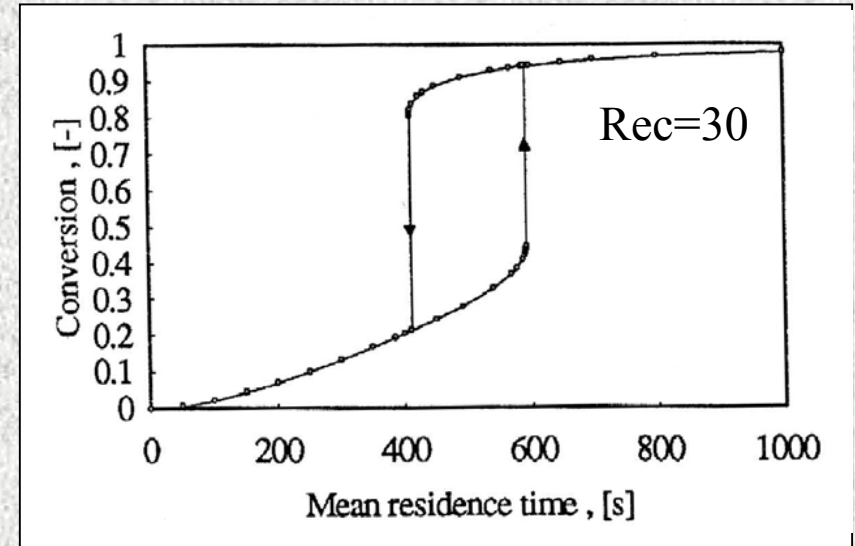
Fleury, Meyer & Renken
Chem. Eng. Sci., **47** (9), 1992

Polimerização via radicais-livres de MMA

* Comportamento oscilatório:

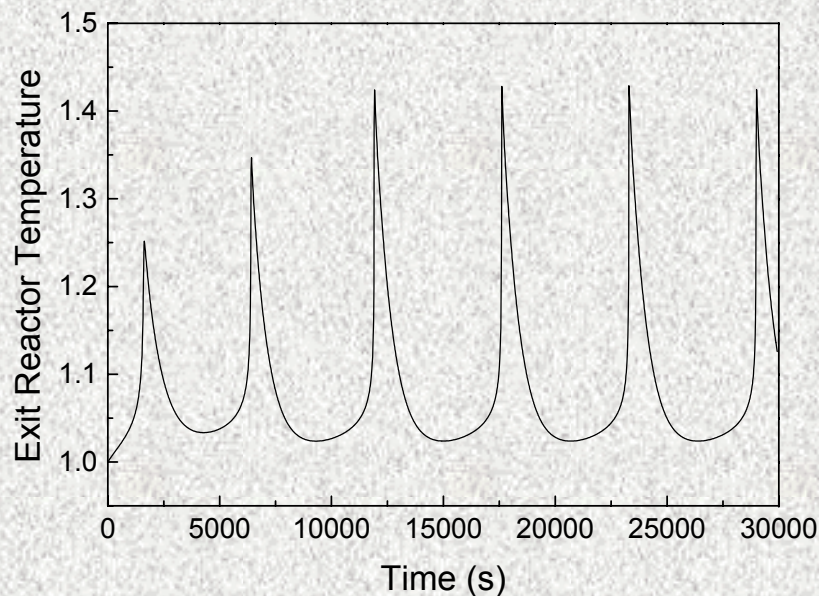
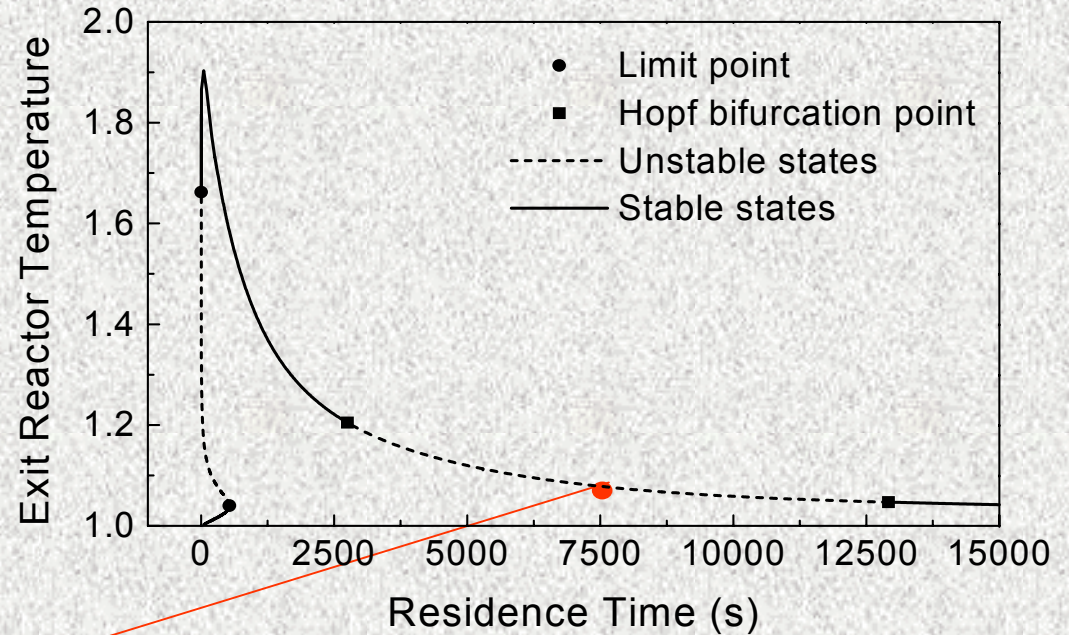
Zacca & Ray
Chem. Eng. Sci., **48** (22), 1993

