

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA

MARIANA VIEZZER

**REATOR TUBULAR DE ALTA PRESSÃO PARA PRODUÇÃO DE PEBD:
SIMULAÇÃO E ANÁLISE COMPARATIVA DA GEOMETRIA PROPOSTA EM
REATOR PREVIAMENTE INSTALADO**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

PONTA GROSSA

2014

MARIANA VIEZZER

**REATOR TUBULAR DE ALTA PRESSÃO PARA PRODUÇÃO DE PEBD:
SIMULAÇÃO E ANÁLISE COMPARATIVA DA GEOMETRIA PROPOSTA EM
REATOR PREVIAMENTE INSTALADO**

Trabalho de Conclusão de Curso de graduação, apresentado à disciplina de Trabalho De Conclusão De Curso 2, do Curso Superior de Engenharia Química do Departamento Acadêmico de Engenharia Química – DAENQ – da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, como requisito parcial para obtenção do título de Engenheiro Químico.

Orientador: Prof. Dr. Everton Moraes Matos

PONTA GROSSA

2014



TERMO DE APROVAÇÃO

REATOR TUBULAR DE ALTA PRESSÃO PARA PRODUÇÃO DE PEBD:

Simulação e análise comparativa da geometria proposta em reator previamente instalado

por

MARIANA VIEZZER

Monografia apresentada no dia **20 de novembro de 2014** ao **Curso de Engenharia Química** da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Ponta Grossa. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho **APROVADO** (aprovado, aprovado com restrições ou reprovado).

Profa. Dra. Juliana Martins Teixeira de Abreu Pietrobelli
(UTFPR)

Profa. Dra. Priscilla dos Santos Gaschi Leite
(UTFPR)

Prof. Dr. Everton Moraes Matos
(UTFPR)
Orientador

Profa. Dra. Juliana Martins Teixeira de Abreu Pietrobelli
Responsável pelo TCC do Curso de Engenharia Química

O Termo de Aprovação assinado encontra-se na Coordenação do Curso

AGRADECIMENTOS

Agradeço,

A Deus acima de tudo.

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

Ao Lucas pela força, paciência e todo carinho dispensado nos momentos de dificuldades e alegrias.

Aos meus amigos que mesmo de longe sempre me apoiaram e incentivaram.

Ao orientador Everton Moraes Matos e a professora Juliana Martins Teixeira de Abreu Pietrobelli pelo carinho, direção e amadurecimento. Pela atenção e contribuição dedicadas a este estudo.

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

RESUMO

VIEZZER, Mariana. **Reator tubular de alta pressão para produção de PEBD: simulação e análise comparativa da geometria proposta em reator previamente instalado.** 2014. Monografia (Graduação em Engenharia Química) – Curso de Engenharia Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa, 2014.

O polietileno de baixa densidade (PEBD) é uma resina termoplástica fabricada através de processos a altas pressões, operada majoritariamente em reatores tubulares. O cenário atual é de crescente demanda por PEBD produzido a custos competitivos através de plantas de alto desempenho e capacidade, de modo que o desenvolvimento de processo e produto torna-se um fator chave para as empresas produtoras, sendo os simuladores de processos, ferramentas de grande importância para a continuidade destes estudos. O presente trabalho objetiva desenvolver matematicamente a título de simulação, uma geometria alternativa ao reator tubular de alta pressão utilizado na produção de PEBD com o intuito de aumentar-se a conversão de mols transformados ou formados em relação ao número de mols iniciais presentes no reator, avaliando-se sua capacidade preditiva através da comparação de seus resultados numéricos. Foram avaliados os comportamentos de concentração mássica de polímero formado e pressão total ao longo do comprimento dos reatores. Dados experimentais de trabalhos anteriores foram utilizados para a verificação do modelo cinético proposto para reatores tubulares a altas pressões com escoamento contínuo para produção de PEBD. Observou-se com as simulações que devido ao aumento do volume do reator proposto, este apresentou maior rendimento em relação àquele sem modificações, visto que a perda em conversão por aumento no gradiente de pressão ao longo do reator modificado apresentou-se menor comparativamente ao aumento de conversão obtida pelo aumento do volume do reator. Desenvolveu-se uma análise comprobatória da atratividade econômica da eficiência da geometria proposta a partir de um balanço econômico do preço de venda do produto obtido justificando-se o investimento com a perda de carga presente em relação à concentração mássica de material polimérico formado.

Palavras chave: Reator tubular de alta pressão. PEBD. Polimerização do eteno. Simulação.

ANSYS® CFX®.

ABSTRACT

VIEZZER, Mariana. **High pressure tubular reactor for production of LDPE: simulation and comparative analysis of proposed geometry in previously installed reactor.** 2014. Monografia (Graduação em Engenharia Química) – Curso de Engenharia Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa, 2014.

The low density polyethylene (LDPE) is a thermoplastic resin manufactured by high pressure process, operated mainly in tubular reactors. The present scenario is of growing demand for LDPE produced at competitive costs, through high performance and capacity plants, so that the process and the process and product development becomes a key factor for the producers, and process simulators are high importance tools for this purpose. This present work aims to develop mathematically for simulation, an alternative geometry for the high pressure tubular reactor used in the production of LDPE objecting an increase on the conversion of transformed or formed moles in relation to the number of moles initially presents in the reactor, evaluating its predictive capability by comparing its numerical results. The behavior of mass concentration of the polymer formed and total pressure along the length of the reactor were evaluated. Previous work experimental data were used for determining the kinetic model proposed for high pressure tubular continuous-flow reactors for the production of LDPE. It was noted from the simulations that due to the increased volume of the proposed geometry, the modified tubular reactor showed higher yield compared to that without structural modification, since the conversion loss by increasing the pressure gradient over the reactor was lower compared to increased conversion obtained by raising the volume of the reactor. It was developed a financial analysis proving the efficiency of the proposed geometry from an economic balance of the sale price of the product in order to justify the investment with the pressure drop in relation to the obtained product mass concentration.

Keywords: High pressure tubular reactor. LDPE. Ethene polymerization. Simulation. ANSYS® CFX®.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Estrutura molecular referente ao polietileno puro.....	18
Figura 2 - Estrutura esquemática dos três diferentes tipos de polietileno. a) Polietileno de Baixa Densidade (PEBD). b) Polietileno de Baixa Densidade Linear (PEBDL). c) Polietileno de Alta Densidade (PEAD).....	19
Figura 3 – Esquema de um reator tubular para produção de PEBD.....	22
Figura 4 – Esquema do processo produção de PEBD através de um reator tubular de altas pressões.....	23
Figura 5 - Balanço molar para a espécie j no volume ΔV	36
Figura 6 – Geometria utilizada para a representação do Reator Simples.....	38
Figura 7 – Geometria utilizada para a representação do Reator Modificado.....	39
Figura 8 – Linhas de corrente para o comportamento dos fluidos no interior do Reator Simples.....	45
Figura 9 – Linhas de corrente para o comportamento dos fluidos no interior do Reator Modificado.....	46
Figura 10 – Perfil de concentração mássica de material polimérico ao longo do Reator Simples.....	47
Figura 11 – Perfil de concentração mássica de material polimérico ao longo do Reator Modificado.....	47
Figura 12 – Diferencial de pressão para o reator tubular para produção de PEBD.....	51
Figura 13 - Perfil de pressão total ao longo do comprimento do Reator Simples.....	52
Figura 14 - Perfil de pressão total ao longo do comprimento do Reator Modificado.....	52
Figura 15 – Malha computacional estruturada em 2-D para a geometria do Reator Simples.....	60
Figura 16 – Malha computacional estruturada em 2-D para a geometria do Reator Modificado	61

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 – Perfil de concentração mássica de material polimérico ao longo do Reator Simples.....	49
Gráfico 2 – Perfil de concentração mássica de material polimérico ao longo do Reator Modificado.....	50
Gráfico 3 – Diferencial de pressão ao longo do comprimento do Reator Simples.....	53
Gráfico 4 – Diferencial de pressão ao longo do comprimento do Reator Modificado.....	54
Gráfico 5 – Comportamento das variáveis de operação, concentração mássica de polímero e pressão total, ao longo do comprimento do Reator Simples.....	56
Gráfico 6 – Comportamento das variáveis de operação, concentração mássica de polímero e pressão total, ao longo do comprimento do Reator Modificado.....	57
Gráfico 7 – Gradiente de Pressão ao longo dos reatores Simples e Modificado nos comprimentos 0,2m, 0,4m, 0,6m, 0,8m e 1m.....	58
Gráfico 8 – Rendimento econômico a partir da concentração mássica de polímero obtido em relação ao gradiente de pressão apresentado pelos reatores.....	59
Gráfico 9 – Variação da pressão total ao longo do Reator Simples para diferentes graus de refino de malha.....	62
Gráfico 10 – Variação da pressão total ao longo do Reator Modificado para diferentes graus de refino de malha.....	62

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades físicas do PEBD.....	20
Tabela 2 – Dimensionamento das geometrias dos reatores utilizados nas simulações.....	40
Tabela 3 – Propriedades da estrutura geométrica dos reatores simulados.....	41
Tabela 4 - Condições de Operação da Reação.....	42

LISTA DE SÍMBOLOS

R	Radical - eteno
I	Iniciador para a reação de polimerização do eteno
n	Número de radicais livre no processo de polimerização do eteno
R^*	Radicais livres via processo de polimerização do eteno
M	Monômero – eteno
R_i^*	Radicais livres com comprimento de cadeia igual a i , onde $i = 1,2,3 (\dots)$
R_j^*	Radicais livres com comprimento de cadeia igual a j , onde $j = 1,2,3 (\dots)$
P_{i+j}	Molécula de polímero morto com comprimento de cadeia igual a $i + j$
r_p	Taxa molar de geração de produto
P	Produto – polietileno de baixa densidade
r_{I_2}	Taxa molar de consumo de iniciador
k_0	Fator pré-exponencial
$r_{R_i^*}$	Taxa de formação do radical R_i^* , onde $i = 1,2,3 (\dots)$
γ	Fator de correção da reação de polimerização
k_A	Constante de taxa de reação na etapa de terminação por adição de radicais
k_D	Constante de taxa de reação de decomposição do iniciador
k_M	Constante de taxa de consumo de monômero
k_P	Constante de taxa de reação de propagação
V	Variável volume
F_{j0}	Taxa molar da espécie j que entra no volume V
F_{M0}	Taxa molar do monômero M que entra no volume V
F_M	Taxa molar do monômero M que sai do volume $V + \Delta V$
r_j	Taxa molar de consumo da espécie j
r_M	Taxa molar de consumo do monômero M
ΔV	Diferencial de volume
$\frac{dN_j}{dt}$	Taxa de acúmulo de j dentro do sistema (mols/tempo)
$\frac{dN_M}{dt}$	Taxa de acúmulo de monômero M dentro do sistema (mols/tempo)
$\frac{dF_M}{dV}$	Taxa molar de monômero M no elemento de volume
v_0	Vazão volumétrica de entrada no reator
t	Variável tempo

v	Variável vazão volumétrica
v_0	Variável vazão volumétrica de entrada no reator
X	Conversão
u, v, w	Componentes de velocidade nas direções x , y e z , respectivamente
g_x, g_y, g_z	Aceleração da gravidade nas direções x , y e z , respectivamente
P	Pressão total
P_1	Pressão total no ponto 1 (início do reator)
P_2	Pressão total no ponto 2 (término do reator)

