



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
ENG07053 - TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO EM
ENGENHARIA QUÍMICA



Estudo de aspectos geométricos de injetor de iniciador na produção de PEBD em CFD

Autor: Vitor Dal Bó Abella

Orientador: Nilo Sérgio Medeiros Cardozo

Porto Alegre, terça-feira, 9 de dezembro de 2014

“Se você pensa que pode
ou se pensa que não pode,
de qualquer forma você está certo”
Henry Ford (1863 – 1947)

Sumário

Agradecimentos	vi
Resumo	vii
Lista de Figuras	viii
Lista de Tabelas	ix
Lista de Símbolos	x
Lista de Abreviaturas e Siglas	xii
1 Introdução	1
2 Conceitos Fundamentais e Revisão Bibliográfica	3
2.1 Processo de produção de PEBD	3
2.2 PEBD tubular	3
2.3 Polimerização	4
2.4 Decomposição do eteno	5
2.5 Modelos de turbulência	5
2.6 Simulação de reatores tubulares de PEBD em CFD	6
2.7 Revisão de Patentes	7
2.8 Malhas computacionais	9
3 Materiais e Métodos	11
3.1 Equações governantes	11
3.2 Parâmetros do modelo de turbulência	12
3.3 Propriedades físicas dos fluidos e condições de contorno	13
3.4 Ferramentas computacionais e esquemas numéricos	13
3.5 Geometria do dispositivo de mistura	14
3.6 Casos analisados	14
3.7 Variáveis de saída analisadas	15
3.7.1 Índices de mistura	15
3.7.2 Índices de recirculação	16
3.8 Convergência da malha	16
3.9 Análise de sensibilidade	17
4 Resultados e Discussão	18
4.1 Convergência da malha	18
4.2 Análise da recirculação	20
4.3 Análise da mistura	22
4.4 Análise comparativa da recirculação e mistura	25
4.5 Sensibilidade	25
5 Conclusões e Trabalhos Futuros	27

Agradecimentos

Primeiramente, gostaria de agradecer ao Prof. Dr. Nilo Sérgio Medeiros Cardozo por total apoio não só ao presente trabalho, mas também durante toda a vida acadêmica. Os ensinamentos em classe e extraclasse serviram-me de exemplo para a minha formação ética e profissional, bem como inspiração profissional.

Agradeço principalmente aos meus pais, Suzane Dal Bó e Hudson Barreto Abella, e irmão, Vinicius Dal Bó Abella, pelo apoio, educação e carinho durante minha vida. Estes formam a minha família e sempre me apoiaram incondicionalmente em todos os momentos da minha carreira profissional e vida pessoal.

A equipe de Desenvolvimento de Tecnologias Petroquímicas da BRASKEM, especialmente ao Eng. Eduardo José Dotti, por me acompanharem com tanta dedicação no meu desenvolvimento como estagiário.

Para finalizar, a todos os amigos que conheci durante estes anos de engenharia, aos velhos amigos que me apoiaram, aos amigos de viagens pelo mundo e aos amigos conquistados durante minha vivência profissional. Sem estes os risos seriam menores e as dificuldades maiores.

Resumo

O Polietileno de Baixa Densidade (PEBD) é um polímero cujo processo de produção foi inventado na década de 30, recebendo inovações tecnológicas deste então. Neste processo, a polimerização do eteno ocorre via síntese radicalar a altas pressões, 2000-3000 bar, temperaturas de 120 a 320 °C e pode ser conduzida tanto em reator tubular quanto autoclave. Em reatores tubulares, uma etapa do processo consiste na injeção de iniciador de reação no reator através de um dispositivo de mistura acoplado ao reator. O correto dimensionamento deste dispositivo é um aspecto de suma importância prática, pois este influencia na segurança da planta, eficiência de processo e qualidade do produto. O dispositivo se localiza entre tubos do reator, com seções transversais inicial e final iguais às do reator, e contém uma baioneta para injeção do iniciador. Esta baioneta pode ou não estar inserida em uma região de menor seção transversal que a do reator. Patentes podem ser encontrados sobre este dispositivo (DAISS *et al.*, 2000; GROOS *et al.*, 2005; BERBEE *et al.*, 2012), porém há apenas uma publicação em artigo científico (VAN VLIET *et al.*, 2007) analisando em CFD (Computational Fluid Dynamics) dispositivos de injeção de iniciador em reator de PEBD. Em vista do pouco estudo sobre este tema, este trabalho teve como objetivo estudar a influência de parâmetros geométricos do primeiro dispositivo de injeção de iniciador do processo de produção de PEBD na mistura e recirculação dos fluidos em um reator tubular através de simulação de escoamento. A recirculação foi definida como a razão entre a vazão no sentido contrário ao fluxo principal e a vazão no fluxo principal. Quando a recirculação é elevada pode gerar pontos quentes no reator, não homogeneidade de reação e menor troca térmica com a camisa do reator. Os parâmetros manipulados foram o diâmetro da seção transversal da injeção de iniciador e o comprimento da baioneta de injeção que penetra no reator. Foram abordados somente os aspectos de mecânica de fluidos, desconsiderando-se reações químicas envolvidas e difusão, visando-se a implementação de um modelo CFD para as geometrias de escoamento de interesse. O ambiente de trabalho foi o software de simulação de escoamento Ansys. Os resultados obtidos indicam que a variável que mais influi na recirculação e na mistura entre eteno e iniciador é o diâmetro da seção transversal de injeção. A diminuição da seção transversal de injeção e/ou aumento do comprimento da baioneta de injeção provocaram uma saída mais homogênea entre iniciador e eteno no comprimento analisado do reator. Além disso, se observou que o fenômeno da recirculação implica em uma mistura mais homogênea.

Lista de Figuras

Figura 2.1: Fluxograma de processo de PEBD tubular. Extraído de (PLADIS <i>et al.</i> , 2006). ...	3
Figura 2.2: Dispositivo de mistura com fluxos contra rotantes. Extraído de (DAISS <i>et al.</i> , 2000).....	8
Figura 2.3: Dispositivo de mistura com elemento helicoidal. Extraído de (GROOS <i>et al.</i> , 2005).....	8
Figura 2.4: Dispositivo de mistura com injeção não central com e ângulos patenteados. Extraído de (BERBEE <i>et al.</i> , 2012).....	9
Figura 2.5: Tipos de baioneta. Extraído de (BERBEE <i>et al.</i> , 2012).	9
Figura 3.1: Desenho representativo do dispositivo de injeção.	14
Figura 4.1: Análise da convergência para intR (a) e intCv (b).....	18
Figura 4.2: Refinamento da malha.	19
Figura 4.3: Erro integral relativo entre malhas de $1,1 \times 10^6$ e 2×10^6 volumes por caso.	19
Figura 4.4: Evolução do índice R no reator após o dispositivo de injeção.	20
Figura 4.5: Perfil de velocidades no reator próximo ao local de injeção.	21
Figura 4.6: Análise do índice Cv no reator após o injetor de iniciador.	22
Figura 4.7: Fração mássica de iniciador em plano axial do reator.	23
Figura 4.8: Fração mássica de iniciador em planos transversais ao escoamento.....	24
Figura 4.9: Relação entre recirculação e mistura.....	25
Figura 4.10: Limite da sensibilidade para Geometria 2.....	26
Figura 4.11: Matriz sensibilidade para Geometria 2.	26

Lista de Tabelas

Tabela 3.1: Parâmetros do modelo de turbulência.....	13
Tabela 3.2: Taxas mássicas dos fluidos.....	13
Tabela 3.3: Propriedades físicas dos fluidos utilizados.	13
Tabela 4.1: Relação entre <i>amax</i> e número de elementos da malha.	18

Lista de Símbolos

a	Comprimento da aresta do elemento da malha
A_i	Área da seção transversal da célula i
A_{tot}	Área da seção transversal
b_n	Vetor da propriedade com refinamento n
C	Constante do modelo de turbulência
C_v	Coeficiente de mistura
d	Diâmetro da constricção
D	Diâmetro do tubo
e_{int}	Erro integral relativo
G_k	Taxa de geração de k
$intCv$	Integral de Cv
$intR$	Integral de R
l_0	Posição em z referente ao início do tubo após o dispositivo de mistura
l_f	Posição em z referente ao fim do tubo após o dispositivo de mistura
L	Comprimento do injetor que penetra no dispositivo de mistura
N	Número de células em uma seção transversal
p	Pressão
R	Coeficiente de recirculação
u_i	Vetor velocidade na direção i
v_i	Velocidade na direção axial da célula i
W	Matriz sensibilidade
x_i	Coordenada espacial na direção i
z	Direção axial do reator

Letras Gregas

δ_{ij}	Delta de Kronecker
ε	Taxa de dissipação de k
k	Energia cinética turbulenta
μ	Viscosidade
ν_t	Viscosidade cinemática turbulenta
ρ	Densidade
σ_i	Número de Prandtl para difusão de i
ϕ	Fração mássica de iniciador

Cinética da reação

I	Iniciador
J_n	Polímero ativo de comprimento de cadeia n
M	Monômero
P_n	Polímero morto de comprimento de cadeia n
X	Iniciador desativado
Z	Radical do iniciador

Lista de Abreviaturas e Siglas

CFD	<i>Computational Fluid Dynamics</i>
CSTR	Continuous Stirred Tank Reactor
DEQUI	Departamento de Engenharia Química
LASIM	Laboratório de Simulação
PEBD	Polietileno de Baixa Densidade
PDF	<i>Probability Density Function</i>
SST	<i>Shear Stress Transport</i>

1 Introdução

O polietileno de baixa densidade (PEBD) é um dos plásticos de maior interesse comercial, sendo aplicado em sacolas, adesivos, revestimentos, filmes e outros tipos de produtos. Seu mercado mundial movimentou US\$ 22,2 bilhões em 2009 (FARMER, 2013), sendo no Brasil unicamente produzido pela Braskem SA.

O PEBD pode ser obtido por diferentes tecnologias, das quais uma delas é a produção em reatores tubulares, formados por tubos individuais conectados em série. Um dos pontos chave deste processo é a injeção de iniciador da reação através de um dispositivo de mistura. Os reatores de produção de PEBD podem conter um ou mais injetores de iniciador. O primeiro destes injetores fica localizado entre os primeiros tubos do reator, onde entra eteno puro a uma temperatura entre 120-150 °C e pressão entre 2000 e 3000 bar (PLADIS *et al.*, 2006), iniciando assim a reação de polimerização.

O dimensionamento do dispositivo de injeção de iniciador é uma etapa de suma importância no contexto do processo de produção de PEBD em reatores tubulares, influenciando na segurança da planta, eficiência de processo e qualidade do produto. Em vista disso, há patentes relacionadas especificamente a este aparato, envolvendo ângulos recomendados, pontas do injetor, fluxos contra rotantes, etc, (DAISS *et al.*, 2000; GROOS *et al.*, 2005; BERBEE *et al.*, 2012).

Paralelamente a isso, ferramentas de Mecânica de Fluidos Computacional (*Computational Fluid Dynamics* - CFD) apresentam grande potencial para o estudo e dimensionamento de equipamentos através de simulação de escoamento, tanto em modo estacionário como transiente. O uso de CFD pode evitar a necessidade de uso de modelos empíricos de dimensionamento. Um entrave desta ferramenta é o gasto computacional alto, realizando-se comumente simulações de dias, semanas ou mais.

A primeira publicação utilizando CFD para PEBD é realizada por TSAI e FOX (1996), a qual esteve centrada na predição do avanço da reação de polimerização e nas características do polímero formado, sem incluir o fenômeno de injeção e mistura na simulação. KOLHAPURE e FOX (1999) e ZHOU *et al.* (2001) propuseram modificações neste modelo, principalmente com relação ao modelo de mistura, e utilizaram seu modelo para analisar diferentes condições operacionais. No entanto, estes autores também não levaram em conta as características do injetor. Assim como os três trabalhos recém citados, VAN VLIET *et al.* (2007) fizeram a modelagem da reação de polimerização, porém incluíram a modelagem do dispositivo de injeção no processo de produção de PEBD, analisando o desempenho na evolução da reação, características do polímero e turbulência para dois tipos de geometria.