Polimerização ZN de propeno



✿ Polimerização via radicais livres de acetato de vinila (Melo *et al.*, 2000, *Adchem*):

- Diagrama de bifurcação típico (Rec=50)

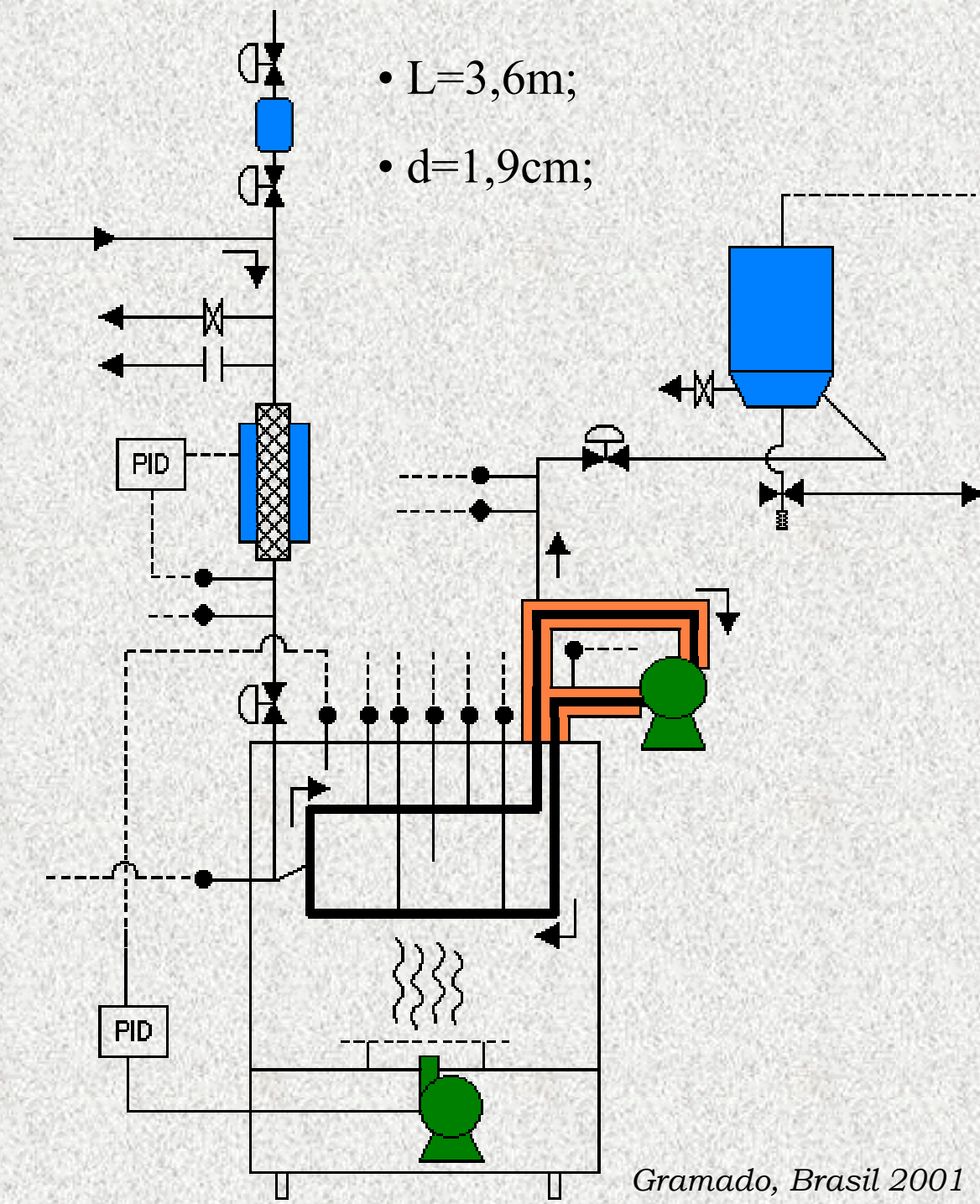
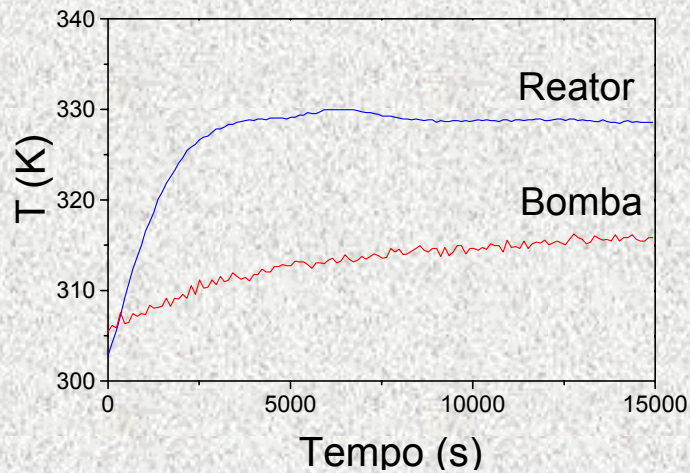