Letras gregas

τ	Tempo de residência médio
ρ	Massa específica, densidade
μ	Viscosidade molecular ou, dinâmica

Operadores

Δ	Operador gradiente
∂	Operador derivada parcial

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO	13
1.1. Cenário.....	13
1.2. Objetivos.....	14
1.3. Contribuição Científica.....	15
1.4. Estrutura da Monografia	15
CAPÍTULO 2. CONCEITOS FUNDAMENTAIS E DESCRIÇÃO DO PROCESSO.....	17
2.1. Histórico.....	17
2.2. O Polietileno (PE).....	18
2.3. O Polietileno de Baixa Densidade (PEBD).....	20
2.4. O Processo de Produção do PEBD	21
2.4.1. A Cinética da Polimerização via Radicais Livres	23
CAPÍTULO 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	26
3.1. Revisão Bibliográfica.....	26
CAPÍTULO 4. MODELAGEM DO PROCESSO	28
4.1. Introdução	28
4.2. Cinética da Reação de Polimerização	29
4.3. Ferramenta Numérica – Simulador ANSYS® CFX®	33
4.3.1. Fluidodinâmica Computacional – Equações Governamentais	34
4.3.1.1. Conservação de Massa.....	35
4.3.1.2. Balanço da Quantidade de Movimento	35
4.4. Parâmetros de Projeto	36
4.4.1. Balanço de Massa.....	36
4.4.2. Geometrias	37
4.4.3. Condições de Operação.....	40
CAPÍTULO 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	43
5.1. Introdução	43
5.2. Estudos de Verificação do Comportamento do Reator	44
5.2.1. Visualização do escoamento	44
5.2.2. Concentração mássica de polímero obtido.....	46
5.2.3. Queda de pressão nos reatores.....	51
5.3. Validação econômico-financeira do modelo geométrico proposto	58
5.4. Geração e Independência de Malha	60
CAPÍTULO 6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES	64
REFERÊNCIAS	66

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1. Cenário

O polietileno de baixa densidade (PEBD) é um dos polímeros mais estudados e uma das mais antigas e importantes resinas termoplásticas fabricadas atualmente. Este material consiste em um plástico de uso geral, classificado como *commodity*, sendo utilizado em aplicações como embalagens e filmes plastificados para alimentos, peças e frascos flexíveis e, embalagens para produtos da indústria farmacêutica e hospitalar.

Em 2013, a demanda global por polímeros foi de aproximadamente 176 milhões de toneladas, das quais cerca de 17,9 milhões corresponderam ao PEBD (CMAI, 2013). Ainda, segundo a Associação Brasileira da Indústria do Plástico (ABIPLAST), no mesmo ano, o consumo aparente de resinas termoplásticas no Brasil atingiu 6,6 milhões de toneladas, sendo 13% deste valor correspondente ao consumo de PEBD.

O crescimento previsto no consumo mundial de PEBD nos próximos anos está ligeiramente relacionado ao rápido desenvolvimento econômico dos países em transição na região Ásia-Pacífico, Europa Central, Oriente Médio e América do Sul, devido principalmente ao fato de que estes países estão migrando para economias baseadas no

consumo, de modo que o uso de plásticos em geral tenda a um aumento significativo (SILVA, 2012).

Um dos maiores desafios que a indústria mundial de produção de PEBD vem enfrentando nos últimos anos é a manutenção das margens de lucro históricas. O mercado global recebeu a entrada de importantes países com custos de mão de obra baixos, como a China, mantendo os preços de produto final no mesmo nível ou ainda reduzidos, simultaneamente à elevação nos preços de energia e matérias-primas.

Desta forma, neste cenário de crescente demanda de PEBD e custos competitivos é que se insere o presente trabalho.

A reação de formação do PEBD, operada em reatores tubulares, é conduzida sob condições extremas e perigosas, trabalhando com pressões que podem atingir 3500 bar e, com temperaturas entre 140°C e 330°C, podendo apresentar cerca de 1000 metros de comprimento.

Apesar das elevadas condições de operação e do comprimento aumentado do reator, a conversão de reagente em produto obtido desejado (PEBD) é baixa, com valores entre 20% e 30% da matéria prima sendo consumida através do reator.

Por consistir-se em um processo de elevada manutenção e de grau de rentabilidade limitado, modelos que representem novas geometrias ao reator tubular de maneira a apresentarem possibilidades de desenvolvimento de processo bem como condições operacionais que gerem mais lucro, são de grande interesse.

1.2. Objetivos

O presente trabalho objetiva desenvolver matematicamente a título de simulação, uma nova geometria ao reator tubular de alta pressão utilizado na produção de PEBD com o intuito de aumentar-se a conversão da reação de polimerização do eteno no reator, avaliando-se sua capacidade preditiva através da comparação de seus resultados numéricos.

Assim, de maneira a alinhar-se o comportamento característico do reator tubular com uma das variáveis mais utilizadas nos estudos sobre reatores, a concentração mássica de produto formado, uma nova estrutura geométrica à este reator poderá contribuir com a determinação de novas estimativas de rendimento a partir da utilização de um simulador eficiente para o processo.

1.3. Contribuição Científica

Utilizando-se para o desenvolvimento e modelagem do escoamento interno da geometria proposta o simulador dinâmico orientado à equações ANSYS® CFX® 13.0, este trabalho tem como objetivo ampliar o uso de soluções computacionais para simulações virtuais no meio acadêmico, contribuindo com o desenvolvimento de uma cultura de uso de *softwares* de simulação, aumentando o número de profissionais capacitados para trabalhar com essa tecnologia, tornando-os aptos a um volume de empresas que empregam este recurso na criação e desenvolvimento de seus produtos.

Outra importante contribuição do presente trabalho é a apresentação de uma modelagem aplicada a reatores tubulares para a produção de PEBD contemplando simultaneamente, entre outros modelos, um modelo cinético para a reação de formação do PEBD e, a modelagem de uma nova proposta estrutural ao reator com o propósito em entender-se seu comportamento e/ou avaliar estratégias para sua operação.

1.4. Estrutura da Monografia

De maneira a contemplar-se os objetivos e intenções do presente trabalho, este encontra-se estruturado em seis capítulos, escritos em ordem sequencial de aprofundamento do tema.

No capítulo 1 foi apresentado o cenário mundial atual da indústria de produção de PEBD, contextualizando-se a motivação do presente trabalho. Ainda, foram apresentados os objetivos envolvidos e destacadas as principais contribuições científicas identificadas nesta monografia.

O capítulo 2 contém uma breve revisão de literatura. Inicialmente, apresenta-se um histórico da produção de polietileno no mundo. Em seguida, são apresentados alguns conceitos gerais sobre o polietileno e posteriormente, mais especificamente, sobre o polietileno de baixa densidade, explicitando-se algumas das principais propriedades das resinas e a cinética de polimerização via radicais livres.

No capítulo 3 são apresentados os principais tipos de modelos aplicados a reatores tubulares de produção de PEBD e descrições resumidas dos trabalhos já realizados.

O capítulo 4 apresenta a metodologia aplicada a este trabalho. Apresentam-se a modelagem utilizada nesta monografia, o balanço de massa, a apresentação do *software* de simulação e as geometrias utilizadas. Por fim, são apresentados os parâmetros de processo e operação utilizados nas simulações.

O capítulo 5 apresenta os resultados e algumas discussões acerca deste trabalho, onde são apresentados comparativos entre os resultados simulatórios obtidos.

No capítulo 6, encerrando-se a monografia, são apresentadas as principais conclusões e sugestões para trabalhos futuros.

CAPÍTULO 2

CONCEITOS FUNDAMENTAIS E DESCRIÇÃO DO PROCESSO

2.1 Histórico

O primeiro registro de produção de polietileno data de 1898, por H. Von Pechmann. Porém, a significância comercial desta descoberta permaneceu despercebida até 1933, quando a empresa britânica ICI (Imperial Chemical Industries) criou um programa de pesquisa para caracterizar a química a altas pressões de alguns compostos orgânicos (compostos que contêm essencialmente carbono e hidrogênio), dentre eles o eteno. Foi então que, através de um experimento mal sucedido que tinha como objetivo investigar a reação do eteno a altas pressões, Eric Fawcett e Reginald Gibbon produziram uma pequena quantidade de um sólido ceroso branco e, pela primeira vez o reconhecimento de um polímero de eteno. Esta reação não pôde ser produzida, até que, em 1935, Michael Perrin estabeleceu condições que permitiriam polimerizar o eteno de forma consistente. O segredo estava nos traços de oxigênio presentes no reator, que reagiam com o eteno para formar peróxidos que se decompunham gerando radicais livres, os quais iniciavam a polimerização. Este polietileno produzido por Perrin é o que se conhece hoje como polietileno de baixa densidade (PEBD) (PEACOCK, 2000).

O desenvolvimento de uma planta para a produção de polietileno se deu com sucesso envolvendo o projeto de um vaso de reação para uma pressão de 1,55 bar. Uma planta piloto foi construída em 1937 pela ICI e, em 1942 ocorreu à partida de uma nova planta de maior porte.

Nos anos seguintes à Segunda Guerra, duas empresas, a Union Carbide e a Du Pont, fizeram grandes descobertas para a melhoria na qualidade e quantidade de polietileno produzido industrialmente.

2.2. O Polietileno (PE)

O polietileno é uma resina termoplástica que apresenta sua utilização voltada à aplicações de bens de consumo não duráveis, diferentemente dos “plásticos de engenharia” (poliamida (PA), policarbonato (PC), politereftalato de etileno (PET), entre outros), que são aplicados como materiais específicos em situações que exigem elevada durabilidade.

Em referência à estrutura química, o polietileno, em sua forma mais simples, consiste em uma longa estrutura primária formada por um número par de carbonos covalentemente ligados com átomos de hidrogênio ligados à cada átomo de carbono. Esta estrutura primária, como mostra a Figura 1, apresenta como terminais, o grupo metil (CH_3).

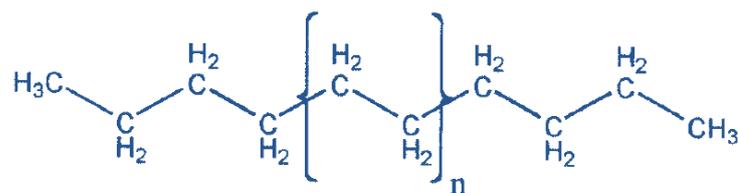


Figura 1 – Estrutura molecular referente ao polietileno puro

Fonte: Peacock (2000).

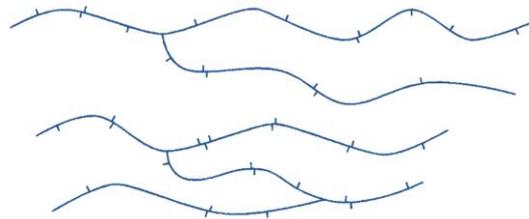
Figurativamente representando o grau de polimerização da molécula, n refere-se ao número de unidades monoméricas em uma única molécula de polímero baseada em um processo específico.