Os trabalhos anteriores avaliaram em seus modelos a distribuição de temperatura no reator, conversão do eteno, polidispersão do polímero, massa molecular do polímero e turbulência no reator. Um parâmetro não analisado anteriormente é a recirculação. Este pode ser entendido como a razão entre a vazão no sentido contrário ao fluxo principal pela vazão no fluxo principal. A importância deste parâmetro se deve ao fato de regiões de maior recirculação poderem gerar pontos quentes no reator, não homogeneidade de reação e menor troca térmica com a camisa do reator.

O presente trabalho constitui a primeira etapa de um estudo mais detalhado da influência dos parâmetros geométricos do dispositivo de injeção de iniciador do processo

de produção de PEBD em reator tubular tanto na mistura como na recirculação dos fluidos no reator. Nesta etapa, será apresentado um estudo baseado em um modelo computacional simplificado, baseado somente nos aspectos de mecânica de fluidos, sem considerar as reações químicas envolvidas no processo. Os parâmetros manipulados serão o diâmetro da seção transversal da injeção, d , e o comprimento do bico de injeção, que penetra no reator, L . O ambiente de trabalho será o Ansys, onde serão criadas as geometrias, malhas computacionais, simulação em CFD e análise dos resultados.

2 Conceitos Fundamentais e Revisão Bibliográfica

2.1 Processo de produção de PEBD

Existem dois processos usados na produção de PEBD, reatores tubular e autoclave. O PEBD foi inventado na década de 1930 pela *Imperial Chemical Industries*. Esta desenvolveu um processo CSTR que operava a altas pressões, de 1100 a 1750 atm (SEYMOUR, 1987). Atualmente há diversas variações deste processo desenvolvidos por companhias como Dupont, Dow, USI, Sumitomo, ExxonMobil, Equistar e EniChem (MALPASS, 2010). O outro processo, foco deste trabalho e que será apresentado com mais detalhes, é o que utiliza um reator tubular. Este último foi proposto primeiramente pela Basf, sendo hoje em dia licenciado pela Basell, DSM, EniChem e Exxonmobil (MALPASS, 2010). Este processo é utilizado para a produção de *grades* para filmes e cabos, enquanto o processo em autoclave é preferido para a produção de *grades* para aplicações do tipo *coating* por extrusão (OLABISI e ADEWALE, 1997).

2.2 PEBD tubular

O processo de produção de PEBD em reator tubular pode ser dividido em quatro etapas: compressão, polimerização, separação e extrusão. Um fluxograma do processo é apresentado na Figura 2.1.

O processo inicia com a compressão do eteno em compressores do tipo deslocamento positivo, comumente separados em três estágios. Na Figura 2.1, o compressor primário inclui os primeiros dois estágios e o compressor secundário o último estágio. Este sistema é posicionado em série com entradas de eteno interestágios. O primeiro estágio eleva a pressão de aproximadamente 1.5 bar até 15-20 bar; o segundo estágio até 150-300 bar; e o terceiro estágio até 2000-3000 bar (PLADIS *et al.*, 2006).

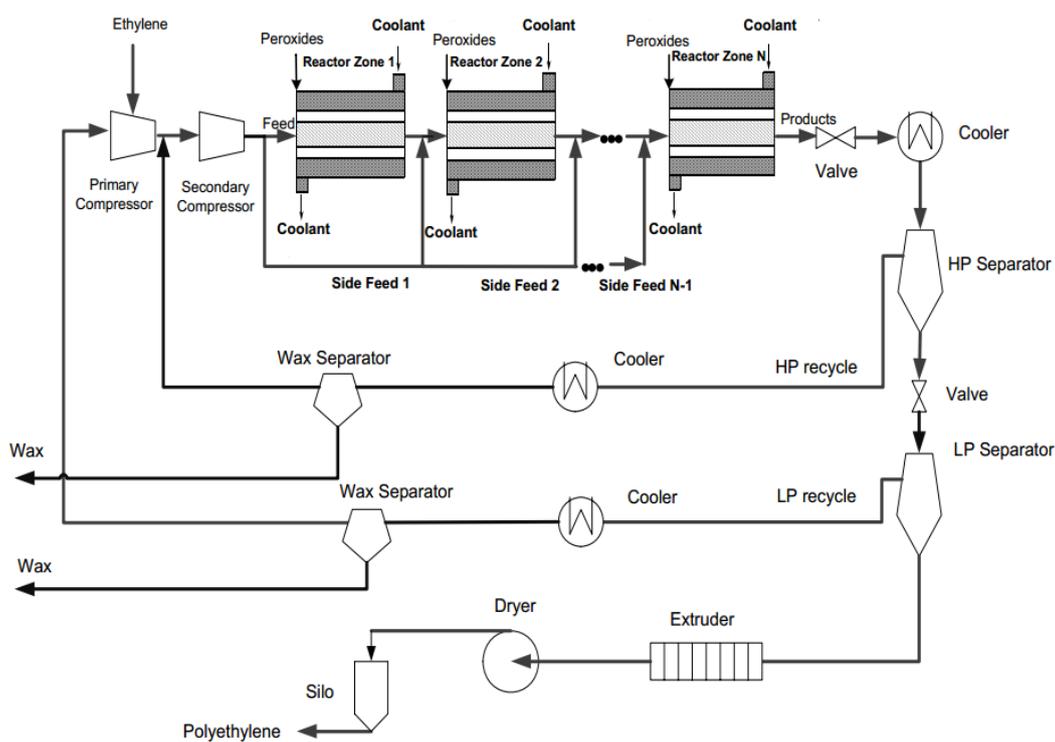


Figura 2.1: Fluxograma de processo de PEBD tubular. Extraído de (PLADIS *et al.*, 2006).

O ajuste da pressão do reator, entre 2000-3000 bar, é feito por meio de válvulas de controle de pressão, as quais também têm a função de produzir pequenas pulsações de pressão do reator para aumentar a velocidade dos reagentes no tubo e diminuir a tendência de depósito de polímero nas paredes do reator. Adicionalmente, altas velocidades de gás aumentam o coeficiente de transferência de calor.

Iniciadores a base de oxigênio são destinados somente a algumas aplicações de alta pureza e iniciadores a base de peróxidos orgânicos são majoritariamente utilizados. O reator tubular pode possuir inúmeras zonas onde eteno não reagido e iniciador sendo adicionados. A adição de eteno fresco resfria os reagentes e agita a mistura, então a distribuição do peso molecular pode variar. O iniciador injetado em mais de um ponto leva a vários picos de temperatura no reator.

A reação de polimerização do eteno é exotérmica e do tipo cadeia, e será discutida com mais detalhes na Seção 2.3. A temperatura do reator permanece num intervalo de 120 a 320 °C (PLADIS *et al.*, 2006), sendo controlada pela refrigeração via encamisamento do reator.

Nas condições de processo, o eteno exibe o efeito de Joule-Thompson que eleva a temperatura assim que a pressão é reduzida ao passar pela válvula de controle de pressão no final do reator. Uma vez que o eteno se decompõe a uma temperatura de cerca de 350 °C, (BRETHERICK, 1990) há limitação da temperatura da mistura de eteno e polímero. Desta forma, é necessário um sistema de resfriamento após o fim do reator, onde a pressão é reduzida antes da mistura ser conduzida para o separador de alta pressão.

A separação do polímero do eteno é feita em dois estágios, o separador de alta pressão, 150-300 bar, e o de baixa pressão, 1,5 bar (PLADIS *et al.*, 2006). O eteno separado nos dois estágios, depois de resfriado e da separação da cera, é enviado para o sistema de compressão. Da base do separador de alta pressão, o polímero na forma fundida é enviado para a extrusão, onde há a peletização.

2.3 Polimerização

O PEBD é manufaturado através de polimerização do tipo cadeia, também conhecido por via radical livre. Seu mecanismo de reação pode ser explicado separando-se em quatro grandes grupos de reação: iniciação, propagação, terminação e transferência de cadeia. Existem vários modelos para descrição das reações de polimerização do PEBD, aqui serão apresentadas as utilizadas por TSAI e FOX (1996).

Iniciação:



Propagação:



Terminação:



Transferência de cadeia para monômero:

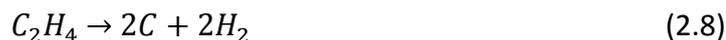


Na Equação (2.1), o iniciador, I , se decompõe para adquirir a forma de radical, Z . O produto inerte X , significa a desativação espontânea do iniciador, Equação (2.2). O iniciador na forma de radical reage com o monômero, M , Equação (2.3), para produzir polímero em crescimento com uma unidade repetitiva, J_1 . A propagação da cadeia ocorre pela adição de monômeros ao polímero de comprimento n , J_n , Equação (2.4). Na terminação, cadeias de polímero morto de comprimento n , P_n , são criadas por desproporcionamento, Equação (2.5). A transferência de cadeia para monômero, Equação (2.6), ocorre por meio da reação de polímero vivo com monômero para a formação de um polímero vivo de uma unidade repetitiva e um polímero morto.

2.4 Decomposição do eteno

Um grave incidente no processo de produção de PEBD é a ocorrência de decomposições do eteno. Entre as causas deste evento estão a presença de impurezas e pontos quentes no reator. Os pontos quentes ocorrem devido à baixa troca térmica entre o fluido de processo e a camisa devido a *fouling*, recirculações, mistura ineficaz entre iniciador e eteno, dosagem excessiva de iniciador, entre outros (ZHANG *et al.*, 1996).

Por ser fortemente exotérmica, $-126,4$ J/mol, a decomposição do eteno pode facilmente ocorrer em cadeia uma vez iniciada. A reação possui cinética complexa, mas suas etapas principais estão expressas nas Equações (2.7) e (2.8), (KOLHAPURE *et al.*, 2005).



Como se percebe pela Equação (2.8), a quantidade de gases no reator aumenta devido a formação de hidrogênio durante a decomposição do eteno, o que aumenta a pressão no reator. Estas reações são rápidas e a duração entre seu início e a decomposição de todo o eteno presente pode acontecer em torno de 3 s. Não obstante, o efeito ainda é intensificado pelo aumento da temperatura. Desta forma, a presença de dispositivos de alívio de pressão que atuem de forma rápida são indispensáveis para evitar danos ao equipamento e até catástrofes em plantas de PEBD tubular (SHANNON, 2008).

2.5 Modelos de turbulência

O escoamento no interior do reator tubular de produção de PEBD ocorre em regime turbulento. Portanto, a sua modelagem numérica requer o uso de um modelo de turbulência para a descrição completa do escoamento. Em vista disso, esta seção apresenta uma breve revisão a respeito dos modelos de turbulência, visando apresentar a terminologia que será utilizada e fornecer informações que permitam entender os critérios utilizados na seleção do modelo de turbulência.

Os modelos de turbulência são classificados de acordo com a equação governante, isto é, Navier-Stokes ou “Large Edge Simulations”. Dentro destas categorias mais amplas, há modelos com equações de transporte adicionais, as quais precisam ser resolvidas para que o modelo seja computado. Equações do tipo “Large Edge Simulations” são inerentemente atribuídas a estado não estacionário e não serão abordadas neste trabalho.

Os mais simples modelos de turbulência, e menos custosos computacionalmente, são os algébricos. Primeiramente propostos por VAN DRIEST (1956), estes são chamados de zero-equações, porque não adicionam equações de transporte para serem resolvidas a fim de prever a turbulência. Esses modelos não são genéricos e possuem aplicação limitada.

Um nível acima estão os modelos de turbulência do grupo “uma-equação”. Estes modelos adicionam somente uma equação de transporte para descrever a turbulência viscosa. O mais conhecido desta é o proposto por SPALART e ALLMARAS (1992), o qual resolve uma equação de transporte para a viscosidade turbulenta (*eddy-viscosity*) longe das paredes.

Os modelos de turbulência de “duas-equações” adicionam duas equações governantes extras para descrever a turbulência. O modelo $k - \varepsilon$ é o mais comum deste grupo, considerando duas variáveis transportadas, a energia cinética turbulenta, k , e a dissipação da turbulência, ε . Já o modelo $k - \omega$ apresenta uma relação de quociente entre as variáveis transportadas do modelo $k - \varepsilon$, a dissipação específica, ω , e a energia cinética turbulenta como variáveis transportadas. O modelo $k - \varepsilon$ apresenta resultados satisfatórios longe de paredes e o $k - \omega$ perto de paredes.