- Simulação dinâmica do reator ($\tau=2h$)

Reator *loop* experimental

Observou-se experimentalmente que:

- A troca de calor na bomba de reciclo é importante;
- Comportamento oscilatório não foi observado;



Modelo matemático - balanço de massa

* Seção 1:
$$\alpha \frac{\partial y_i^1(z_1, t)}{\partial t} + (1 + \text{Rec}) \frac{\partial y_i^1(z_1, t)}{\partial z_1} = \frac{1}{\alpha \text{Pe}_m} \frac{\partial^2 y_i^1(z_1, t)}{\partial z_1^2} - \alpha \cdot \text{Da} \cdot \mathfrak{R}_i(z_1, t)$$

* Bomba:
$$\tau_p \frac{dy_i^P(t)}{dt} = \text{Rec}(y_i^1(1, t) - y_i^P(t)) - \tau_p \cdot \text{Da} \cdot \mathfrak{R}_i(t)$$

* Seção 2:
$$(1 - \alpha) \frac{\partial y_i^2(z_2, t)}{\partial t} + \text{Rec} \frac{\partial y_i^2(z_2, t)}{\partial z_2} = \frac{1}{\text{Pe}_m} \frac{1}{1 - \alpha} \frac{\partial^2 y_i^2(z_2, t)}{\partial z_2^2} - (1 - \alpha) \cdot \text{Da} \cdot \mathfrak{R}_i(z_2, t)$$

$$\tau_p = \frac{\text{volume interno da bomba}}{\text{volume interno dos tubos}} \quad \tau_p = 0,13$$

* Condições de contorno: Danckwerts, *Chem. Eng. Sci.*, **2** (1), (1953)