O PE é obtido através da polimerização do eteno, podendo ser de três tipos principais:

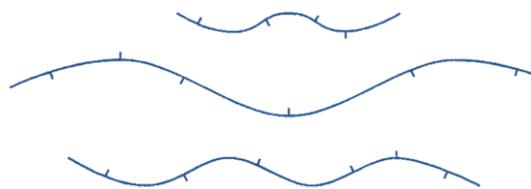
- a) Polietileno de Baixa Densidade (PEBD): moléculas altamente ramificadas;
- b) Polietileno de Baixa Densidade Linear (PEBDL): moléculas com menor incidência de ramificações, sendo que estas se apresentam de forma mais regular e são mais curtas do que no PEBD e;
- c) Polietileno de Alta Densidade (PEAD): moléculas praticamente isentas de ramificações.

A Figura 2 apresenta uma estrutura molecular esquemática para cada um dos três tipos de polietileno mencionados acima.

a)



b)



c)

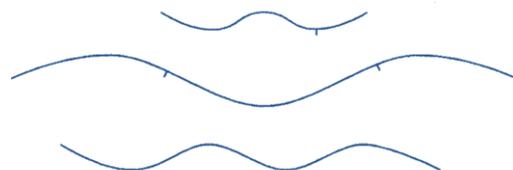


Figura 2 – Estrutura esquemática dos três diferentes tipos de polietileno. a) Polietileno de Baixa Densidade (PEBD). b) Polietileno de Baixa Densidade Linear (PEBDL). c) Polietileno de Alta Densidade (PEAD)

Fonte: Peacock (2000).

Ou seja, para as moléculas de polietileno, em sua maioria, quanto maior a concentração de ramos estruturais, mais baixa a densidade do sólido.

Algumas características do polietileno são: elevada resistência química e à solventes, baixo coeficiente de atrito, maciez e flexibilidade, facilidade de processamento, boas propriedades isolantes, natureza atóxica e inodora e, baixa permeabilidade à água (COUTINHO *et al.*, 2003).

2.3 O Polietileno de Baixa Densidade (PEBD)

O polietileno de baixa densidade (PEBD) é um polímero obtido a partir do eteno exclusivamente por um mecanismo de polimerização via radicais livres a altas pressões. As propriedades características do PEBD o tornam um material bastante apropriado para a fabricação de filmes por sopro, que correspondem a mais da metade de seu consumo.

O PEBD é um polímero semicristalino, que apresenta um grau de cristalinidade de 50% a 60%, ou seja, 50% a 60% de sua estrutura molecular possui um arranjo regular, sendo a parte restante, amorfa (não apresenta ordenação espacial). O elevado grau de ramificações curtas no PEBD o faz resultar em um polietileno mais flexível e com menor ponto de fusão, entre 110°C e 115°C. (COUTINHO *et al.*, 2003).

As propriedades físicas do PEBD são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Propriedades físicas do PEBD

PROPRIEDADES	PEBD
Densidade (g/cm ³)	0.912 - 0.925
Temperatura de fusão cristalina (°C)	102 - 112
Índice de refração (n_D)	1.51 - 1.52
Tração no escoamento (MPa)	6.2 - 11.5
Alongamento no escoamento (%)	100 - 800
Resistência à tração (MPa)	6.9 - 16
Alongamento máximo (%)	100 - 800
Módulo elástico (MPa)	102 - 240
Dureza	40 - 50

Fonte: Adaptado de COUTINHO *et al.* (2003).

Como apresentado na Tabela 1, o PEBD apresenta propriedades como transparência, processabilidade e encolhimento, as quais se devem ao seu alto grau de ramificações. Também, possui alta resistência ao impacto e elevada flexibilidade.

A maior parte das aplicações do PEBD envolve a produção de filmes. Dentre elas:

- Filmes para sacaria industrial;
- Filmes agrícolas;
- Filmes para envase de líquidos;
- Filmes plastificados e laminados para alimentos;
- Filmes de uso geral;
- Fios e cabos;
- Plastificação;
- Embalagens para produtos farmacêuticos e hospitalares.

2.4 O Processo de Produção do PEBD

Uma das vias de produção do PEBD tem seu processo conduzido em reatores tubulares que operam a altas pressões, na faixa de 1000 a 3500 bar e, em condições de temperatura que variam entre 140°C e 330°C. Este reator tubular consiste em um tubo em forma de espiral com comprimentos de até 1000 metros.

O processo tubular a alta pressão inclui três unidades: a unidade de compressão, o reator e o sistema de separação do produto.

O eteno, com altíssimo grau de pureza, é alimentado na seção de compressão onde passa por dois compressores. O compressor primário comprime o eteno até para pressões em torno de 195 bar e o compressor secundário até a pressão de operação do reator.

No reator, juntamente ao eteno, são injetados os iniciadores (ou, agentes de transferência) que darão início às reações em cadeia para a polimerização do eteno, sendo estes em geral, peróxidos orgânicos, mas também sendo usualmente utilizado o oxigênio.

Em relação ao calor envolvido para o desenvolvimento da reação, o reator pode ser dividido em zonas, conforme ilustra a Figura 3, incluindo uma zona de pré aquecimento, onde

o fluido refrigerante, em geral água, escoar através de uma camisa em torno do reator tendo como função aquecer o meio reacional para que este atinja temperatura de até 300°C, suficiente para iniciar a reação; uma ou mais zonas de reação, onde a reação acontece e o fluido da camisa tem como função remover o calor gerado pela reação e; uma zona de resfriamento.



Figura 3 – Esquema de um reator tubular para produção de PEBD

Após o resfriamento, a mistura segue para a seção de separação do gás não reagido do polímero formado. O gás é reciclado para o início do processo e o polímero formado segue para a extrusão hidrostática. Na extrusão, o polímero é forçado através de uma matriz de modo a adquirir uma forma pré-determinada e ainda, garantir as características desejáveis do material.

O produto extrudado, apresentando agora a consistência física de uma resina, é então enviado para armazenagem.

O processo descrito pode ser visualizado conforme esquema representado pela Figura 4 a seguir.

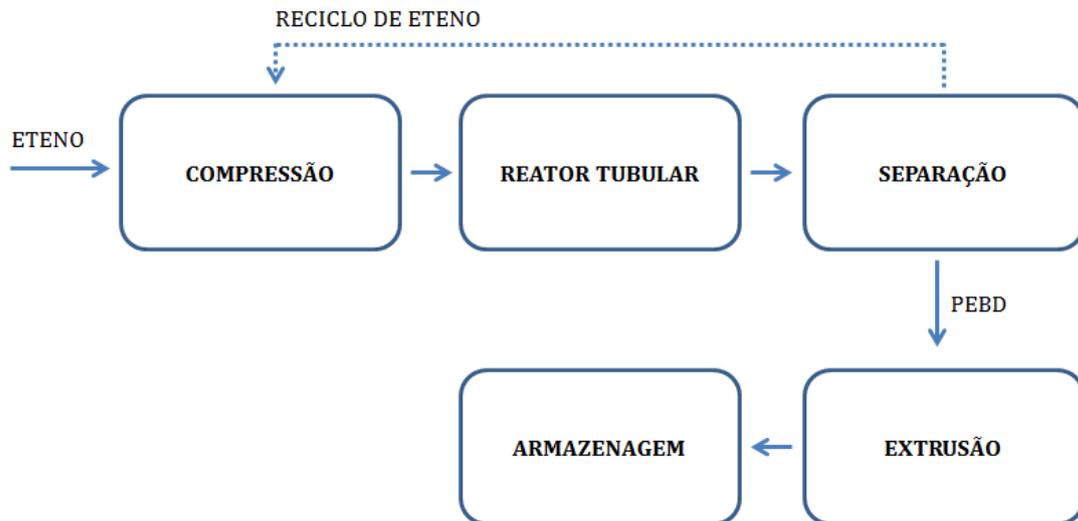


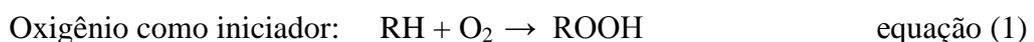
Figura 4 – Esquema do processo produção de PEBD através de um reator tubular de altas pressões

No reator tubular, a conversão do monômero (eteno) é na faixa de 20% a 30% em PEBD produzido.

2.4.1 A Cinética da Polimerização via Radicais Livres

A cinética que descreve o comportamento do meio reacional nas condições de operação é fundamental para poder-se prever os limites operacionais para algumas variáveis do processo. Além disso, é da cinética que dependem as principais propriedades do polímero.

Os produtos de polietileno, entre eles as resinas de PEBD, são produzidos exclusivamente pelo processo de polimerização via radicais livres a altas pressões. A química envolvida na sua produção é relativamente simples, requerendo uma fonte apropriada de radicais livres juntamente com elevadas condições de temperatura e pressão, como descreve o mecanismo geral da equação:



Onde,

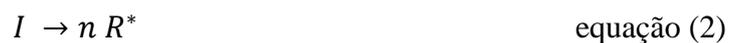
R = eteno.

SILVA (2012) descreve a polimerização via radicais livres.

O processo tem início quando uma ligação da molécula de iniciador se rompe, gerando elétrons livres que irão reagir com o eteno. O eteno se torna então um radical que irá reagir com uma outra molécula de monômero, dando início ao crescimento horizontal da cadeia polimérica, formando-se o polietileno (SILVA, 2012, p. 15).

Em sequência, apresentam-se as etapas principais, com suas respectivas reações químicas, características do processo de polimerização do eteno para a formação do PEBD:

a) Iniciação: A iniciação é o conjunto de reações que desencadeia o processo de polimerização via radicais livres. Ela inicia-se com a decomposição do iniciador (I) em radicais livres (R^*), conforme a reação:

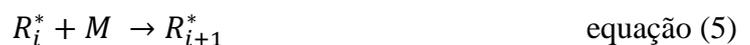


Com a decomposição do iniciador, os radicais livres obtidos irão reagir com o eteno (M) para a formação de moléculas de polímero.



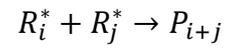
Onde, o índice de R^* refere-se ao comprimento da cadeia de radical livre.

b) Propagação: Segundo SCHMAL (2010), a propagação é a reação na qual o polímero (R_1^*) reage com o eteno (M), proporcionando o crescimento da cadeia polimérica através da adição, em uma unidade, de moléculas de monômero em série.



c) Terminação: A terminação, assim como a iniciação e a propagação, consiste em uma das reações elementares da cinética de radicais livres. Ela promove a

eliminação do radical livre do polímero formado (P), originando uma ou mais moléculas de polímero sem elétrons livres (SCHMAL, 2010).



equação (6)

CAPÍTULO 3

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Revisão Bibliográfica

No início da década de 70, EHRLICH e MORTIMER (1970) realizaram um estudo aprofundado sobre a polimerização do eteno. Neste trabalho, são apresentados procedimentos para obterem-se as equações de taxa de reação, incluídos os efeitos de temperatura e pressão.

CHEN *et al.* (1976) desenvolveram um modelo para a predição do perfil de temperatura e concentração mássica de produto, com considerações de fluxo empistonado, estado estacionário, sem difusão axial, com perfil de pressão constante, mas perfil de velocidade variável e variação das propriedades físicas e do coeficiente global de troca térmica na direção axial.