Com a combinação destes dois últimos modelos, $k - \varepsilon$ e $k - \omega$, obtém-se o modelo do tipo o SST (Shear Stress Transport), ainda com 2 equações, proposto por MENTER (1994). Este modelo trabalha sobre duas equações de transporte, sendo uma na parede, baseada na relação $k - \omega$, e outra para o fluxo longe das paredes baseada em uma relação $k - \varepsilon$.

Há modelos mais complexos baseados na equação de Navier-Stokes adicionando três ou mais equações governantes, como “Reynolds Stress Models”, “Laminar Turbulent transition Models”, entre outros, que devido à sua complexidade e demanda computacional também não serão abordados neste trabalho.

2.6 Simulação de reatores tubulares de PEBD em CFD

Desde o início da produção do PEBD em escala industrial, surge a necessidade de modelos para representá-la totalmente ou parcialmente em CFD, a fim de se melhorar ou otimizar o processo. Os primeiros modelos utilizando softwares de escoamento de fluidos nesta área são empregados na década de 90 com TSAI e FOX (1996), os quais realizam a simulação de um reator tubular de PEBD 3D e 2D em CFD. O modelo de turbulência utilizado é o $k - \varepsilon$ e se faz uso de Probability Density Function (PDF) para avaliar as flutuações das concentrações. Três formas de injeção do iniciador na corrente de eteno são simuladas: uniforme, no centro do tubo e em anel, desconsiderando a geometria do injetor. No artigo é afirmado: “a geometria do injetor é normalmente muito complicada e normalmente envolve pequenos jatos em escalas de comprimento que são muito menores que a escala do fluxo turbulento no tubo. Uma simulação detalhada do injetor é, dessa forma, impraticável (se não impossível)”. Seus resultados mostram que pontos quentes de temperatura no reator podem possuir temperatura 50 °C acima da normalidade. A injeção na forma de anel apresenta resultados comparáveis à injeção homogênea, com significativa

menor ocorrência de pontos quentes e maior conversão do monômero que a injeção central.

Em continuidade aos trabalhos anteriores, KOLHAPURE e FOX (1999) realizam uma análise da micromistura em diversas condições operacionais em seu modelo 3D de reator tubular de PEBD em CFD. Seguem utilizando o modelo $k - \epsilon$ para descrever a turbulência no reator e consideram o modelo de mistura generalizado (GMM). Em seu estudo concluem que a micromistura insuficiente também ocasiona pontos quentes no reator que levam a instabilidade da reação. Os resultados obtidos apresentam concordância com os propostos por TSAI e FOX (1996). Comparado com o modelo de PDF, o modelo de mistura multiambiente em CFD oferece uma maior eficiência na descrição do fluxo turbulento de reação no reator de PEBD.

A fim de se obter um modelo simplificado, ZHOU *et al.* (2001) simulam um reator de PEBD em 2D em CFD, estudando a influência da concentração do iniciador na primeira injeção e da temperatura de entrada nas propriedades e conversão do polímero. A turbulência é equacionada com o modelo $k - \epsilon$, a entrada do iniciador é considerada homogênea no fluxo de eteno e a micromistura é desconsiderada. Apesar da simplicidade do modelo, os resultados se mostram de acordo com as simulações publicadas anteriormente.

O primeiro trabalho publicado, e único até a presente data, que propõe um estudo específico do fluxo turbulento de reação nas proximidades do injetor de iniciador em um reator tubular de PEBD é o proposto por VAN VLIET *et al.* (2007). No artigo, há o estudo de dois formatos de injetor: um convencional, injetor na forma de cilindro se projetando no reator com injeção perpendicular ao fluxo e outro adicionando uma espiral na parede para aumentar a macromistura. O modelo de “Large Edge Simulation” é utilizado para caracterizar a turbulência, acoplado a “Filtered Density Function” para descrever a mistura. Os resultados encontrados são maiores temperaturas na região atrás do bloqueio do injetor, onde há menor mistura iniciador-eteno, sendo que a geometria não convencional diminui este efeito.

2.7 Revisão de Patentes

A revisão de patentes tem como objetivo evidenciar o estado da arte no que se refere a dispositivos de mistura de um iniciador com um fluido de processo em reator tubular. Todas as patentes que serão citadas tratam de dispositivos de mistura genéricos, porém que em seu corpo citam sua aplicação no processo de produção de PEBD. Quatro patentes foram encontradas sobre este assunto e serão brevemente apresentadas.

DAISS *et al.* (2000) apresentam um dispositivo de mistura onde há uma região de formação de dois fluxos de gás contra rotantes que se misturam a montante da injeção do fluido secundário. A região em que os dois fluidos entram em contato novamente carrega consigo uma significativa turbulência aumentando a mistura. O dispositivo ainda inclui uma constrição e expansão, Figura 2.2.

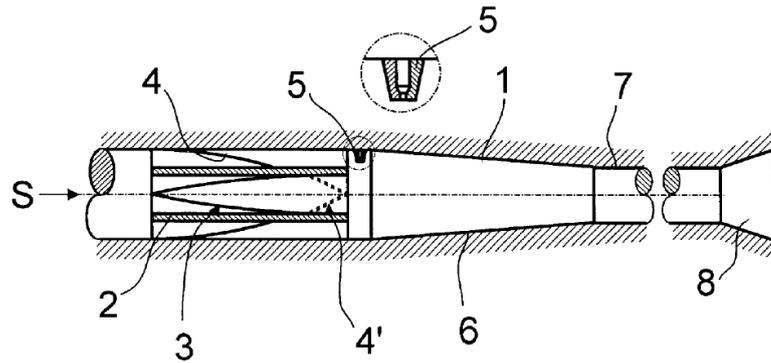


Figura 2.2: Dispositivo de mistura com fluxos contra rotantes. Extraído de (DAISS *et al.*, 2000).

GROOS *et al.* (2005) inventam um dispositivo de mistura que adiciona um elemento em forma de espiral a montante da injeção de peróxido, Figura 2.3. O sistema em hélice gera uma turbulência a montante da injeção do fluido secundário que irá assim homogeneizar a mistura.

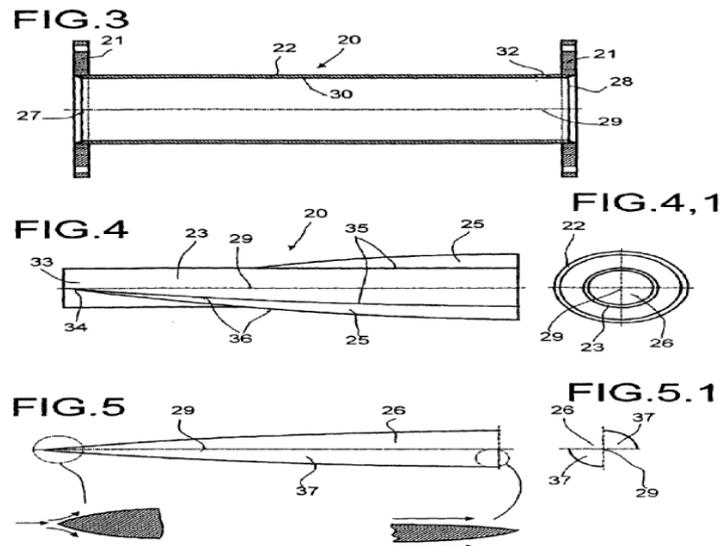


Figura 2.3: Dispositivo de mistura com elemento helicoidal. Extraído de (GROOS *et al.*, 2005).

BERBEE *et al.* (2012) depositam uma patente de um dispositivo de injeção de peróxido onde a injeção, por meio de uma baioneta, é localizada a montante da constricção no tubo. Além disto, BERBEE propõe uma relação entre os ângulos das porções de constricção e expansão do dispositivo, Figura 2.4.

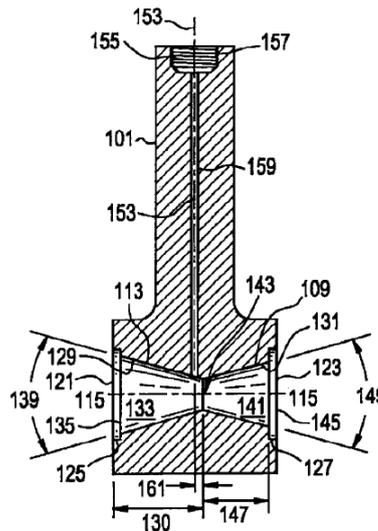


Figura 2.4: Dispositivo de mistura com injeção não central com e ângulos patenteados. Extraído de (BERBEE *et al.*, 2012).

BERBEE *et al* também abordam diferentes tipos de ponta para o bico de injeção do iniciador. Segundo o autor, a injeção do fluido secundário direcionado ao fluxo do fluido principal é um fator que contribui para a mistura dos componentes, Figura 2.5.

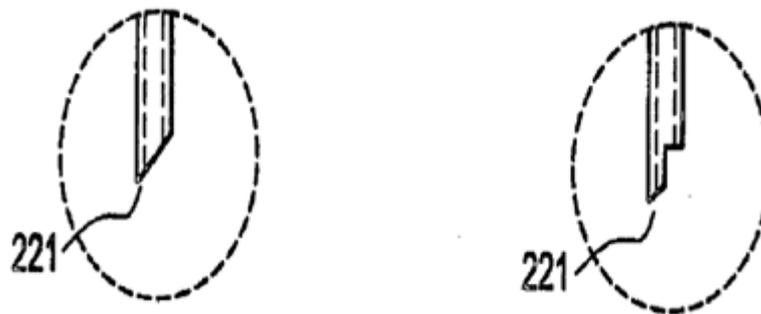


Figura 2.5: Tipos de baioneta. Extraído de (BERBEE *et al.*, 2012).

Cabe salientar que não foram encontrados na literatura estudos ou informações comparando os diferentes dispositivos de mistura apresentados nesta seção. Desta forma, se evidencia a importância do desenvolvimento de modelos CFD que auxiliem na escolha, melhoria e/ou otimização deste tipo de dispositivo.

2.8 Malhas computacionais

A malha computacional define o tamanho e a forma dos volumes nos quais as equações fenomenológicas serão computadas no sistema onde ocorre o escoamento. Desta forma, quanto mais refinada a malha, mais precisa será a solução e maior será o esforço computacional. Existem dois tipos principais de malhas: tetraédrica e hexaédrica. Além disso, há malhas com células em outros formatos como prismas, piramidais e a combinação entre diversas geometrias.

A malha tetraédrica reproduz de forma mais precisa corpos mais complexos do que a malha hexaédrica. Em contrapartida, malhas tetraédricas são mais suscetíveis a obter elementos com tamanhos discrepantes, grandes ângulos entre faces e alto grau de vértices, BISWAS e STRAWN (1998).

Malhas hexaédricas não possuem problemas de qualidade de seus elementos. Além disso, promovem uma solução mais precisa para o mesmo número de arestas que a malha tetraédrica. Todavia, para elementos mais complexos a malha hexaédrica pode apresentar vértices não conjugados, BISWAS e STRAWN (1998).

A fim de criar malhas eficientes, os modelos de criação de malhas normalmente trabalham com “hexaédrico-dominante” ou “tetraédrico-dominante”, o qual inclui outras formas geométricas para compor a malha. A estratégia utilizada para criação da malha também pode residir em dividir o sistema em subcorpos e os atribuir a malha mais adequada com o devido refinamento.

3 Materiais e Métodos

Neste capítulo é apresentada a metodologia empregada neste trabalho. Serão abordadas: as equações governantes do sistema, as ferramentas computacionais de simulação utilizadas para resolução do problema, descrição dos casos testados, geometrias e malhas utilizadas, os métodos numéricos para resolução do sistema, índices de recirculação e mistura, condições de contorno das equações, valores dos parâmetros do modelo de turbulência, bem como as propriedades dos fluidos.

3.1 Equações governantes

Conforme discutido previamente, o problema físico em estudo no presente trabalho consiste na etapa de injeção de iniciador no processo de produção de PEBD em reator tubular. A descrição completa matemática deste problema inclui equações de conservação de massa, quantidade de movimento, turbulência e transporte de escalar, além da modelagem cinética para acompanhamento do consumo de monômero e das características do polímero formado.