Modelo matemático - balanço de energia

* Seção 1:

$$\alpha(1 + \varepsilon_R) \frac{\partial \theta^1(z_1, t)}{\partial t} + (1 + \text{Rec}) \frac{\partial \theta^1(z_1, t)}{\partial z_1} = \frac{1}{\alpha \text{Pe}_t} \frac{\partial^2 \theta^1(z_1, t)}{\partial z_1^2} - \alpha \cdot B \cdot \text{Da} \cdot \mathfrak{R}_M(z_1, t) + \beta_R (\theta_c - \theta^1(z_1, t))$$

* Bomba:

$$\tau_P (1 + \varepsilon_P) \frac{d\theta^P(t)}{dt} = \text{Rec}(\theta^1(1, t) - \theta^P(t)) - \tau_P \cdot B \cdot \text{Da} \cdot \mathfrak{R}_i(t) + \beta_P (\theta_c - \theta^P(t))$$

* Seção 2:

$$(1 - \alpha)(1 + \varepsilon_R) \frac{\partial \theta^2(z_2, t)}{\partial t} + (1 + \text{Rec}) \frac{\partial \theta^2(z_2, t)}{\partial z_2} = \frac{1}{(1 - \alpha) \text{Pe}_t} \frac{\partial^2 \theta^2(z_2, t)}{\partial z_2^2} - (1 - \alpha) \cdot B \cdot \text{Da} \cdot \mathfrak{R}_M(z_2, t) + \beta_R (\theta_c - \theta^2(z_2, t))$$

$$\varepsilon_R = \frac{\rho V C_p|_{\text{reator}}}{\rho V C_p|_{\text{fluido, reator}}}$$

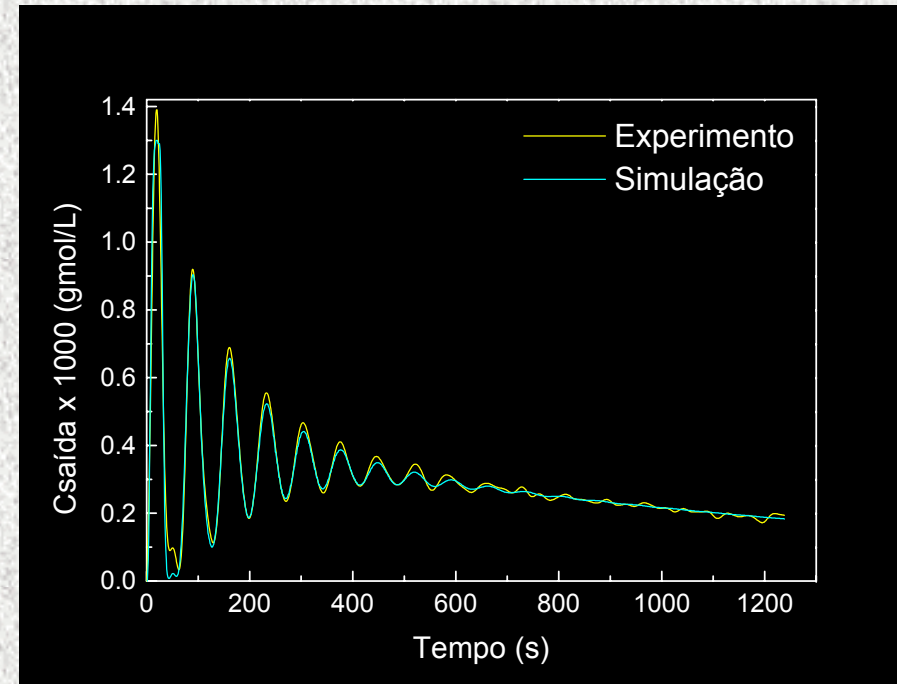
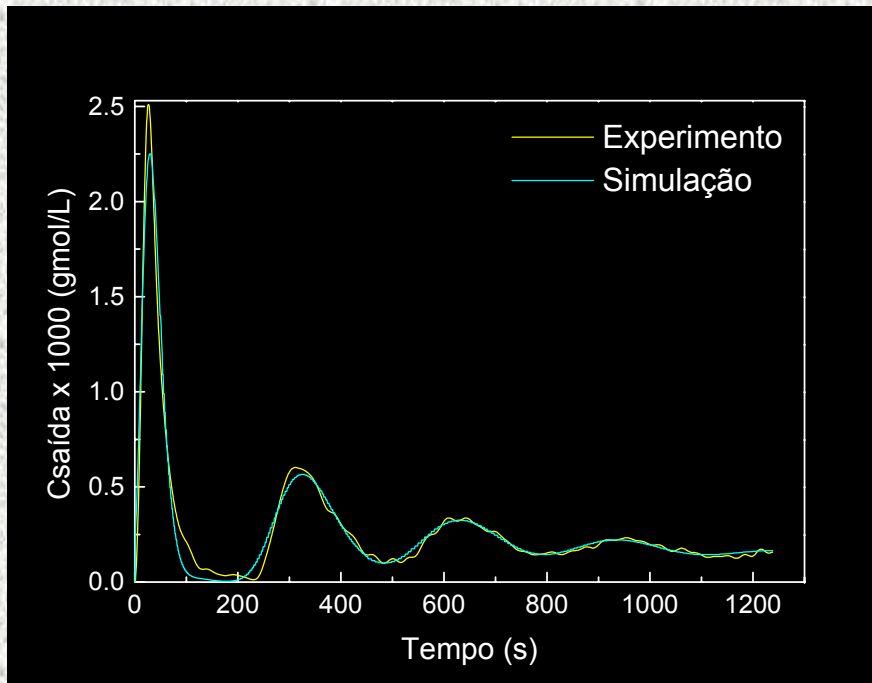
$$\varepsilon_P = \frac{\rho V C_p|_{\text{bomba}}}{\rho V C_p|_{\text{fluido, bomba}}}$$