Uma análise de sensibilidade da conversão e dos pesos moleculares foi desenvolvida por LEE e MARANO (1979) com um modelo de reator bem simples, com pressão, temperatura da camisa e coeficiente de troca térmica constantes, sem difusão. Foram estudados os efeitos de concentração do iniciador, concentração de solvente, parâmetros cinéticos da iniciação, troca térmica e temperatura do fluido da camisa sobre o perfil de

temperatura. Como resultados, chegaram em condições ideais para operação segura do reator e para a maximização da obtenção da concentração mássica de polímero formado.

Um modelo simplificado para a predição dos perfis de temperatura e concentração de produto obtido e estudos de fluidodinâmica foi estudado por DONATI *et al.* (1982). O modelo considerou apenas as reações de iniciação (por oxigênio), propagação e terminação. Todos os radicais, independentemente do tamanho, foram considerados como uma única espécie.

KIPARISSIDES e MAVRIDIS (1985) fizeram um estudo para a otimização do reator, a fim de maximizar a conversão e predição das características de qualidade do produto. Suas considerações foram escoamento do tipo fluxo empistonado em uma única fase com ausência de mistura axial, densidade constante do meio reacional e temperatura da camisa constante em cada zona de aquecimento ou resfriamento. Com o estudo, conseguiram produzir um polímero com qualidade industrial e reproduzível, porém, com baixa conversão, em torno de 20%. Segundo os autores, as baixas conversões foram devidas às dimensões do reator, sugerindo o uso de um maior comprimento de reator para a produção industrial.

No trabalho de KIPARISSIDES *et al.* (1993), foi desenvolvido um modelo para o reator com balanço de massa total e para os componentes individuais, balanço de energia, para o reator e o fluido da camisa, e balanço de *momentum*. As considerações do modelo do reator foram uma única fase de escoamento com velocidade do fluido constante com difusão radial; condições estacionárias para o escoamento com velocidade de fluido e propriedades físicas dos reagentes constantes. 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 obtenção de massa molar do produto final.

CAPÍTULO 4

MODELAGEM DO PROCESSO

4.1. Introdução

Grande parte dos processos químicos industriais é projetada para transformar matérias primas simples em produtos com alto valor agregado, usualmente via reações químicas. Um reator, no qual as transformações químicas ocorrem, tem o papel de proporcionar inúmeras condições a estas transformações, de modo a aproximar os reagentes de tal maneira para que ocorra a reação, proporcionando um ambiente apropriado (temperatura e pressão) para um adequado tempo de reação, permitindo a obtenção do produto desejado.

Para estudar, projetar e analisar o desempenho de um reator tubular a altas pressões bem como aperfeiçoar sua operação, é fundamental dispor de um modelo matemático suficientemente representativo do processo. Este constitui importante ferramenta, pois facilita o entendimento sobre o comportamento do sistema e possibilita a simulação do desempenho em diferentes condições operacionais de maneira mais rápida, barata e segura quando comparada aos testes em plantas industriais.

Para que seja possível prever a conversão dos reagentes e a distribuição de produtos em sistemas reacionais, faz-se necessário desenvolver e implementar um modelo

hidrodinâmico para o escoamento no reator e para o comportamento cinético. A tarefa de modelagem nesse caso consiste em combinar de forma apropriada a desejada simplicidade matemática com o necessário realismo físico.

FOGLER (2009) sugere as seguintes orientações gerais para que se desenvolvam modelos cinéticos e hidrodinâmicos para reatores não ideais:

- a) O modelo precisa ser matematicamente tratável. As equações utilizadas para descrever o reator químico devem ser resolvidas de forma eficiente sem dispêndio computacional excessivo;
- b) O modelo precisa descrever realisticamente as características do reator;
- c) O modelo não deve depender de muitos parâmetros ajustáveis, já que o número excessivo de parâmetros pode transformar o processo de modelagem em mero exercício de ajuste de curva.

4.2. Cinética da Reação de Polimerização

Embora a modelagem da cinética de polimerização do eteno 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 e sua influência na obtenção de produto polimérico ao final da reação. Portanto, o modelo cinético incorporou apenas as informações consideradas cruciais para interpretação fenomenológica do problema. Para tal simplificação, foi considerada uma reação de primeira ordem em que há apenas conversão de monômero em polímero na presença de iniciador.



Com este modelo de mecanismo reacional pode-se determinar a cinética e as taxas de transformação e formação. Inicialmente, determinam-se as taxas de reação em cada etapa:

- a) Taxa de Iniciação:

A partir da equação (2), tem-se:

$$(-r_{I_2}) = k_0 [I_2] \quad \text{equação (8)}$$

$$r_I = 2k_0 [I_2] \quad \text{equação (9)}$$

A taxa de formação do radical R_1^* na etapa de iniciação obtém-se a partir da equação (3):

$$r_{R_1^*} = k_1 [M] \times [I] \quad \text{equação (10)}$$

Portanto, a taxa resultante do iniciador será:

$$r_I = 2k_0 [I_2] - k_1 [M] \times [I] = 0 \quad \text{equação (11)}$$

Determina-se a concentração do íon iniciador em função das concentrações medíveis I_2 e M . Deve-se considerar que apenas parte do iniciador (I_2) se decompõe de maneira a reagir com o monômero. Assim, considera-se que uma fração γ do iniciador reagirá adequadamente. Este γ é a eficiência do iniciador, e seu valor varia entre 0,3 e 0,8 (ODIAN, 2004).

$$[I] = \frac{2\gamma k_0 [I_2]}{k_1 [M]} \quad \text{equação (12)}$$

Pode-se assim determinar a taxa de formação do radical, substituindo a equação (12) na equação (10), ou seja,

$$r_{R_1^*} = 2\gamma k_0 [I_2] \quad \text{equação (13)}$$

b) Taxa de Terminação:

Admite-se a terminação por adição de radicais conforme equação (6):





A taxa do radical R_1^* na terminação será de acordo com as reações anteriores:

$$(-r_{R_1^*}) = k_A [R_1^*]^2 + k_A [R_1^*][R_2^*] + k_A [R_1^*][R_3^*] + \dots + k_A [R_1^*][R_j^*] \quad \text{equação (17)}$$

Ou genericamente, R_1^*

$$(-r_{R_1^*}) = k_A [R_1^*] \Sigma [R_j^*] \quad \text{equação (18)}$$

c) Taxa de Propagação e Terminação em relação ao radical R_1^* e R_j^* , respectivamente.

$$\begin{aligned} r_{R_1^*} = \\ r_{R_1^*} + k_P [R_1^*][M] - k_A [R_1^*] \Sigma [R_j^*] + k_M [M] \Sigma [R_j^*] - k_D [R_1^*] \Sigma [R_j^*] + k_B [B] \Sigma [R_j^*] + \\ k_S [S] \Sigma [R_j^*] \end{aligned} \quad \text{equação (19)}$$

Generalizando para qualquer radical R_j^* :

$$\begin{aligned} (-r_{R_j^*}) = k_P [M] ([R_j^*] - [R_{j-1}^*]) + k_A [R_1^*] \Sigma [R_j^*] + k_M [M] \Sigma [R_j^*] + k_D [R_1^*] \Sigma [R_j^*] + \\ k_B [B] \Sigma [R_j^*] + k_S [S] \Sigma [R_j^*] \end{aligned} \quad \text{equação (20)}$$

Faz-se então a soma das taxas de todos os radicais $\Sigma [r_{R_j^*}] = r_{R_j^*}$, e somam-se as equações (19) e (20). Renomeando $\Sigma [R_j^*] = R_j^*$; definindo $k_t = k_A + k_D$ e desenvolvendo o primeiro termo da taxa da equação (20), ou seja, $([R_j^*] - [R_{j-1}^*])$, obtém-se finalmente a taxa:

$$r_{R_j^*} = 2\gamma k_0 [I_2] - k_t \underbrace{\Sigma [R_1^*] \Sigma [R_j^*]}_{[R^*]^2} \quad \text{equação (21)}$$

No estado de pseudo equilíbrio tem-se $r_{R_j^*} = 0$. Logo,

$$[R^*] = \sqrt{\frac{2\gamma k_0 [I_2]}{k_t}} \quad \text{equação (22)}$$

A taxa de decomposição do monômero M será igual à taxa de iniciação e à soma das taxas de todos os radicais:

$$(-r_M) = (-r_I) + \underbrace{k_M [M] \sum [R_j^*]}_{r_P} \quad \text{equação (23)}$$

Como a taxa de iniciação é muito menor que a taxa de propagação, pois as taxas de formação de decomposição deste iniciador são muito rápidas, pode-se desprezá-la frente à taxa de propagação dos radicais. Substituindo a equação (22), obtém-se finalmente:

$$(-r_M) = k_P [M] \sqrt{\frac{2\gamma k_0 [I_2]}{k_t}} \quad \text{equação (24)}$$

Considerando-se ainda uma única constante global (k) para a reação de formação dos polímeros:

$$(-r_M) = k [M] \sqrt{2\gamma [I_2]} \quad \text{equação (25)}$$

Para determinar-se a taxa de formação dos polímeros, tem-se igualmente por definição:

$$(r_{P_j}) = (-r_M) \quad \text{equação (26)}$$

Nesta cinética proposta, considerou-se para elaboração da simulação a equação (25) para formação de produto, representando sua ocorrência espontânea. Da mesma forma, a reação é finalizada quando não mais houver a presença de monômero e iniciador no sistema reacional. Portanto, deve-se admitir implicitamente 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 bem como que não haja excesso de iniciador no reator, evitando-se perdas agregadas desnecessárias ao processo produtivo.

4.3. Ferramenta Numérica – Simulador ANSYS® CFX®

A Fluidodinâmica Computacional (*CFD* - Computational Fluid Dynamics) 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 análises sem as desvantagens de custo e tempo de experimentos laboratoriais elevados. Na área de reatores de polimerização podem-se encontrar trabalhos como o de KIPARISSIDES *et al* (1993) e BRANDOLIN (1999) 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 com condições de alta pressão e temperatura, como no caso do PEBD.

O CFD permite a análise de sistemas de equações diferenciais parciais que envolvem problemas de escoamento de fluidos, transferência de calor e outros processos, em função da obtenção de soluções numéricas para o cálculo de pressões, velocidade e temperatura através de simulações computacionais.

Os códigos de CFD são estruturados em modelos matemáticos baseados nas equações diferenciais de Conservação de Massa, Quantidade de Movimento e Energia aplicadas ao escoamento, além das equações de estado referentes ao problema.

Inúmeros códigos comerciais (*softwares* de simulação) têm sido amplamente testados para simular o escoamento interno em reatores tubulares, onde a flexibilidade de tais ferramentas proporcionam a análise crítica em termos de projeto e otimização dos modelos de reatores tubulares utilizadas nas mais diversas áreas do conhecimento.

Entre um dos códigos utilizados nas indústrias, a partir da década de 1990, para a simulação de escoamento em reatores tubulares está o CFX®, posteriormente, ANSYS® CFX®.

O ANSYS® CFX® é um *software* de alta performance com propósito geral em fluidodinâmica que vem sendo aplicado para a resolução de problemas de escoamento de fluidos ao longo de mais de 20 anos. Inúmeros métodos de solução podem ser utilizados na resolução de sistemas de escoamento de fluidos no *software* ANSYS® CFX®, sendo o mais comum, a técnica de volumes finitos (ANSYS® CFX® – SOLVER THEORY GUIDE, 2010).