No entanto, este trabalho constitui a primeira etapa de um projeto maior no qual se pretende fazer a modelagem completa do sistema. Nesta etapa inicial, serão abordados somente os aspectos de mecânica de fluidos, visando-se a implementação de um modelo CFD para as geometrias de escoamento de interesse. A intenção é chegar a uma descrição adequada dos padrões de escoamento envolvidos, que sirva de base, em etapas futuras, para a complementação do modelo, pela adição dos seguintes fenômenos: reação de polimerização, efeitos térmicos e transporte por difusão das espécies químicas presentes.

Assim, neste trabalho, o escoamento é considerado incompressível, isotérmico, sem difusão mássica, não há reação química, viscosidade constante, estacionário e sem influência do campo gravitacional. Estas hipóteses foram criadas a fim de se simplificar o problema e diminuir o custo computacional das simulações. A partir destas premissas, as equações governantes serão apresentadas a seguir.

O balanço de massa para fluidos incompressíveis pode ser descrito pela seguinte equação:

$$\frac{\partial u_i}{\partial x_i} = 0 \quad (3.1)$$

onde u_i é o vetor velocidade na direção i .

De acordo com as considerações efetuadas, a equação da conservação da quantidade de movimento assume a forma:

$$\rho u_j \frac{\partial u_i}{\partial x_j} = -\frac{\partial p}{\partial x_i} + \mu \left(\frac{\partial^2 u_i}{\partial x_j^2} \right) \quad (3.2)$$

Para o cálculo das frações mássicas dos componentes, utiliza-se a equação de transporte de escalar:

$$u_j \frac{\partial \phi}{\partial x_j} = 0 \quad (3.3)$$

onde ϕ é a fração mássica de iniciador.

As equações de conservação para o escoamento turbulento podem ser obtidas a partir das equações governantes usando a média de Reynolds. Este procedimento decompõe um valor em uma média e uma flutuação:

$$\Phi = \bar{\Phi} + \Phi' \quad (3.4)$$

$$u = \bar{u} + u' \quad (3.5)$$

Substituindo as Equações (3.4) e (3.5) respectivamente nas Equações genéricas de conservação (3.4) e (3.5), obtêm-se:

$$\rho \bar{u}_j \frac{\partial \bar{u}_i}{\partial x_j} = -\frac{\partial p}{\partial x_i} + \mu \left(\frac{\partial^2 \bar{u}_i}{\partial x_j^2} \right) - \frac{\partial}{\partial x_j} \overline{u'_i u'_j} \quad (3.6)$$

$$\bar{u}_j \frac{\partial \bar{\Phi}}{\partial x_j} = 0 \quad (3.7)$$

O modelo de turbulência $k - \varepsilon$ é um *eddy-viscosity* que relaciona o tensor de Reynolds com o gradiente da velocidade média através da hipótese de Boussinesq:

$$\overline{u'_i u'_j} = \frac{2}{3} k \delta_{ij} - \nu_t \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \quad (3.8)$$

onde $k = \frac{1}{2} \overline{u'_i u'_i}$ é a energia cinética turbulenta, ε a taxa de dissipação de k e ν_t a viscosidade cinemática turbulenta, definida como:

$$\nu_t = \frac{C_\mu k^2}{\varepsilon} \quad (3.9)$$

onde C_μ é uma constante.

As equações de transporte para k e ε são escritas como:

$$\bar{u}_i \frac{\partial k}{\partial x_i} = -\frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{\nu_t}{\sigma_k} \frac{\partial k}{\partial x_i} \right) + G_k - \varepsilon \quad (3.10)$$

$$\bar{u}_i \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_i} = -\frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{\nu_t}{\sigma_\varepsilon} \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_i} \right) + C_1 G_k - \frac{C_2 \varepsilon^2}{k} \quad (3.11)$$

onde C_1 e C_2 são constantes empíricas, σ_k e σ_ε são os números de Prandtl para a difusão turbulenta de k e ε , e G_k é a taxa de geração de k :

$$G_k = \nu_t \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \quad (3.12)$$

3.2 Parâmetros do modelo de turbulência

Neste trabalho foram utilizados para as constantes empíricas do modelo de turbulência $k - \varepsilon$ os valores propostos por LAUNDER e SPALDING (1974) para escoamento em tubos. Estes valores foram utilizados por TSAI e FOX (1996) para simulação de reator tubular de PEBD e são apresentados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Parâmetros do modelo de turbulência.

Parâmetro	Valor
C_1	1,44
C_2	1,92
C_μ	0,09
σ_k	1,0
σ_ε	1,3

3.3 Propriedades físicas dos fluidos e condições de contorno

O presente trabalho envolve uma simulação de escoamento contendo dois fluidos, eteno e iniciador. Para modelagem do problema será necessário conhecimento das propriedades físicas dos fluidos envolvidos e das variáveis de processo. Além disso, é necessário definir as condições de contorno e as propriedades da mistura eteno-iniciador.

As variáveis de processo, escolhidas a partir de dados utilizados por TSAI e FOX (1996), KOLHAPURE e FOX (1999), ZHOU *et al.* (2001) e VAN VLIET *et al.* (2007), são: pressão, temperatura e taxas mássicas dos fluidos. A pressão e temperatura de operação serão, respectivamente, 2500 bar e 200 °C. As taxas mássicas de eteno e iniciador estão expressas na Tabela 3.2.

Tabela 3.2: Taxas mássicas dos fluidos.

Fluido	Taxa mássica (kg/h)
Eteno	40000
Iniciador	30,00

As propriedades físicas do eteno foram obtidas em JAHANGIRI *et al.* (1986) e as do iniciador fornecidas pela empresa Braskem S.A. Para elementos da malha computacional em que há mistura dos dois fluidos, as propriedades físicas serão calculadas a partir de ponderação mássica. A viscosidade e a densidade do eteno e do iniciador estão representadas na Tabela 3.3.

Tabela 3.3: Propriedades físicas dos fluidos utilizados.

Parâmetro	Eteno	Iniciador
Densidade (kg/m ³)	540,56	742,15
Viscosidade (cP)	0,118	1,76

Como condição de contorno nas entradas, serão utilizadas as taxas mássicas de eteno no início do reator e de iniciador no canal de injeção. A condição de contorno de saída será a pressão de operação de processo.

3.4 Ferramentas computacionais e esquemas numéricos

A base deste trabalho será a utilização do software Ansys 13.0 como ambiente de simulação. Este software está disponível em licença não comercial no Laboratório de Simulação (LASIM) do DEQUI. O software Ansys inclui o Ansys Design Modeler, onde serão

criadas as geometrias, Ansys Meshing, onde será criada a malha computacional, Ansys Fluent, onde serão realizadas as simulações e Ansys Post Results, local da análise dos resultados.

O Ansys Fluent discretiza as equações governantes, descritas na seção anterior, através do método de volumes finitos. Para a discretização espacial foram utilizados os seguintes métodos: *Least Square Cell Based*, para os gradientes, *PRESTO!*, para a pressão e *First Order Upwind*, para momento, energia cinética turbulenta e taxa de dissipação da energia cinética turbulenta. O acoplamento do par velocidade e pressão será realizado pelo método SIMPLE e a malha computacional criada possuirá volumes tetraédricos.

3.5 Geometria do dispositivo de mistura

A geometria do dispositivo de mistura de dois fluidos compreende uma porta de entrada para receber o fluido de processo, uma porta de saída e um injetor para receber o fluido secundário. Este dispositivo pode consistir em: i) uma região de escoamento convergente-divergente que contém, sequencialmente, uma constrição, uma garganta de diâmetro constante, onde está localizado o injetor, e uma expansão; ii) uma região de escoamento sem variação da seção transversal desde a porta de entrada até a porta de saída com um injetor posicionado entre as portas de entrada e saída.

Os tubos conectados a montante e a jusante do dispositivo possuem diâmetro D , coincidindo com a seção transversal inicial e final do dispositivo de mistura. A garganta do dispositivo de mistura possui diâmetro d e o comprimento do injetor que entra na garganta é L . Todas geometrias foram criadas a partir do pacote Ansys Design Modeler e o desenho representativo deste conjunto está representado na Figura 3.1.

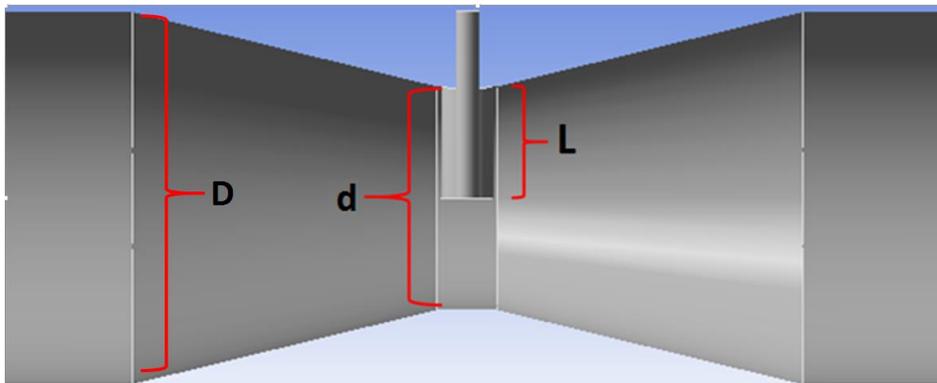


Figura 3.1: Desenho representativo do dispositivo de injeção.

3.6 Casos analisados

Ao todo, serão analisadas nove geometrias para estudar a eficiência do dispositivo de injeção de iniciador no processo de produção de PEBD. Estas foram escolhidas a fim de realizar um estudo detalhado da influência do diâmetro da garganta, d , e do comprimento interno do injetor, L , na recirculação no tubo e na mistura entre os componentes. Na Tabela 3.4 estão as geometrias escolhidas, sendo que d está expresso em função de D e L em função de d .

Tabela 3.4: Geometrias estudadas no injetor.

Geometria	d (D)	L (d)
1	0,5	0
2	0,5	0,25
3	0,5	0,5
4	0,75	0
5	0,75	0,25
6	0,75	0,5
7	1	0
8	1	0,25
9	1	0,5

Para todas as geometrias do estudo será considerado o tubo a montante do dispositivo de injeção de comprimento igual a $10 D$ e a jusante de $30 D$. Estes valores foram escolhidos a fim de se obter um escoamento completamente desenvolvido na entrada do dispositivo de injeção e uma análise adequada da recirculação e mistura, respeitando os limites computacionais.

3.7 Variáveis de saída analisadas

As variáveis de saída analisadas no estudo serão a recirculação, relacionada com a formação de vórtices e contra fluxos no escoamento, e a mistura entre eteno e iniciador. A recirculação será avaliada através do perfil de velocidades e dos índices de recirculação. A mistura será avaliada através do perfil de concentrações de iniciador ao longo do reator e do índice de mistura por plano e integral.

3.7.1 Índices de mistura

Serão utilizados dois índices de mistura, sendo um para representar a mistura em uma seção transversal do fluxo principal, C_v , e um para representar a mistura na geometria inteira $intC_v$. Desta forma, será possível comparar a progressão da propagação do iniciador no eteno ao longo do reator com C_v e também a qualidade da mistura entre geometrias com um único valor, $intC_v$.

O critério utilizado para se quantificar o índice de mistura C_v foi baseado naquele adotado por OLUJIC *et al.* (2004) para analisar a distribuição das velocidades. O índice C_v é calculado para planos transversais ao escoamento, sendo definido como:

$$C_v = \left[\frac{1}{A_t} \sum_{i=1}^N A_i \left(\frac{x_i - \bar{x}}{\bar{x}} \right)^2 \right]^2 \quad (3.13)$$

onde:

$$\bar{x} = \frac{1}{A_t} \sum_{i=1}^N A_i x_i \quad (3.14)$$

onde A_t é a área da seção transversal total do escoamento, A_i é a área da seção transversal da célula i da malha, x_i a fração mássica de iniciador na célula i , \bar{x} a fração mássica média de iniciador no plano e N o número total de células na seção transversal.

Assim, destaca-se que os casos em que os valores de Cv estão próximos de zero apresentam maior uniformidade da fração mássica em uma determinada seção transversal do reator e quando Cv tende a infinito significa uma mistura não homogênea no plano.