$$\beta_R = \frac{4(1 + \tau_P) U_r}{\rho C_p d} \tau = \gamma_R \tau$$

$$\beta_P = \frac{(UA)_P}{\rho C_p V} \tau = \gamma_P \tau$$

Validação do modelo

- Experimentos com traçadores - DTR

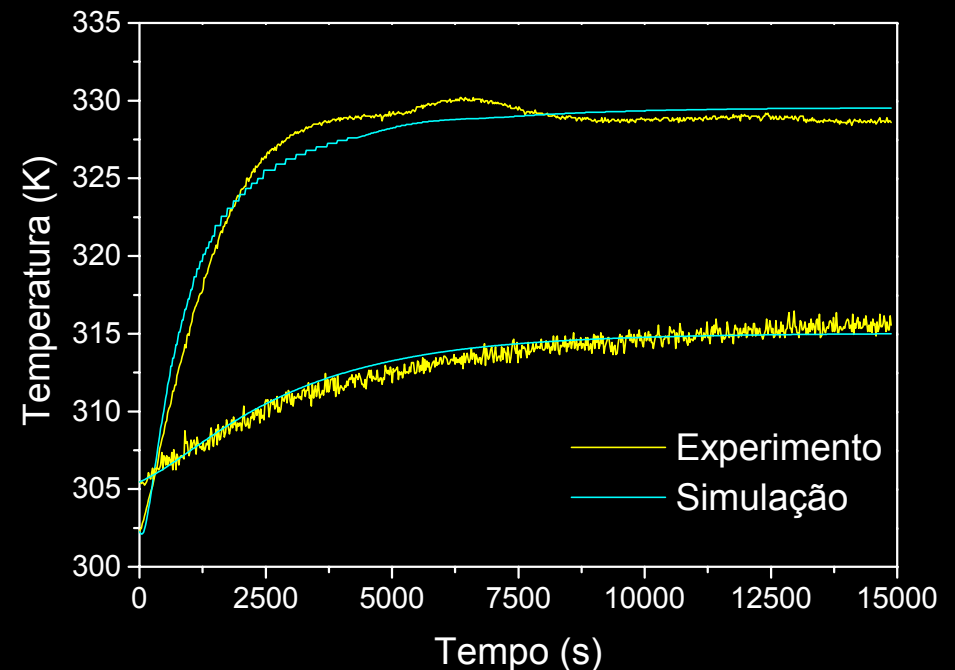
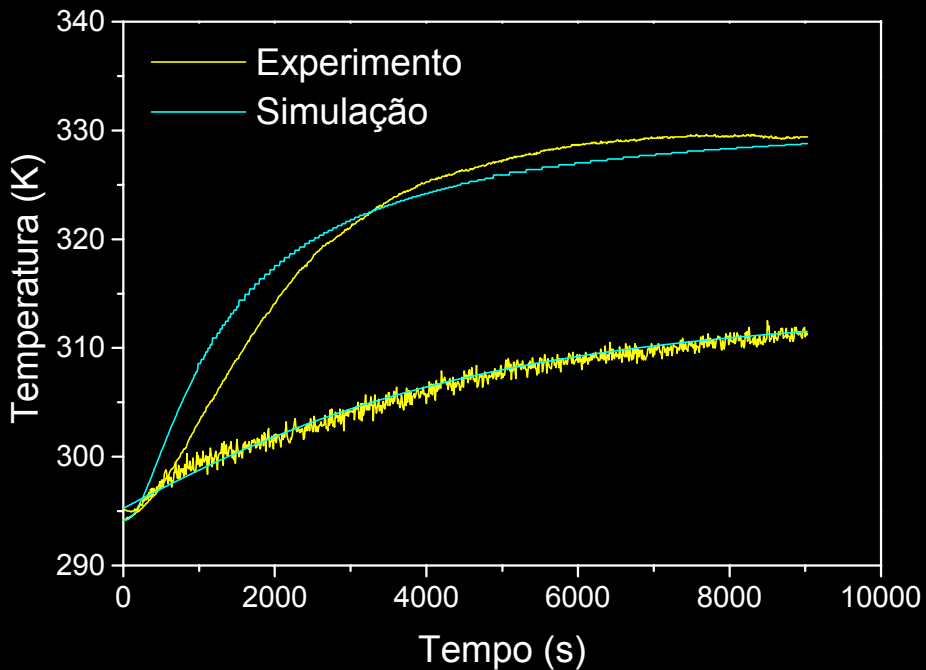