Nesta técnica, a região de interesse é dividida em pequenas sub-regiões as quais são denominadas volumes de controle, onde as equações são discretizadas e solucionadas

iterativamente para cada volume de controle. Desta forma, como resultado, uma aproximação do valor de cada variável considerada no sistema em cada ponto específico pertencente ao domínio (volume de controle) determinado pode ser obtida.

O *software* ANSYS® CFX® apresenta-se como um simulador dinâmico orientado a equações que implementa uma linguagem de modelagem orientada a objetos, enriquecida com um ambiente gráfico que permite modelagens de processos dinâmicos e estacionários.

No presente trabalho, o simulador ANSYS® CFX® foi utilizado por apresentar vantagens na composição dos compartimentos do modelo, na biblioteca de modelos disponíveis e na existência de ambientes de otimização e estimação de parâmetros.

4.3.1. Fluidodinâmica Computacional – Equações Governamentais

As leis básicas que governam o escoamento dos fluidos e a transferência de calor podem ser escritas na forma diferencial quando o interesse é o comportamento detalhado ponto a ponto de um campo de escoamento ou seus efeitos sobre os dispositivos que atuam no sistema. Estas equações representam as leis de conservação e podem ser derivadas considerando uma determinada quantidade de matéria ou massa de controle e suas propriedades extensivas, tais como massa e momento (ANSYS® CFX® – SOLVER THEORY GUIDE, 2010).

Sendo assim, o sistema do trabalho 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 (admitindo-se, para este estudo, que o fluido é newtoniano). As equações de *Navier – Stokes* são equações diferenciais que descrevem o escoamento do fluido, e que diferentemente das equações algébricas, não procuram estabelecer uma relação entre as variáveis de interesse, mas sim, estabelecendo relações entre as taxas de variação ou fluxos destas quantidades, correspondendo em termos matemáticos, às suas derivadas.

Não foi utilizada a equação de balanço de energia, pois se admite que o sistema tenha temperatura constante, como mostrado teórica e experimentalmente por OLIVEIRA (1995).

4.3.1.1. Conservação de Massa

Em termos de volume de controle, para as equações de *Navier – Stokes*, a taxa de fluxo de massa saindo da superfície de controle deve ser igual à taxa de variação de massa para dentro do volume de controle, ou seja, a massa deve ser conservada. De uma forma genérica, utilizando-se o operador vetorial ∇ , a equação da Conservação de Massa ou equação da continuidade pode ser descrita na forma da equação (27) (BIRD *et al.*, 2002).

$$\left[\frac{\partial \rho}{\partial t} + (\nabla \cdot \rho \nabla) = 0 \right] \quad \text{equação (27)}$$

Ou, ainda:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial \rho(u)}{\partial x} + \frac{\partial \rho(v)}{\partial y} + \frac{\partial \rho(w)}{\partial z} = 0 \quad \text{equação (28)}$$

Onde o primeiro termo do lado esquerdo da equação (27) representa a taxa de variação de massa em termos do volume de controle escolhido e, o segundo termo do lado esquerdo da equação representa o fluxo de massa para fora da superfície de controle, em termos de velocidade, nas direções x , y e z .

4.3.1.2. Balanço da Quantidade de Movimento

As equações de *Navier – Stokes* também descrevem a conservação da quantidade de movimento dos sistemas. A Conservação de Movimento consiste em uma lei fundamental da natureza, no qual caso nenhuma força aja sobre o sistema, o movimento deste sistema permanecerá constante, conforme descrito nas equações (29), (30) e (31).

$$\rho g_x - \frac{\partial \rho}{\partial x} + \mu \cdot \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right) = \rho \frac{du}{dt} \quad \text{equação (29)}$$

$$\rho g_y - \frac{\partial \rho}{\partial y} + \mu \cdot \left(\frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial z^2} \right) = \rho \frac{dv}{dt} \quad \text{equação (30)}$$

$$\rho g_z - \frac{\partial \rho}{\partial z} + \mu \cdot \left(\frac{\partial^2 w}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 w}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 w}{\partial z^2} \right) = \rho \frac{dw}{dt} \quad \text{equação (31)}$$

4.4. Parâmetros de Projeto

4.4.1. Balanço de Massa

O modelo desenvolvido para o reator é do tipo sem mistura axial considerando-se fluido homogêneo. As equações de balanço tem como variável independente a distância axial z , ao longo de onde serão integradas. Para um volume infinitesimal dV , o balanço de massa para a espécie de monômero M é:

$$F_{M0} - F_M + \int^V r_M dV = \frac{dN_M}{dt} \quad \text{equação (32)}$$

Ou,

$$F_{j0} - F_j + \int^V r_j dV = \frac{dN_j}{dt} \quad \text{equação (33)}$$

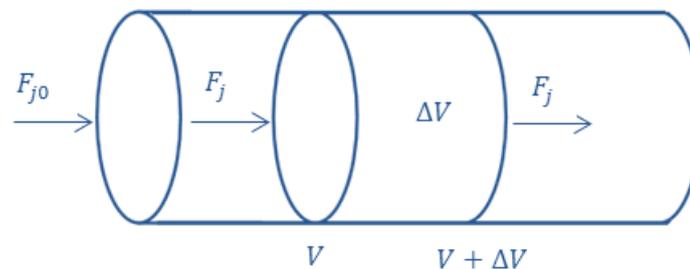


Figura 5 - Balanço molar para a espécie j no volume ΔV

Fonte: Adaptado de Fogler (2009).

Resolvendo a equação (32) a partir de um balanço molar para a espécie de monômero M em um segmento diferencial do volume do reator, ΔV , conforme representado na Figura 5:

$$\text{Entrada} - \text{Saída} + \text{Geração} = \text{Acúmulo}$$

$$F_M|_V - F_M|_{V+\Delta V} + r_M \cdot \Delta V = 0 \quad \text{equação (34)}$$

Dividindo-se a equação (32) por ΔV :

$$\left[\frac{F_{M|V+\Delta V} - F_{M|V}}{\Delta V} \right] = r_M \quad \text{equação (35)}$$

Sendo o termo entre colchetes similar à definição de derivada,

$$\lim_{\Delta x \rightarrow 0} \left[\frac{f(x+\Delta x) - f(x)}{\Delta x} \right] = \frac{df}{dx} = r_M \quad \text{equação (36)}$$

Rearranjando-se a equação (36) e, tomando-se o limite quando ΔV tende a zero, obtém-se, de forma diferencial, o balanço molar em estado estacionário do reator tubular.

$$\frac{dF_M}{dV} = r_M \quad \text{equação (37)}$$

Rearranjando a equação (37), sabendo-se que o elemento de volume dV é igual ao produto da área da seção transversal A do reator tubular, pelo elemento de comprimento dz , o balanço de massa para o monômero M fica:

$$\frac{1}{A} \frac{dF_M}{dz} = r_M \quad \text{equação (38)}$$

4.4.2 Geometrias

O sistema a ser inicialmente estudado, consiste em um reator tubular de polimerização de 1000 metros de comprimento, com 0,5 metros de diâmetro externo, sendo 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 do modelo, foi simulado apenas um trecho do reator (volume de controle). Com o intuito de diminuir o tempo computacional nesta etapa inicial, utilizou-se uma geometria de reator com apenas 1 m de comprimento. Durante todo o trabalho, as simulações desprezaram a curvatura apresentada pelo espiralamento (com

diâmetro de 0,5 m) da unidade experimental, visto que o efeito de curvatura não é significativo para este sistema.

A geometria inicial deste trabalho, identificada como Reator Simples, constitui-se assim em um tubo de mistura de reagente, cuja entrada principal apresenta fluxo constante de eteno gasoso, somado ao iniciador para a reação (oxigênio), conforme segue na Figura 6.

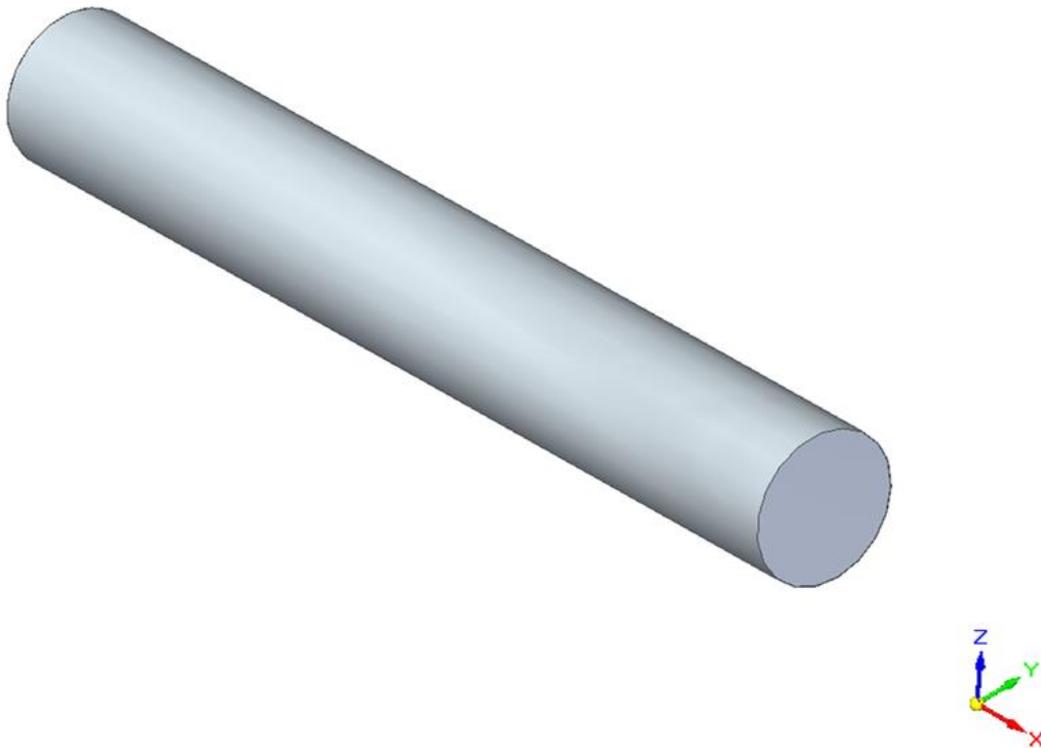


Figura 6 – Geometria utilizada para a representação do Reator Simples

Foi utilizado o sistema de coordenadas cilíndricas, conforme Figura 6. As condições iniciais e de contorno utilizadas para resolver o sistema de equações de balanço foram: reator cheio de monômero e de solvente no início das simulações, bem como na alimentação, com perfil uniforme e velocidade nula nas paredes do reator.

Apesar da geometria simplificada, o processo para produção de polietileno via reator tubular consiste em um processo de elevada manutenção e de grau de rentabilidade limitado. Assim, modelos que representem novas geometrias a este reator tubular de maneira a apresentarem possibilidades de desenvolvimento de processo bem como condições operacionais que gerem mais lucro, são de grande interesse.

Pretendendo-se atingir tal objetivo, desenvolveu-se uma geometria capaz de aumentar o tempo com que os reagentes permanecessem no reator, buscando-se aumentar consequentemente sua conversão em produto desejado (PEBD).

Para sistemas como este, com escoamento contínuo, quanto maior ou mais longo for o reator, mais tempo levará para os reagentes escoarem completamente através dele e assim mais tempo para que reajam. Por conseguinte, a conversão torna-se função do volume do reator.