Com o mesmo propósito de avaliar a mistura, porém de uma forma global para uma determinada geometria, $intCv$ é definido como a integral de Cv ao longo de todo o tubo após o dispositivo de injeção de iniciador:

$$intCv = \int_{l_0}^{l_f} Cv dz \quad (3.15)$$

onde l_0 e l_f são, respectivamente, a posição no eixo axial, z , referentes ao início e fim do tubo após o dispositivo de mistura.

3.7.2 Índices de recirculação

Os índices de recirculação seguem o mesmo princípio dos índices de mistura, objetivando-se obter um valor representativo global da recirculação, $intR$, e um para as seções transversais ao fluxo principal de escoamento, R . O índice de recirculação R , que pode ser entendido como a razão entre a vazão no sentido contrário ao fluxo principal e a vazão resultante no fluxo principal, é definido conforme a equação:

$$R = \frac{\sum_{i=1}^N \left(\frac{v_i - 1}{|v_i| - 2} \right) A_i |v_i|}{\sum_{i=1}^N A_i v_i} \quad (3.16)$$

onde v_i é a velocidade de escoamento na direção axial ao reator em um elemento de uma seção transversal ao escoamento, obtendo valores positivos quando no sentido do fluxo principal e negativos quando o opõe. Assim, quanto mais próximo de zero está R , menor o efeito da recirculação.

$intR$ é definido como:

$$intR = \int_{l_0}^{l_f} R dz \quad (3.17)$$

3.8 Convergência da malha

A análise da convergência da malha computacional é necessária para avaliar se o refinamento utilizado converge à solução do problema. Esta análise será feita de maneira extensiva para uma das geometrias estudadas, enquanto para as demais geometrias será feito somente um teste de verificação baseado no uso de duas malhas.

A etapa de estudo extensivo será realizada para a Geometria 3, Tabela 3.5, e consistirá em definir qual o refinamento mínimo necessário da malha para se obter na simulação uma solução independente do nível de refinamento da malha. Nesta geometria serão avaliados $intCv$ e $intR$ para diversos refinamentos até que tendam a valores constantes.

Posteriormente, para se avaliar a convergência da malha para as demais geometrias, será feita com base em valores de R e Cv em planos transversais ao escoamento principal no reator e espaçados por $1,5 D$, obtidos com duas malhas distintas. A forma de análise

comparativa entre refinamentos da malha será o desvio integral relativo no reator após o dispositivo de injeção, como mostrado na equação:

$$e_{int} = \frac{\int_{l_0}^{l_f} |b_n - b_i| dz}{\int_{l_0}^{l_f} b_n dz} \quad (3.18)$$

onde b é a propriedade considerada, R ou Cv , sendo que o subíndice n indica o maior refinamento e i um refinamento secundário. O método de integração será o trapezoidal.

3.9 Análise de sensibilidade

A análise de sensibilidade procura determinar a influência que variáveis manipuladas do modelo exercem sobre as variáveis de saída de interesse. Neste trabalho, a análise de sensibilidade será feita usando $intCv$ e $intR$ como variáveis de saída e L e d como as variáveis manipuladas. Assim, considerando regime estacionário e sem variação das propriedades de estado, se buscará a matriz de sensibilidade, W , composta por:

$$W = \begin{bmatrix} \frac{\partial intCv}{\partial d} & \frac{\partial intCv}{\partial L} \\ \frac{\partial intR}{\partial d} & \frac{\partial intR}{\partial L} \end{bmatrix} \quad (3.19)$$

As derivadas envolvidas na Equação 3.19 serão analisadas numericamente, após efetuar testes preliminares para avaliar o limite computacional de variação das variáveis manipuladas que pode ser utilizado na derivação numérica. Isso significa a menor variação da variável manipulada que não provoca a divergência de uma tendência de sensibilidade devido a precisão dos resultados obtidos pelo software.

4 Resultados e Discussão

4.1 Convergência da malha

Para verificar a convergência da malha na primeira etapa, cinco refinamentos diferentes de malha foram testados, utilizando o comprimento máximo, a_{max} , e mínimo, a_{min} , permitido da aresta de cada elemento. A Geometria 3 ($d = 0,50D$ e $L = 0,50d$) foi escolhida para esta análise com a_{min} fixado a 1×10^{-4} m, variando a_{max} . A relação a_{max} e o número de elementos da malha está expressa na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Relação entre a_{max} e número de elementos da malha.

a_{max} (m)	n° de volumes
$5,50 \times 10^{-3}$	$3,50 \times 10^5$
$4,00 \times 10^{-3}$	$7,00 \times 10^5$
$3,50 \times 10^{-3}$	$1,10 \times 10^6$
$3,00 \times 10^{-3}$	$1,60 \times 10^6$
$2,80 \times 10^{-3}$	$2,00 \times 10^6$

A avaliação da convergência da malha, através de $intR$ e $intCv$ por número de volumes da malha, está expressa na Figura 4.1. Observa-se que a solução já pode ser considerada independente da malha a partir de $1,1 \times 10^6$ elementos.

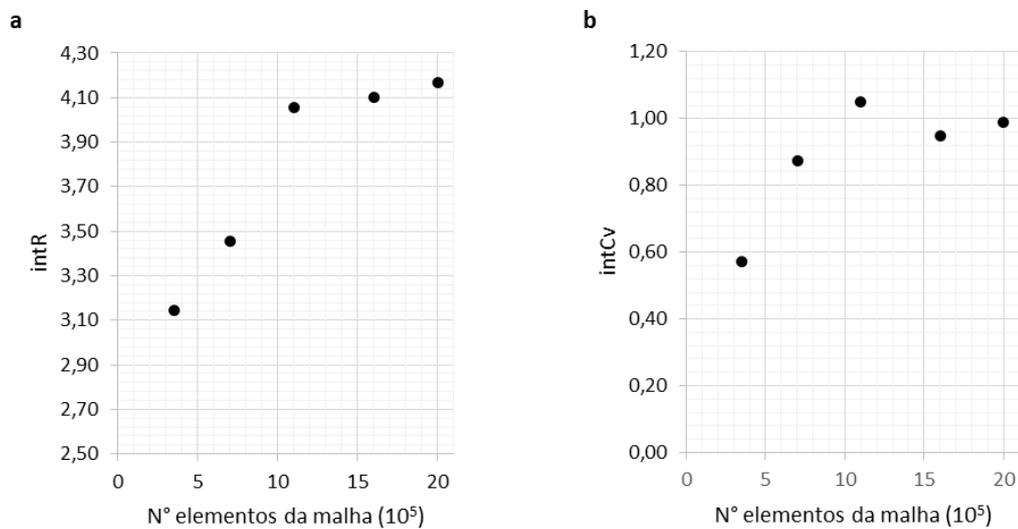


Figura 4.1: Análise da convergência para intR (a) e intCv (b).

Na segunda etapa, dois refinamentos diferentes de malha foram testados, utilizando o mesmo esquema da etapa anterior com relação ao comprimento da aresta de cada elemento para se determinar e_{int} . Os valores de a_{max} utilizados foram iguais a $3,5 \times 10^{-3}$ m e $2,8 \times 10^{-3}$ m que formaram respectivamente malhas na ordem de $1,1 \times 10^6$ e $2,0 \times 10^6$ volumes. A Figura 4.2 ilustra as malhas computacionais utilizadas para a Geometria 3 na segunda etapa de análise da convergência da malha.

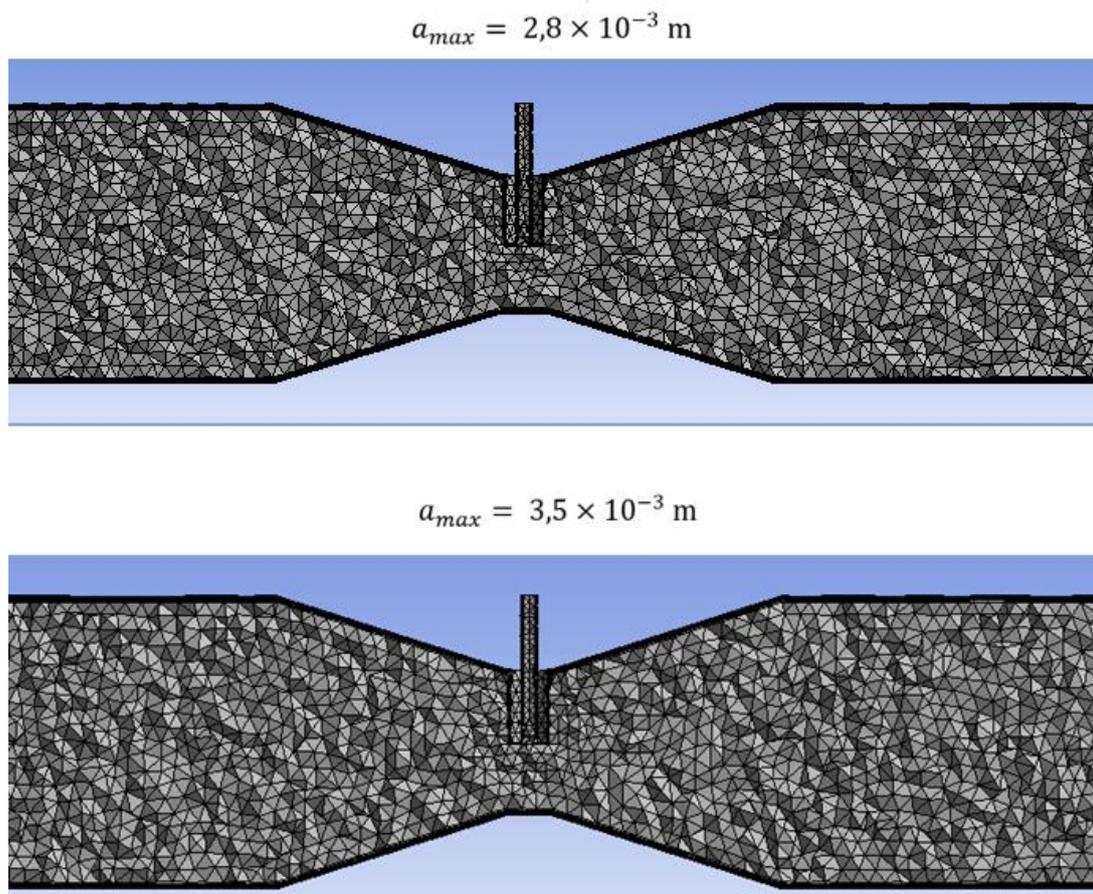


Figura 4.2: Refinamento da malha.

A Figura 4.3 apresenta a comparação das soluções obtidas para as diferentes geometrias com estas duas malhas, em termos de desvio integral relativo aplicado às variáveis de saída, Cv e R .

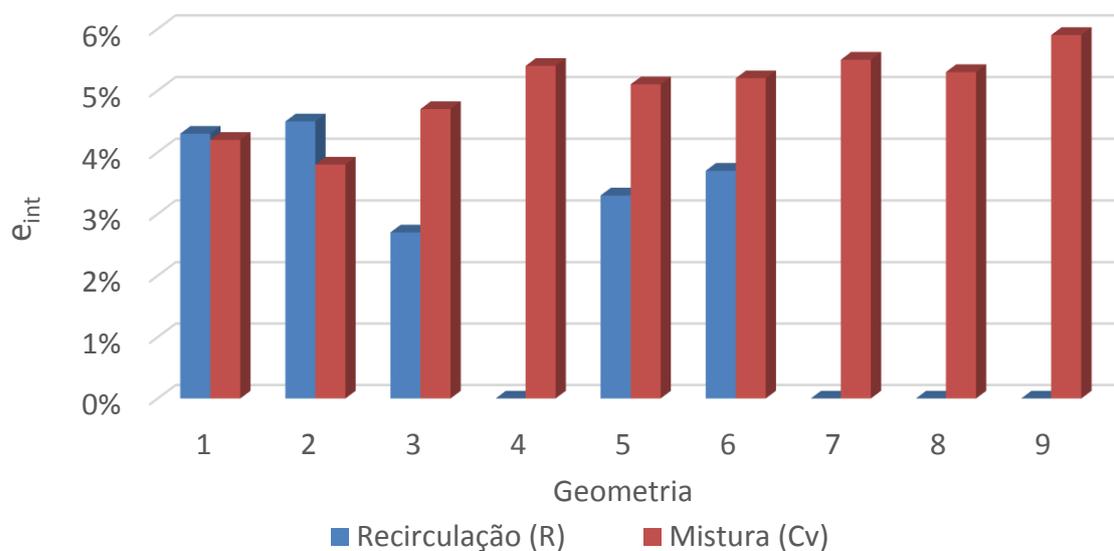


Figura 4.3: Erro integral relativo entre malhas de $1,1 \times 10^6$ e 2×10^6 volumes por caso.