$$3,2 \leq Re_c \leq 17$$

$$8 \leq Pe_m \leq 16$$

Validação do modelo

- Experimentos térmicos



* Parâmetros estimados:

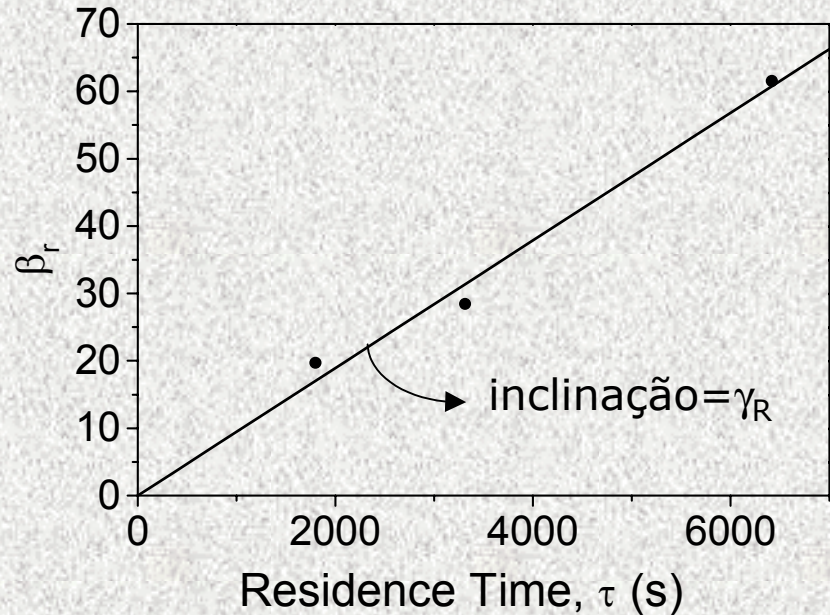
$$\varepsilon_R \cong 26$$

$$\varepsilon_P \cong 1162$$

$$U_R \cong 59 \text{ J/m}^2 / \text{s/K}$$

$$(UA)_R \cong 12 \text{ J/s/K}$$

$$(UA)_P \cong 300 \text{ J/s/K}$$



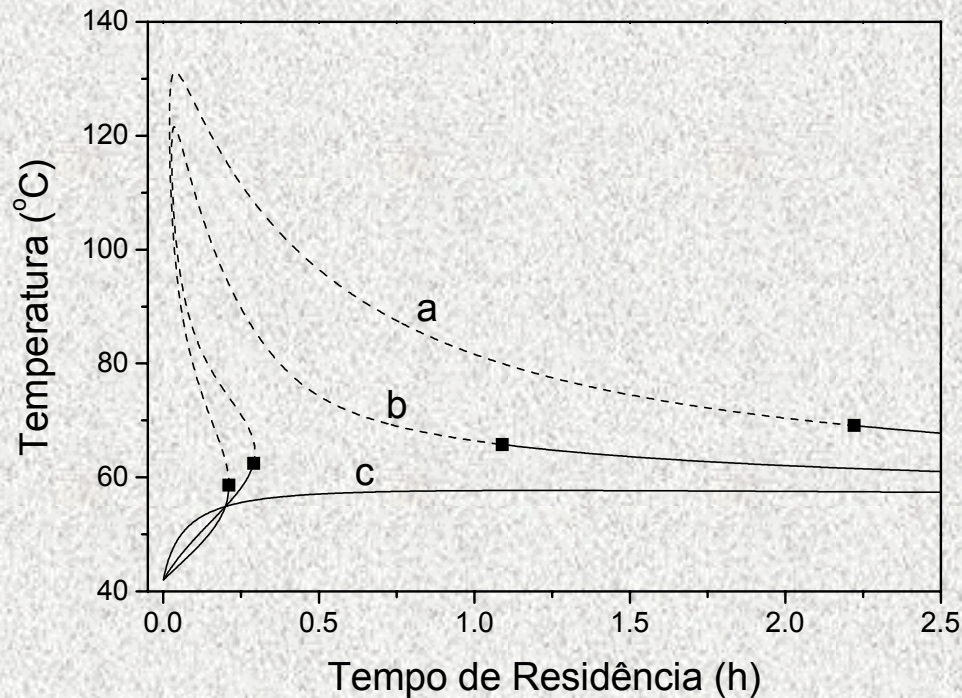
➤ Teymour (1989) & Pinto (1991) - reator CSTR (0,5L): $\varepsilon_R = 0,55$
 $(UA)_R \cong 0,84 \text{ J/s/K}$

➤ Zacca & Ray (1993) - Reator *loop* para poli(olefinas): $\varepsilon_R = 0$
 $U_R \cong 1702 \text{ J/m}^2 / \text{s/K}$
 ↪ L=178m
 d=60cm

Valores de ε calculados $\varepsilon (\delta_{\text{parede}}=0.25'') = 0,37$
 → $\varepsilon (\delta_{\text{parede}}=2.5'') = 4,1$

Análise de bifurcação

* Efeito da troca térmica na bomba de reciclo:



$$Re_c = 50$$

$$\varepsilon_R = 0$$

$$\varepsilon_P = 0$$

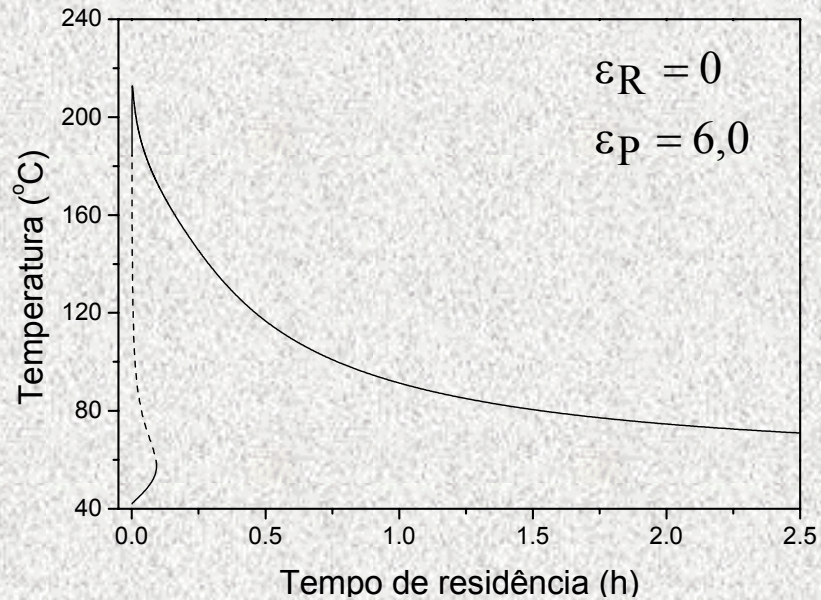
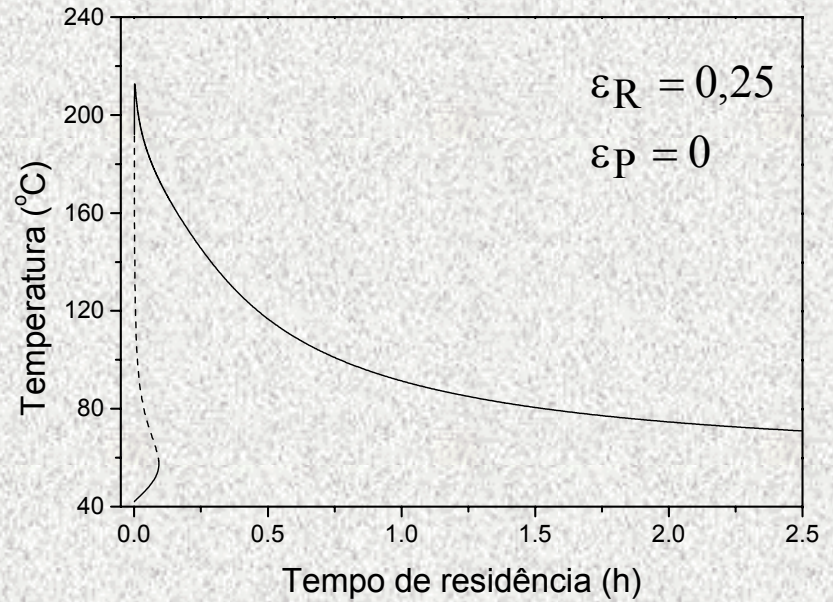
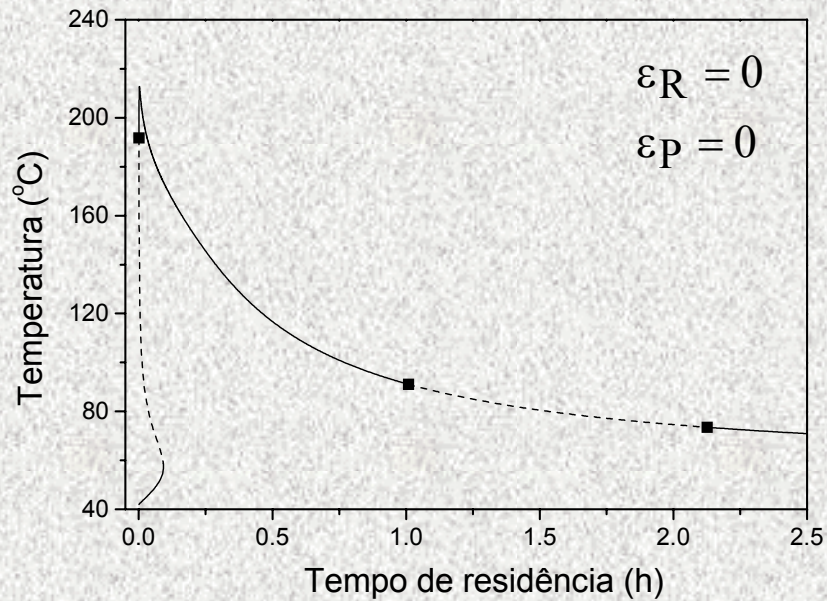
$$(UA)_R = 1,64 \text{ J/s/K}$$

$$a: (UA)_P = 0,837 \text{ J/s/K}$$

$$b: (UA)_P = 8,37 \text{ J/s/K}$$

$$c: (UA)_P = 41,87 \text{ J/s/K}$$

* Efeito de ϵ_R :



Conclusões

- * Devido aos efeitos térmicos associados aos reatores de polimerização *loop*, o desenvolvimento de comportamento dinâmico oscilatório autosustentado não deve ser esperado.
- * Ao contrário dos processos conduzidos em tanques agitados, a inércia térmica dos reatores *loop* pode ser muito grande, o que tem sido negligenciado em estudos de modelagem e simulação.
- * Implicações práticas: maior segurança e melhor controlabilidade.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPQ e aos patrocinadores industriais do *UWPREL* (E.U.A.) pelo suporte financeiro concedido.