Conforme demonstrado na equação (37), o grau de extensão de uma reação alcançado em um reator ideal com escoamento contínuo não depende da sua forma, mas apenas do seu volume total. Sendo assim, por objetivar o desenvolvimento de uma geometria que apresente um aumento na conversão de mols transformados ou formados em relação ao número de mols iniciais presentes no reator, buscou-se elevar o volume total apresentado pelo reator, obtendo-se a geometria apresentada na Figura 7, identificada neste trabalho como Reator Modificado.

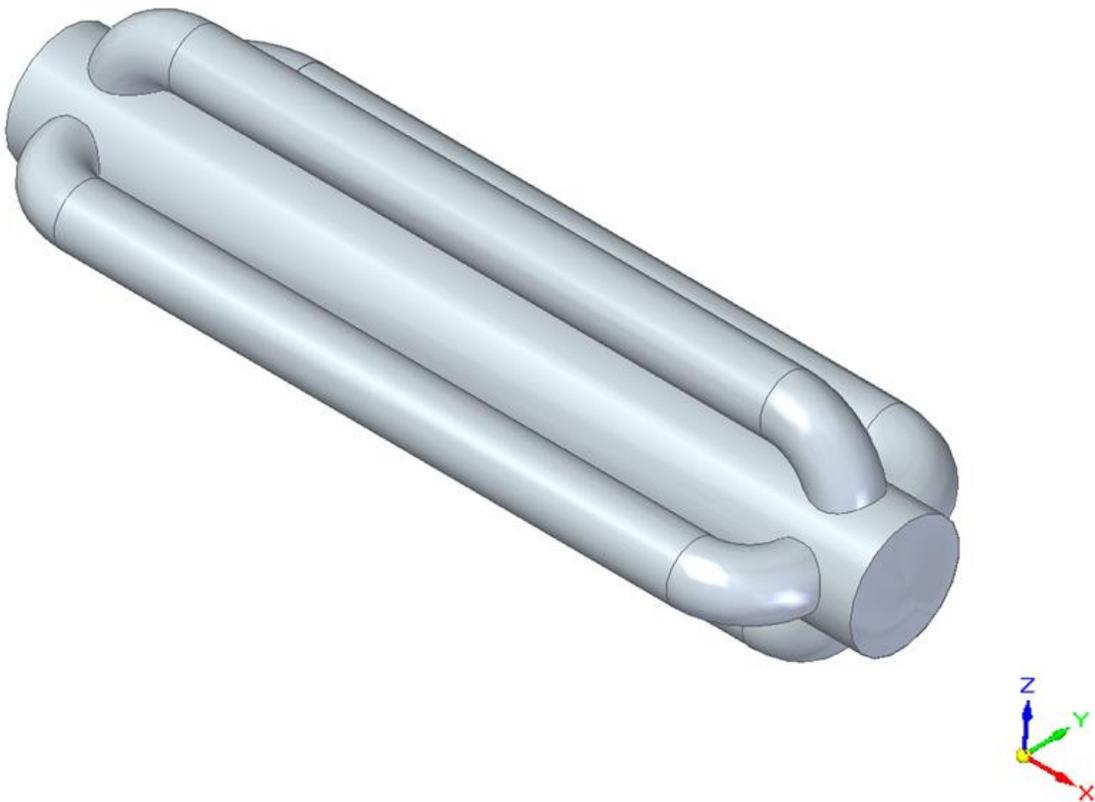


Figura 7 – Geometria utilizada para a representação do Reator Modificado

Assim, de maneira a alinhar-se o comportamento característico do reator tubular com a concentração mássica de produto obtido, busca-se com esta geometria apresentada uma aplicabilidade igualmente funcional em conjunto com a determinação de estimativa de rendimento mais eficiente.

Na tabela em sequência apresentam-se o dimensionamento dos reatores utilizados nas simulações, justificando-se o volume aumentado em cerca de duas vezes do Reator Modificado comparativamente ao Reator Simples.

Tabela 2 – Dimensionamento das geometrias dos reatores utilizados nas simulações

DIMENSIONAMENTO		REATOR SIMPLES	REATOR MODIFICADO
Diâmetro do corpo do reator (m)		0,500	0,500
Raio do reator (m)		0,250	0,250
Comprimento (m)		1,000	1,000
	Diâmetro dos tubos (m)	-	0,300
Tubos adjacentes	Raio dos tubos (m)	-	0,150
	Comprimento dos tubos (m)	-	0,750
Volume Total (m ³)		0,196	0,408

4.4.3. Condições de Operação

A base para o cálculo das propriedades da reação foi obtida através da modificação da biblioteca CCL (CCL – CFX[®] Comand Language) do próprio *software* ANSYS[®] CFX[®] adaptada para esta simulação a partir do modelo cinético descrito no item 4.2 de maneira a definirem-se os parâmetros e as expressões específicas da reação de polimerização do eteno.

Ainda, utilizaram-se do banco de dados disponibilizado pelo *software*, as características e propriedades dos reagentes reacionais (eteno e, oxigênio – iniciador) necessárias à inicialização da reação.

Como o objetivo do trabalho é, entre outras situações, verificar o comportamento do escoamento durante a operação normal do reator, as simulações foram realizadas considerando-se operação no estado estacionário.

Os valores fixados para execução da reação química na simulação e tarefa de estimação de parâmetros foram:

- a) Concentração mássica de eteno;

- b) Concentração mássica de oxigênio e;
- c) Velocidade de entrada dos fluidos nos reatores;

As concentrações iniciais de reagente e iniciador foram utilizados seguindo parâmetros de projetos reais. Assim, as frações mássicas iniciais consideradas foram 0,4122 e 0,5878 para monômero e iniciador, respectivamente. Todo o trabalho foi desenvolvido utilizando-se frações mássicas (ou, conseqüentemente, concentrações mássicas), evitando número excessivo de conversões de unidades.

A velocidade de entrada do fluido no reator foi ajustada para 2,5 m/s de acordo com o trabalho de VIANNA JR. (2003).

Na Tabela 3, são apresentadas as características principais da estrutura da geometria dos reatores utilizados à simulação cujas propriedades poderiam vir a interferir no escoamento suave da reação em seu interior.

Tabela 3 – Propriedades da estrutura geométrica dos reatores simulados

Material: AÇO	
Propriedades do material	
Densidade (kg/m³)	7.833,000
Tensão de escoamento (bar)	2.620,010
Elongação (%)	0,000

Na Tabela 4, em sequência, são apresentados os parâmetros utilizados para o desenvolvimento da reação de polimerização do eteno cuja carga foi utilizada como fonte para execução das simulações deste trabalho.

Tabela 4 - Condições de Operação da Reação

CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO	
Pressão de entrada no reator (bar)	2.013,000
Eficiência do iniciador (adm)	0,630
Constante cinética global (1/s)	3,50E-04
Eteno	
Massa molar (kg/kmol)	28,050
Viscosidade dinâmica (kg/m.s)	1,027E-05
Oxigênio	
Massa molar	31,990
Viscosidade dinâmica (kg/m.s)	1,92E-06
Massa molar polietileno de baixa densidade formado (kg/kmol)	30.000,000

CAPÍTULO 5

RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Introdução

Em diversos trabalhos publicados, foram realizados estudos sobre a otimização do reator tubular para a produção de polietileno de baixa densidade, buscando um máximo de produtividade, sem esquecer-se dos investimentos necessários a tal obtenção. Para tanto, é fundamental a presença de um projeto de investimento detalhado, com informações técnicas precisas e consolidadas, de maneira a validar-se o estudo e permitir seu desenvolvimento planejado e sustentável economicamente.

A otimização do processo produtivo pode estar assim em investir-se em novo maquinário ou melhorar-se substancialmente aquele já existente, consistindo este último na proposta deste trabalho, onde a partir da identificação da oportunidade de melhoria no processo, passa-se a aprofundar-se e avaliar-se o projeto técnica e financeiramente.

Neste capítulo são apresentados inicialmente os resultados referentes à implementação da geometria proposta, sendo em seguida a discussão dos resultados

simulatórios a partir deste modelo, criando-se por fim uma análise financeira comprobatória da eficiência do estudo proposto.

5.2. Estudos de Verificação do Comportamento do Reator

5.2.1. Visualização do escoamento

Embora o estudo quantitativo da dinâmica seja de extrema importância, a visualização do escoamento dos fluidos no interior do reator é fundamental.

A geração de linhas de corrente permitiu a indicação instantânea do movimento dos fluidos no reator ao longo de seu campo de escoamento (ou seja, de seu volume total). A partir de então se pôde acompanhar o caminho das partículas de fluido à medida que se movimentavam ao longo dos reatores.

Para o Reator Simples, conforme apresentado na Figura 8, percebe-se o fluido como composto de camadas adjacentes muito finas de fluido, que escoam de forma suave umas sobre as outras de maneira uniforme, observando-se feixes contínuos e regulares, sem perturbações transversais.

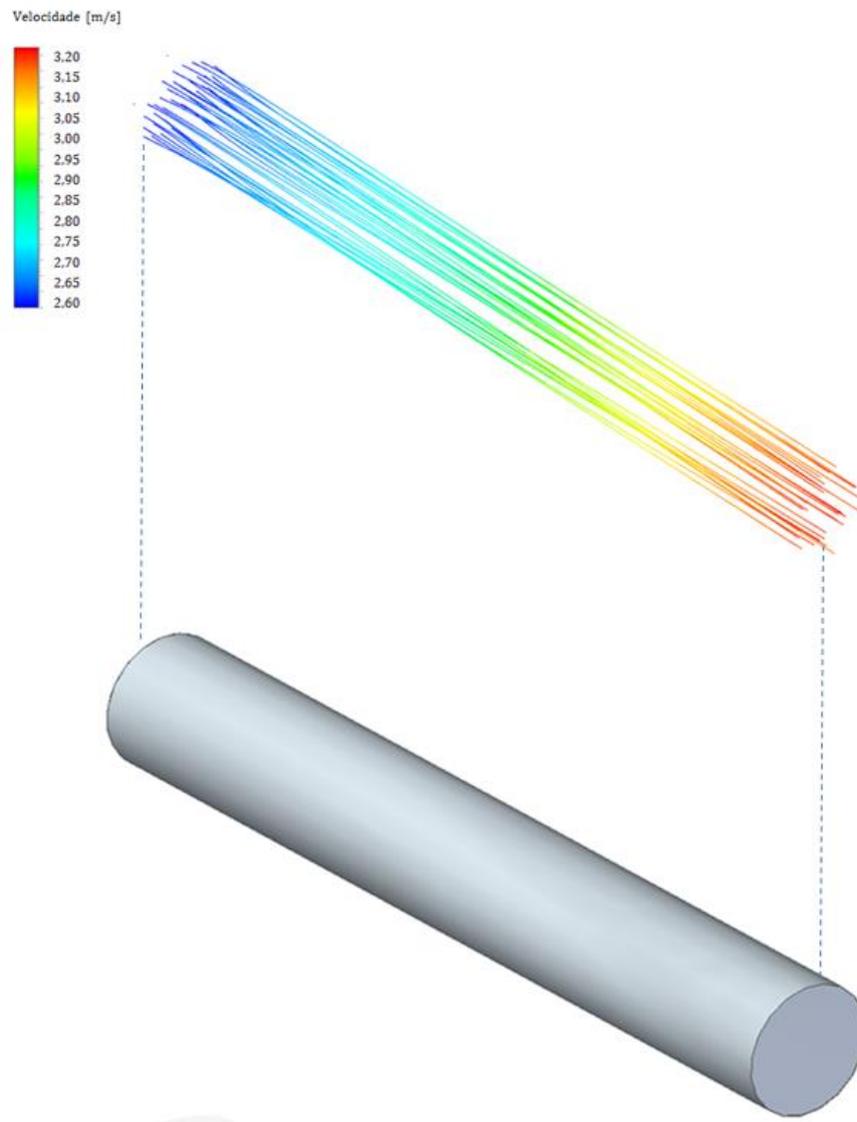


Figura 8 – Linhas de corrente para o comportamento dos fluidos no interior do Reator Simples

Conforme a Figura 9, para o Reator Modificado, devido à presença de obstáculos (cotovelos), conforme será apresentado no item 5.2.3, observa-se que as os feixes contínuos deixam de ser regulares, mostrando claras perturbações laterais. Isso significa que a velocidade superou algum valor crítico, provocando instabilidades nas linhas de fluxo, contribuindo consequentemente com a turbulência gerada, provocando determinada homogeneidade na reação, acarretando possivelmente maior obtenção de produto desejado obtido ao final do comprimento do reator.