O desvio integral relativo apresentou um valor máximo de 5,9 % para o parâmetro Cv na Geometria 9. Apesar que este valor pode ser considerado um pouco elevado para

a aplicação final, um refinamento maior não pôde ser realizado devido ao custo computacional envolvido em uma malha com a_{max} menor que os testados.

4.2 Análise da recirculação

A análise da influência dos parâmetros geométricos do dispositivo de mistura na recirculação foi realizada utilizando um gráfico do índice de recirculação R em função da posição axial no reator e os padrões de distribuição vetorial da velocidade para cada geometria.

O índice R , calculado a partir de planos espaçados de $1,5 D$, foi plotado a partir do final do dispositivo de injeção até a saída do reator e está representado na Figura 4.4. Percebe-se que o maior responsável pelo aumento na recirculação é a diminuição do diâmetro da seção transversal na injeção de iniciador. As geometrias sem constricção apresentam recirculação aproximadamente nula e para o Caso 3, $d = 0,50$ e $L = 0,50$, há o maior pico de escoamento reverso, chegando a ordem de 40% da vazão de fluido no sentido principal do escoamento.

Outra observação é a ausência de fluxo de fluido reverso a partir de aproximadamente $3,6 D$ do dispositivo de mistura para todas as geometrias. A recirculação nula ocorre, pois não há mais nenhuma fonte de geração de turbulência, ou seja, não há variação na seção transversal do escoamento ou injeção de outro constituinte e também porque o escoamento se aproxima do completamente desenvolvido.

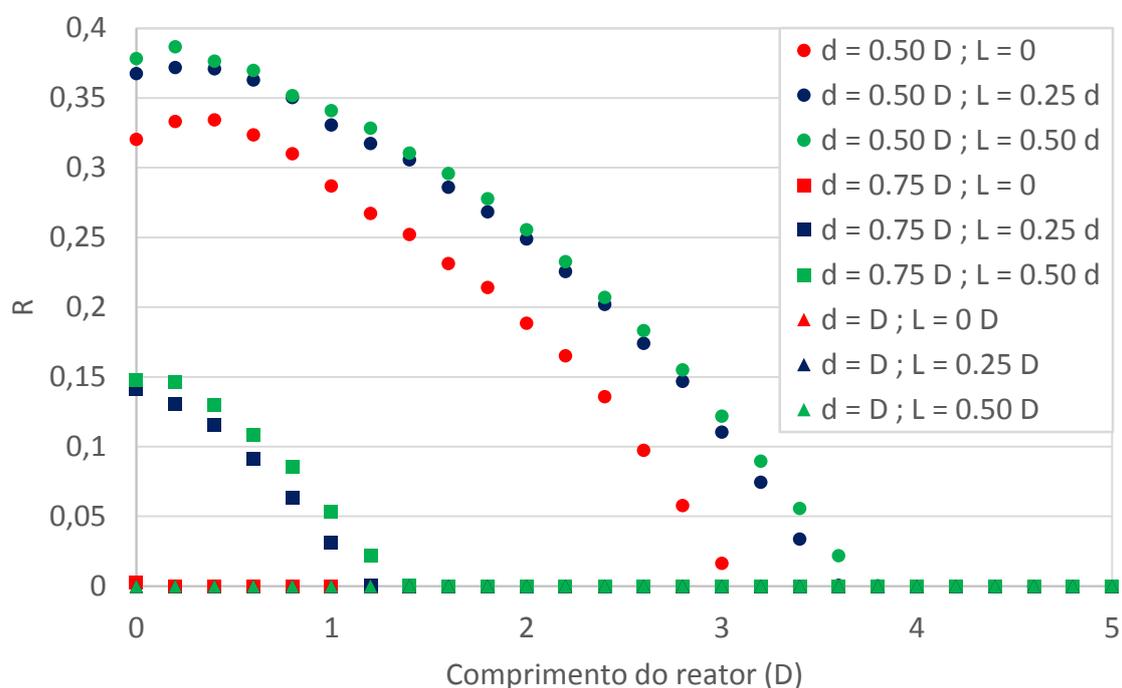


Figura 4.4: Evolução do índice R no reator após o dispositivo de injeção.

Adicionalmente, a análise dos perfis de velocidades nas proximidades do dispositivo de injeção, Figura 4.5, permite evidenciar que o vórtice, quando formado, se localiza sempre na parte superior do tubo após a injeção de iniciador e este é o responsável pela elevação do índice de recirculação R . Além disso, nestes vórtices há velocidade de escoamento menor, o que, quando considerado o problema completo com reação, diminuiria a troca

térmica com a parede do reator, podendo gerar um ponto quente e contribuir para a não homogeneidade do PEBD produzido.

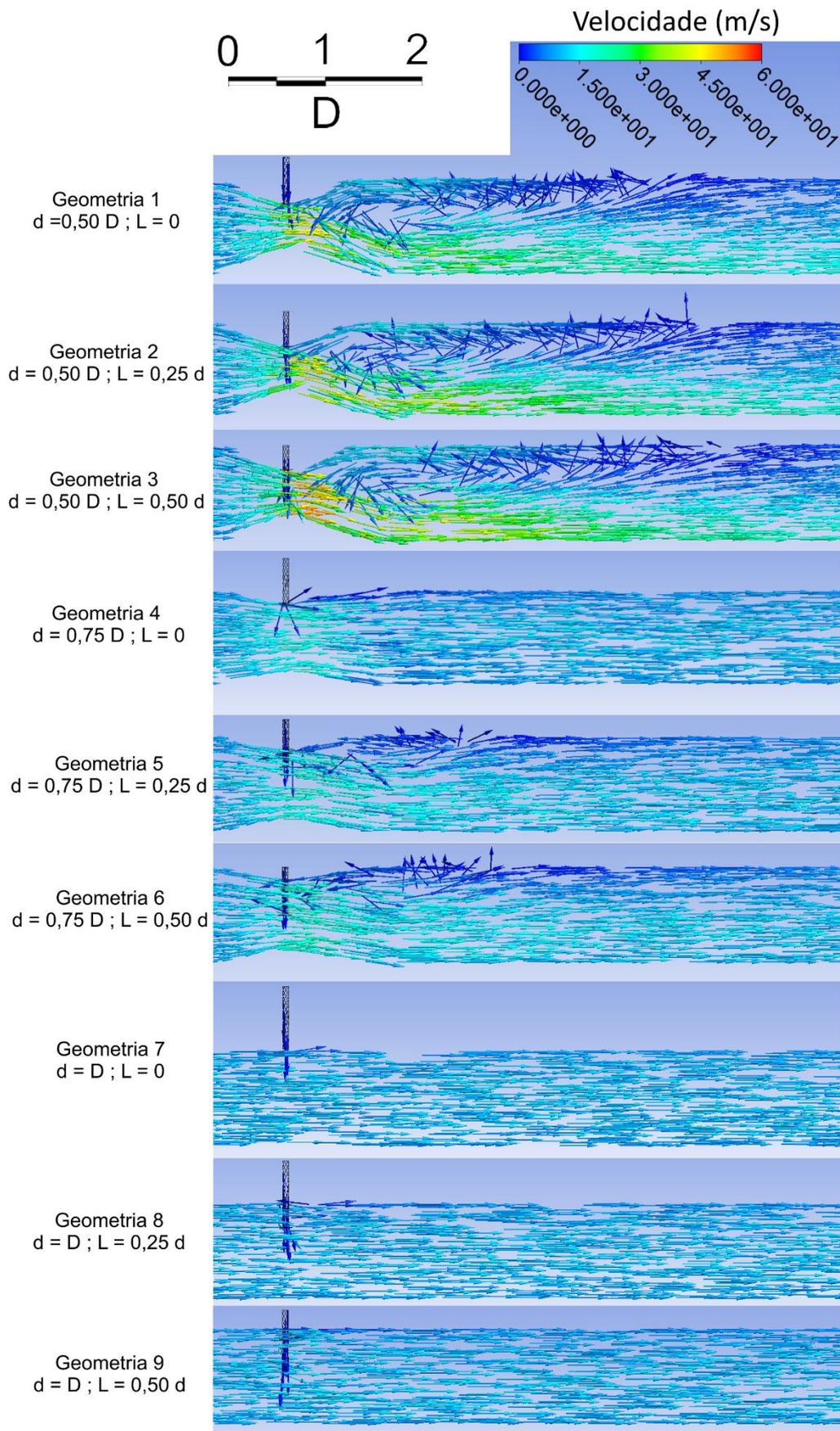


Figura 4.5: Perfil de velocidades no reator próximo ao local de injeção.

4.3 Análise da mistura

A análise da mistura foi realizada com base em três informações diferentes: Cv em função da posição axial, fração mássica de iniciador em um plano axial e fração mássica de iniciador em planos perpendiculares ao fluxo principal no reator.

A Figura 4.6 exibe a evolução do Cv após o dispositivo de injeção, mostrando que as geometrias com constrição $d = 0,50 D$ promovem melhor mistura até o final do comprimento analisado do reator. Para $d = D$, a mistura é pobre com qualquer comprimento L e para $d = 0,75 D$ se tem uma mistura intermediária. O parâmetro L colabora na mistura no final do reator para todas as geometrias. Assim, pode-se inferir que o principal responsável pela homogeneidade da mistura no reator é a constrição no tubo, pois o Cv adquire valores mais próximos a zero no final do reator com as geometrias de seção transversal de injeção menor.

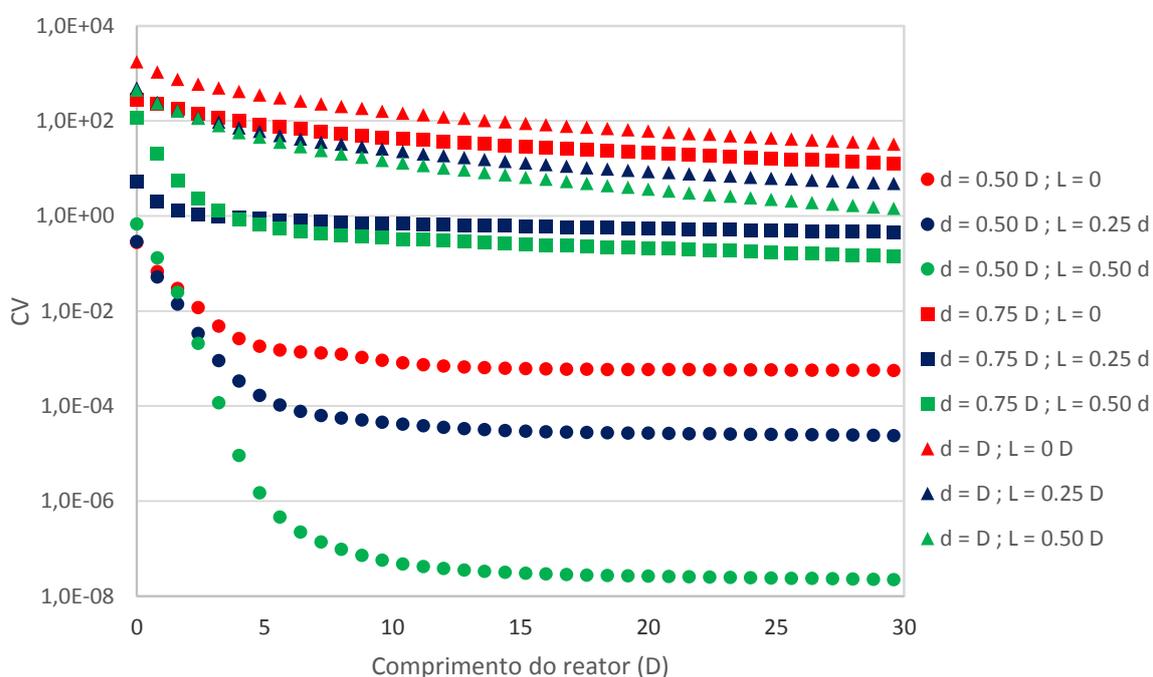


Figura 4.6: Análise do índice Cv no reator após o injetor de iniciador.