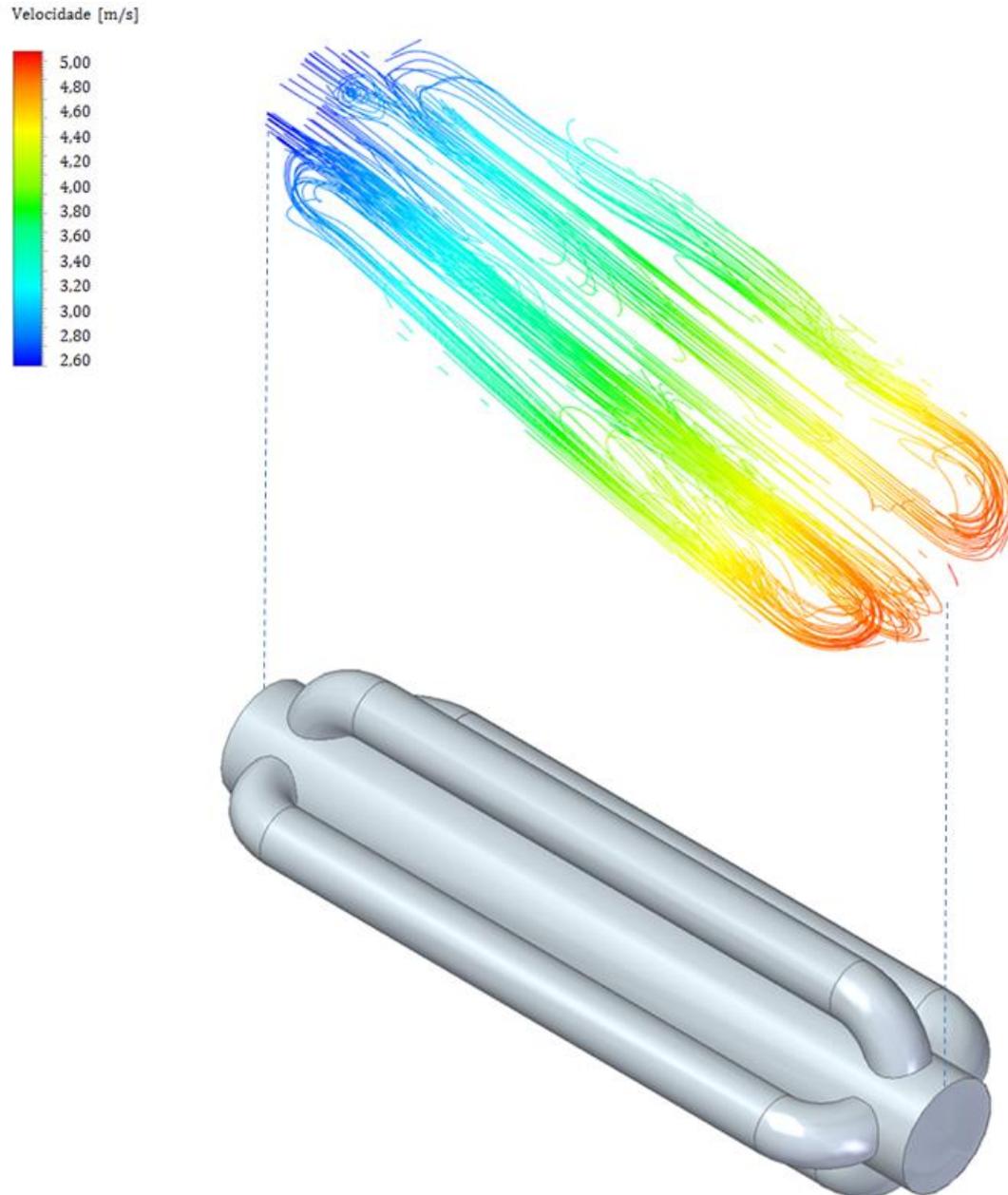


Figura 9 – Linhas de corrente para o comportamento dos fluidos no interior do Reator Modificado

5.2.2. Concentração mássica de polímero obtido

Para a verificação do perfil de concentração mássica de polímero, foi considerado inicialmente propriedades de fluido newtoniano, sendo conforme capítulo anterior, fixados valores para execução da simulação de concentração mássica de eteno, concentração mássica de oxigênio e, velocidade de entrada dos fluidos no reator.

O perfil axial de concentração mássica de polímero obtido ao longo dos reatores através das simulações pode ser visto nas Figuras 10 e 11.

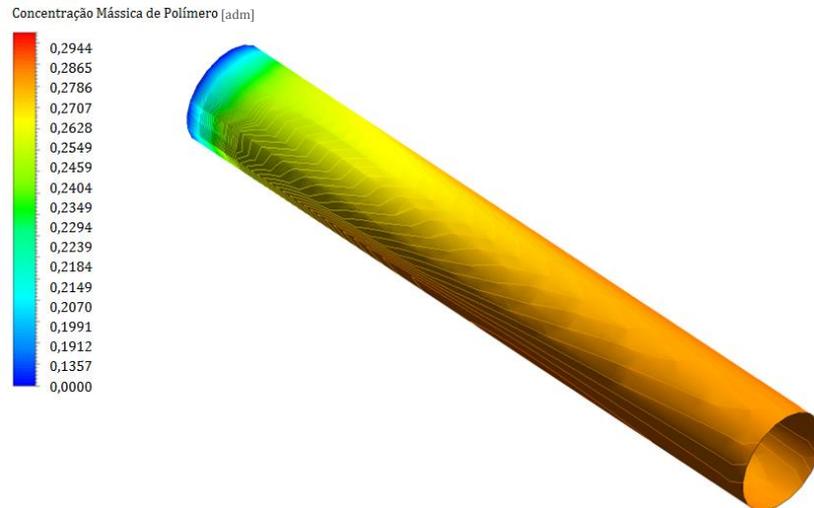


Figura 10 – Perfil de concentração mássica de material polimérico ao longo do Reator Simples

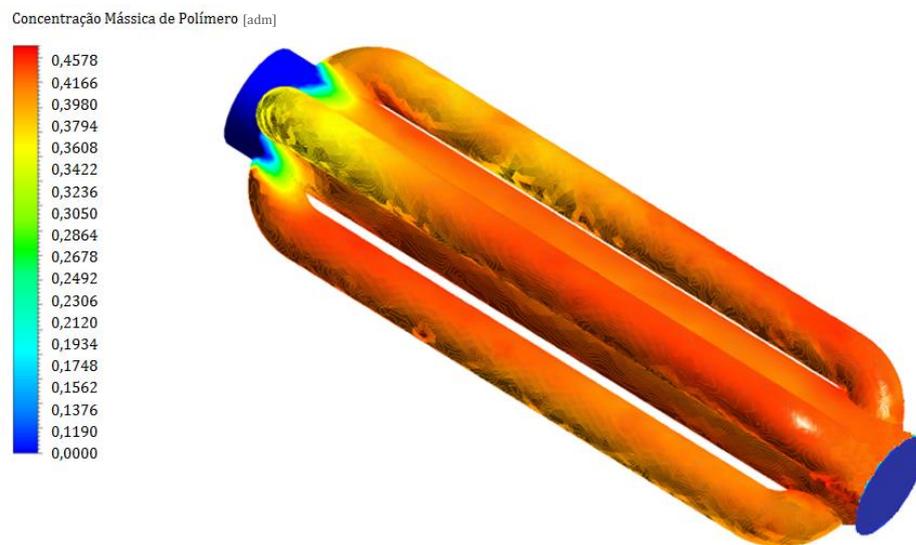


Figura 11 – Perfil de concentração mássica de material polimérico ao longo do Reator Modificado

Observa-se com as Figuras 10 e 11 que os reagentes são continuamente consumidos à medida que são dosados aos reatores, demonstrando variação axial da concentração através dos mesmos.

Por mais que a reação de polimerização de eteno seja lenta e devido a isso, mudanças de concentração no trecho considerado do reator sejam pequenas, percebe-se que no Reator

Modificado da Figura 11, a equação do balanço molar para reatores tubulares com escoamento contínuo se aplica igualmente como para o reator com área de seção transversal constante da Figura 10.

Desta forma, a partir da modificação estrutural proposta ao reator tubular, com o intuito principal em aumentar-se o volume disponibilizado à mistura reacional, percebeu-se que para sistemas com escoamento contínuo como este, conforme há um aumento do volume do reator, aumenta-se o tempo com que os reagentes permanecem no mesmo, aumentando-se consequentemente a conversão em produto desejado.

Ou seja, mesmo a simulação em questão sendo desenvolvida em regime estacionário, o conceito das equações de projeto aos reatores tubulares é igualmente aplicável, fazendo com que o grau de extensão da reação de polimerização nos reatores não dependa de sua forma, mas sim de seu volume total, tornando a obtenção da concentração mássica do polímero formado uma função do volume do reator, obtendo-se assim uma maior concentração mássica de polímero formado ao longo do Reator Modificado comparativamente ao Reator Simples, conforme demonstrado nos Gráficos 1 e 2 em sequência.