As Figuras 4.7 e 4.8 ilustram a fração mássica no reator após o dispositivo de injeção, respectivamente em um plano axial e em planos transversais ao escoamento separados por $1,5 D$. Estas colaboram na interpretação do índice Cv e mostram mais detalhadamente as regiões de maior concentração do iniciador.

Para as geometrias em que o comprimento do injetor é menor, o iniciador sempre se concentra na região superior do reator, Figuras 4.7 e 4.8, assim se distribuindo ao longo dos planos transversais ao escoamento principal em forma de meia lua, Figura 4.8. Por outro lado, para as geometrias em que o comprimento do injetor é maior, a propagação do iniciador se aproxima a um círculo. Estes efeitos são melhor visualizados nas geometrias com $d = 0,75 D$ e $d = D$, nas quais a mistura do iniciador ocorre mais lentamente.

Quando considerado o problema completo com reação, a não homogeneidade da concentração de iniciador, que ocorre principalmente nas geometrias de seção transversal de injeção de $d = D$, poderia provocar uma menor conversão do eteno no reator. Além

disso, a alta concentração de iniciador na porção superior, poderia ocasionar *fouling* nesta região durante a polimerização, diminuindo a troca térmica com a camisa, o que poderia levar à decomposição do eteno.

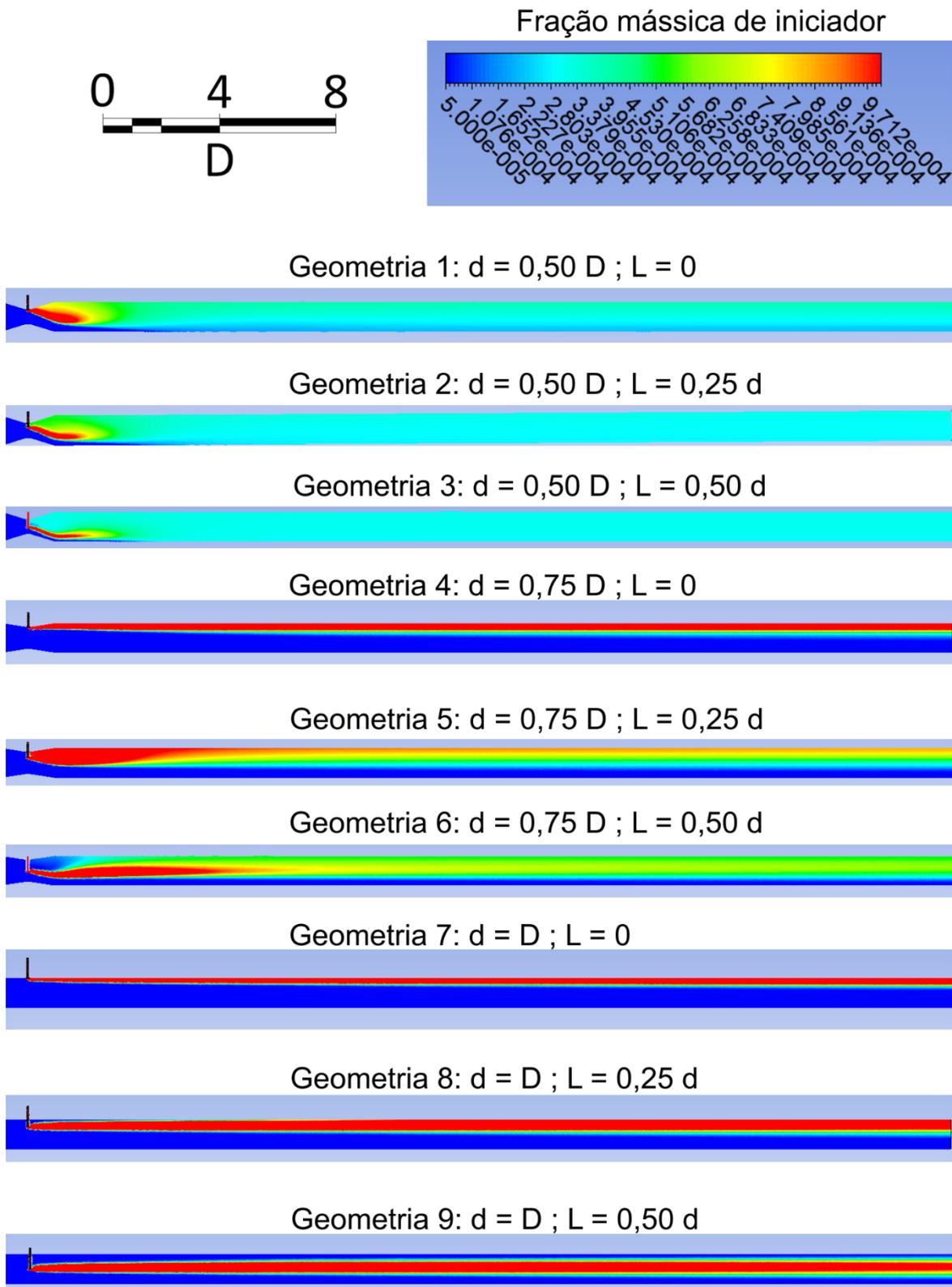


Figura 4.7: Fração mássica de iniciador em plano axial do reator.

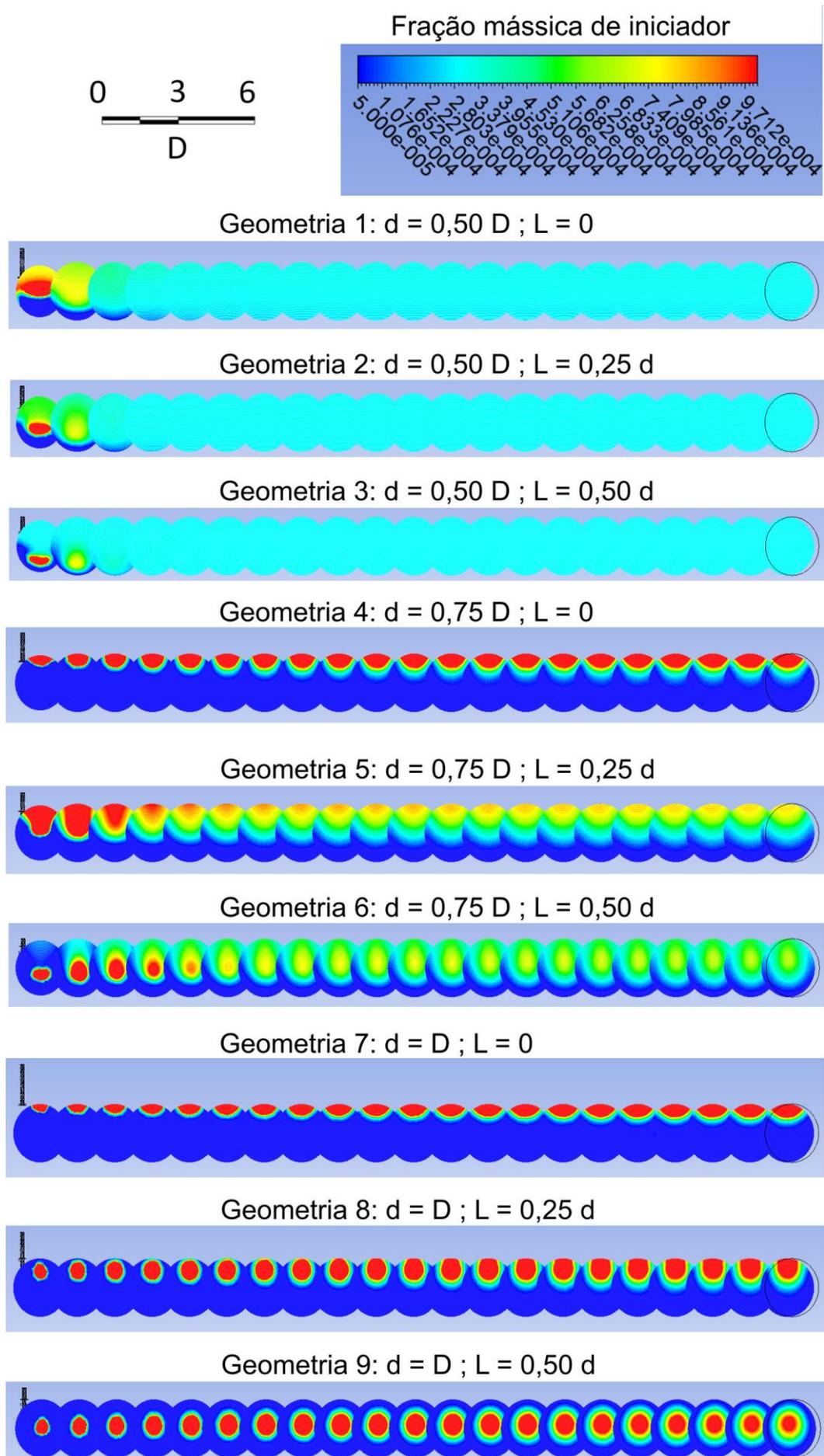


Figura 4.8: Fração mássica de iniciador em planos transversais ao escoamento.

4.4 Análise comparativa da recirculação e mistura

Nesta seção é apresentada a relação entre a recirculação e a mistura no sistema através da comparação entre o par $intCv$ e $intR$ para cada geometria, Figura 4.9. Esta comparação indica que, para as geometrias consideradas, mistura e recirculação são variáveis inversamente correlacionadas, pois não é possível atuar de maneira a ter simultaneamente aumento de qualidade de mistura (baixo $intCv$) e diminuição da recirculação (baixo $intR$). Assim, cabe ao desenvolvedor do dispositivo de mistura, o qual possui informações sobre a polimerização no reator, avaliar qual a relação ótima entre esses fatores para maximizar a eficiência do processo de produção de PEBD.

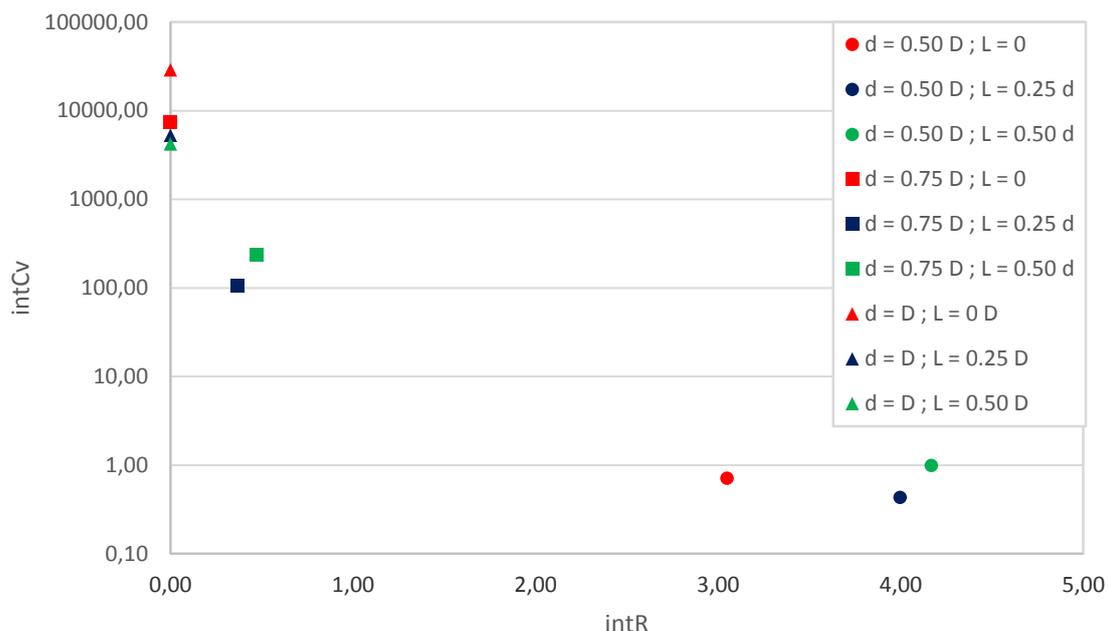


Figura 4.9: Relação entre recirculação e mistura

4.5 Sensibilidade

A análise da sensibilidade foi realizada para a Geometria 2, $d = 0,50 D$ e $L = 0,25d$, pois esta geometria apresentou os melhores resultados para a mistura integral. Para esta geometria, os limites inferiores para gerar as variações a serem utilizadas no cálculo da matriz de sensibilidade foram de 5 % e 2,5 % para L e d , respectivamente, como mostra a Figura 4.10.

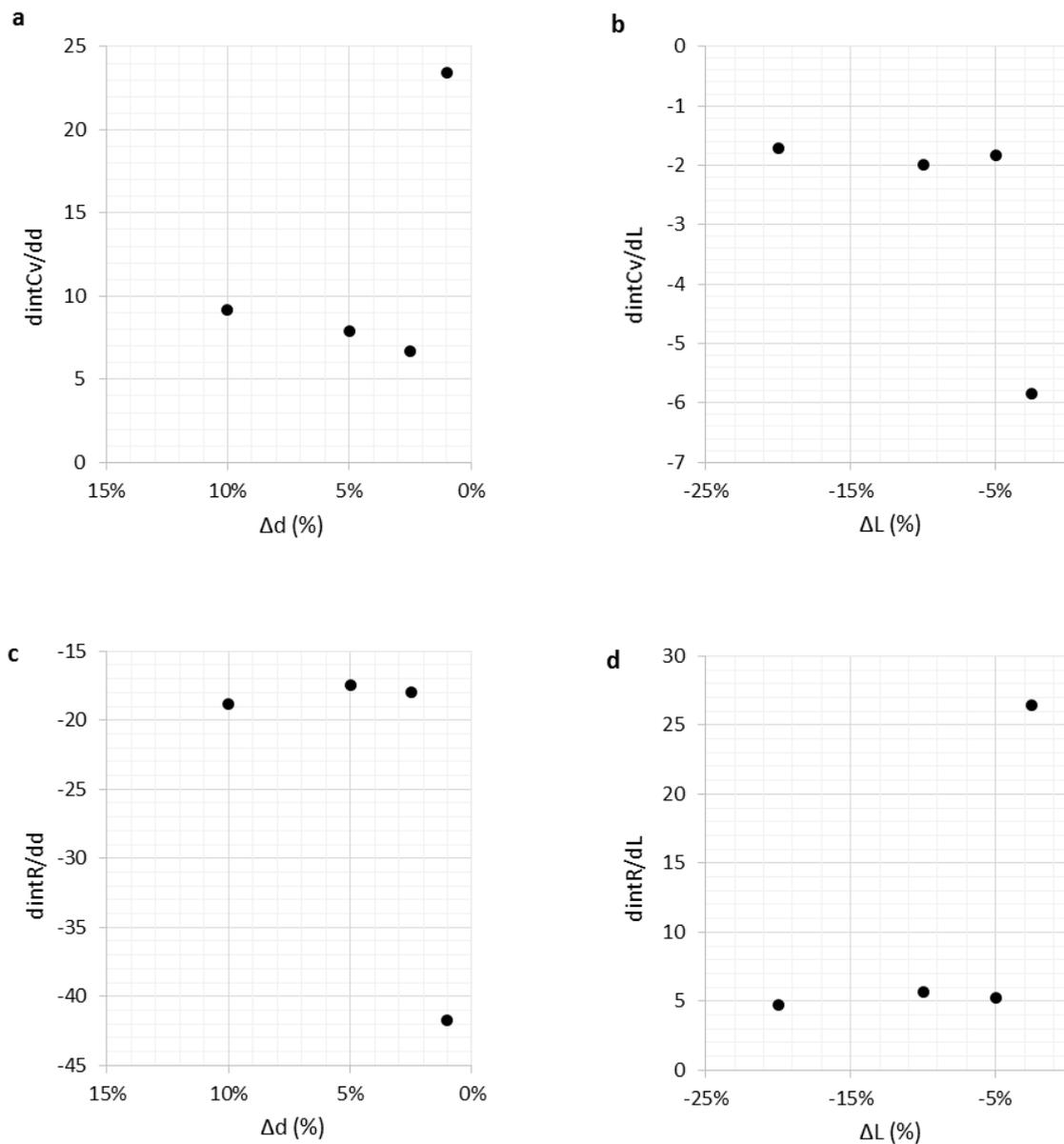


Figura 4.10: Limite da sensibilidade para Geometria 2.

A matriz sensibilidade para a Geometria 2 está expressa na Figura 4.11. A partir dela se percebe que uma variação infinitesimal em d provoca uma variação aproximadamente 3 vezes maior para $intCv$ e $intR$ do que uma variação infinitesimal em L . A partir desta quantificação, é possível planejar simulações futuras.

$$W = \begin{bmatrix} \frac{\partial intCv}{\partial d} & \frac{\partial intCv}{\partial L} \\ \frac{\partial intR}{\partial d} & \frac{\partial intR}{\partial L} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 6,72 & -1,84 \\ -17,93 & 5,24 \end{bmatrix}$$

Figura 4.11: Matriz sensibilidade para Geometria 2.

5 Conclusões e Trabalhos Futuros

Neste trabalho foi proposto o estudo da recirculação e da mistura em nove geometrias do dispositivo de injeção de iniciador, variando o comprimento do injetor L e a seção transversal de injeção d , em reator de PEBD. Com as simulações em CFD, se percebeu que d é o fator que mais influi sobre esses fenômenos, com efeito em torno de 3 vezes maior que L para o caso analisado. A diminuição de d e/ou aumento de L provocaram maior homogeneidade final na mistura entre iniciador e eteno no comprimento analisado do reator. Além disso, se observou que o fenômeno da recirculação implica em uma mistura mais homogênea.

Para as geometrias testadas de menor L , o iniciador se concentra na região superior do tubo, após a injeção de iniciador. Além disso, um vórtice, formado principalmente nas geometrias testadas de menor d , se localiza na parte superior do tubo após a injeção de iniciador e este é o responsável pelo aumento da recirculação. Ambos efeitos citados podem ser danosos ao reator e ao polímero formado devido a possibilidade de formação de *fouling*, ponto quentes e não homogeneidade do polímero.

Neste sentido, aspectos a serem considerados em trabalhos futuros seriam: explorar outras geometrias não se fixando a variação de d e L , incluir reações de químicas, troca térmica e difusão na simulação, utilizar modelos mais rigorosos para descrever as propriedades físicas dos fluidos e os fenômenos de mistura e turbulência. O segundo passo seria realizar estudos em plantas piloto para então aplicar este desenvolvimento de tecnologia em uma planta industrial de PEBD.

Referências Bibliográficas

BERBEE, O. J. et al. **LDPE tubular reactor peroxide mixer**: Google Patents 2012.

BISWAS, R.; STRAWN, R. C. Tetrahedral and hexahedral mesh adaptation for CFD problems. **Applied Numerical Mathematics**, v. 26, n. 1–2, p. 135-151, 1// 1998. ISSN 0168-9274. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0168927497000925> >.

BREThERICK, L. **Bretherick's Handbook of Reactive Chemical Hazards**. Elsevier Science, 1990. ISBN 9781483284668. Disponível em: < <http://books.google.com.br/books?id=frz-BAAAQBAJ> >.

DAISS, A. et al. **Method for producing ethylene homo- and copolymers by intensively mixing a reactive reaction component with a mobile flow medium**: Google Patents 2000.

FARMER, N. **Trends in Packaging of Food, Beverages and Other Fast-Moving Consumer Goods (FMCG): Markets, Materials and Technologies**. Elsevier Science, 2013. ISBN 9780857098979. Disponível em: < <http://books.google.com.br/books?id=2f9DAgAAQBAJ> >.

GROOS, G. et al. **Device for feeding reactor initiators**: Google Patents 2005.

JAHANGIRI, M. et al. Thermodynamic Properties of Ethylene from the Freezing Line to 450 K at Pressures to 260 MPa. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, v. 15, n. 2, p. 593-734, 1986. Disponível em: < <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jpcrd/15/2/10.1063/1.555753> >.

KOLHAPURE, N. H.; FOX, R. O. CFD analysis of micromixing effects on polymerization in tubular low-density polyethylene reactors. **Chemical Engineering Science**, v. 54, n. 15–16, p. 3233-3242, 7// 1999. ISSN 0009-2509. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009250998003704> >.

KOLHAPURE, N. H. et al. PDF simulations of ethylene decomposition in tubular LDPE reactors. **AIChE Journal**, v. 51, n. 2, p. 585-606, 2005. ISSN 1547-5905. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1002/aic.10378> >.

LAUNDER, B. E.; SPALDING, D. B. The numerical computation of turbulent flows. **Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering**, v. 3, n. 2, p. 269-289, 3// 1974. ISSN 0045-7825. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0045782574900292> >.

MALPASS, D. B. An Overview of Industrial Polyethylene Processes. In: (Ed.). **Introduction to Industrial Polyethylene**: John Wiley & Sons, Inc., 2010. p.85-97. ISBN 9780470900468.

MENTER, F. R. Two-equation eddy-viscosity turbulence models for engineering applications. **AIAA Journal**, v. 32, n. 8, p. 1598-1605, 1994/08/01 1994. ISSN 0001-1452. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.2514/3.12149> >. Acesso em: 2014/10/04.

OLABISI, O.; ADEWALE, K. **Handbook of Thermoplastics**. Taylor & Francis, 1997. ISBN 9780824797973. Disponível em: < <http://books.google.com.br/books?id=h2mcx1Xsfs0C> >.

OLUJIĆ, Ž.; MOHAMED ALI, A.; JANSENS, P. J. Effect of the initial gas maldistribution on the pressure drop of structured packings. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 43, n. 3, p. 465-476, 3// 2004. ISSN 0255-2701. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0255270103001351> >.

PLADIS, P.; BALTSAS, A.; KIPARISSIDES, C. A comprehensive investigation on high-pressure LDPE manufacturing: Dynamic modelling of compressor, reactor and separation units. In: MARQUARDT, W. e PANTELIDES, C. (Ed.). **Computer Aided Chemical Engineering**: Elsevier, v. Volume 21, 2006. p.595-600. ISBN 1570-7946.

SEYMOUR, R. History of Polyolefins. In: SEYMOUR, R. e CHENG, T. (Ed.). **Advances in Polyolefins**: Springer US, 1987. cap. 2, p.3-14. ISBN 978-1-4757-9097-9.

SHANNON, D. I. Relief device sizing for ethylene decompositions—high pressure polyethylene industry. **Process Safety Progress**, v. 27, n. 1, p. 35-40, 2008. ISSN 1547-5913. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1002/prs.10214> >.

SPALART, P.; ALLMARAS, S. A one-equation turbulence model for aerodynamic flows. In: (Ed.). **30th Aerospace Sciences Meeting and Exhibit**: American Institute of Aeronautics and Astronautics, 1992. (Aerospace Sciences Meetings).

TSAI, K.; FOX, R. O. PDF modeling of turbulent-mixing effects on initiator efficiency in a tubular LDPE reactor. **AIChE Journal**, v. 42, n. 10, p. 2926-2940, 1996. ISSN 1547-5905. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1002/aic.690421020> >.

VAN DRIEST, E. R. On Turbulent Flow Near a Wall. **Journal of the Aeronautical Sciences (Institute of the Aeronautical Sciences)**, v. 23, n. 11, p. 1007-1011, 1956/11/01 1956. Disponível em: < <http://arc.aiaa.org/doi/abs/10.2514/8.3713> >. Acesso em: 2014/10/04.

VAN VLIET, E. et al. Numerical study on the turbulent reacting flow in the vicinity of the injector of an LDPE tubular reactor. **Chemical Engineering Science**, v. 62, n. 9, p. 2435-2444, 5// 2007. ISSN 0009-2509. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009250907001169> >.

ZHANG, S. X.; READ, N. K.; RAY, W. H. Runaway phenomena in low-density polyethylene autoclave reactors. **AIChE Journal**, v. 42, n. 10, p. 2911-2925, 1996. ISSN 1547-5905. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1002/aic.690421019> >.

ZHOU, W.; MARSHALL, E.; OSHINOWO, L. Modeling LDPE Tubular and Autoclave Reactors. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 40, n. 23, p. 5533-5542, 2001/11/01 2001. ISSN 0888-5885. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1021/ie0010823> >. Acesso em: 2014/09/14.