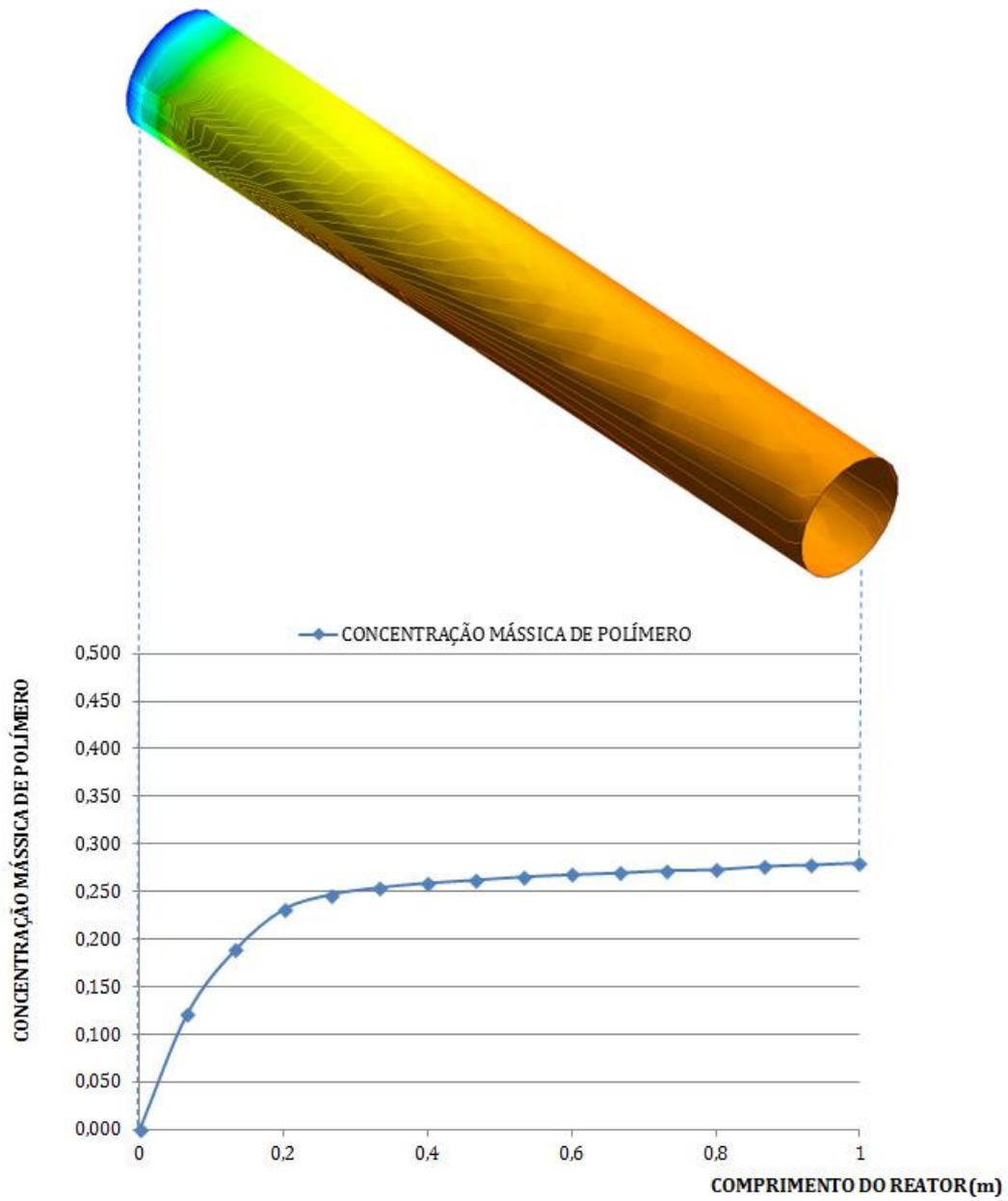


Gráfico 1 – Perfil de concentração mássica de material polimérico ao longo do Reator Simples

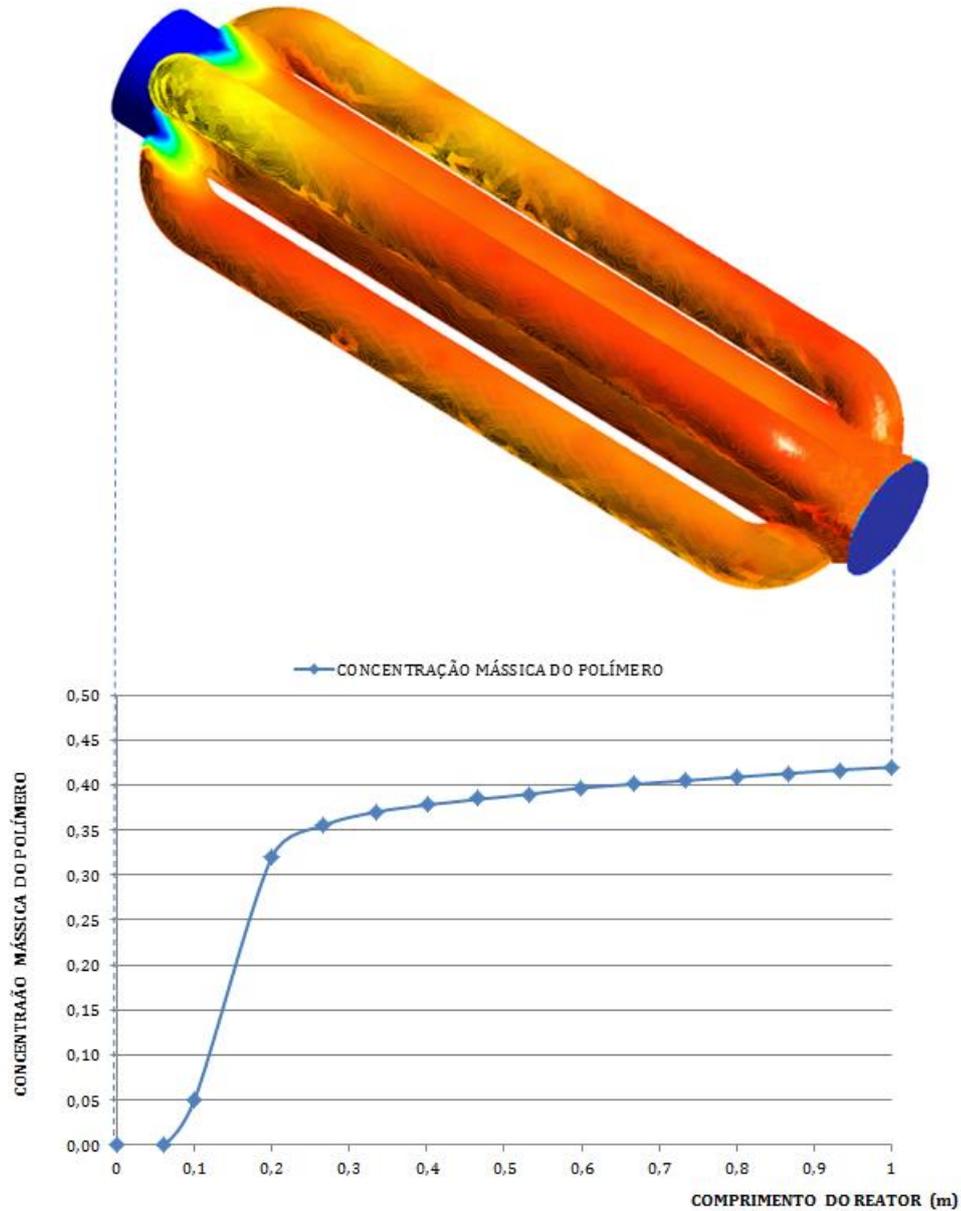


Gráfico 2 – Perfil de concentração mássica de material polimérico ao longo do Reator Modificado

Com os gráficos denota-se que para o reator com maior volume disponibilizado ao desenvolvimento da reação (Reator Modificado), maior a concentração mássica de polímero obtido ao longo do reator, obtendo-se para este concentração mássica em 0,42 comparativamente à 0,28 do Reator Simples, um aumento para este caso em 50% a mais de concentração mássica polimérica formada, comprovando-se empiricamente o conceito implicado pela equação (37).

5.2.3. Queda de pressão nos reatores

Uma quantidade de interesse para a análise do escoamento e desenvolvimento da reação nos reatores é o gradiente de pressão (ou, queda de pressão), ΔP . No escoamento de fluidos, o ΔP é usado para designar a queda de pressão e, portanto, sendo definido como $P_1 - P_2$, conforme esquema abaixo.

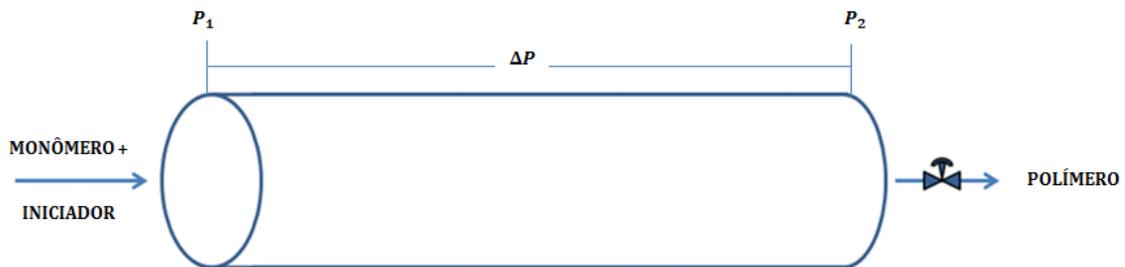


Figura 12 – Diferencial de pressão para o reator tubular para produção de PEBD

Em reações em fase líquida, a concentração de reagentes não é afetada de forma significativa mesmo por variações relativamente grandes na pressão total. Consequentemente, pode-se ignorar totalmente o efeito da queda de pressão sobre a velocidade de reação. Entretanto, em reações em fase gasosa, a concentração das espécies reagentes é proporcional à pressão total; logo, a consideração adequada dos efeitos de queda de pressão sobre o sistema reacional pode, em muitos casos, ser um fator chave no sucesso ou falha da operação do reator (FOGLER, 2009).

Os resultados apresentados nas Figuras 13 e 14 comparam as quedas de pressões entre as geometrias utilizadas para simulação, onde se observa que o gradiente de pressão ao longo do comprimento do Reator Simples é significativamente menor em relação àquele do Reator Modificado.

Pressão Total [bar]

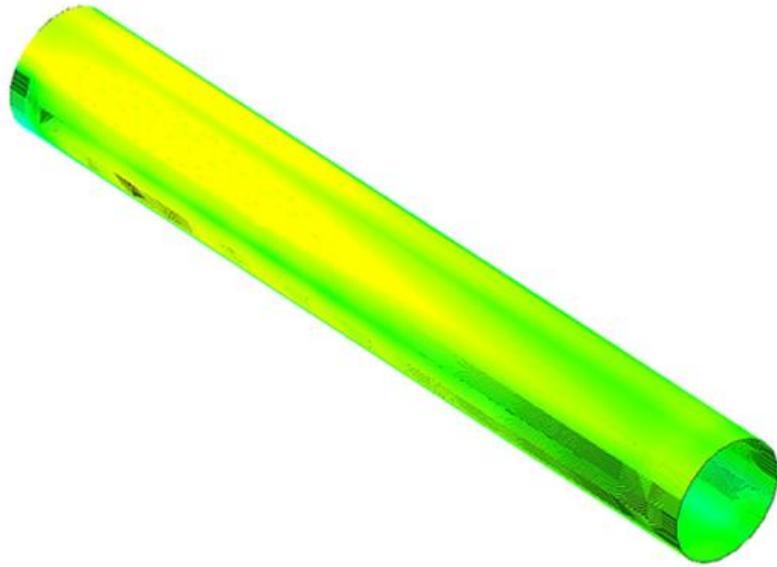
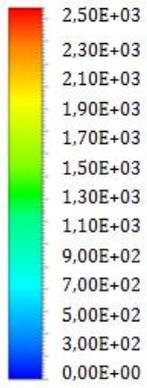


Figura 13 - Perfil de pressão total ao longo do comprimento do Reator Simples

Pressão Total [bar]

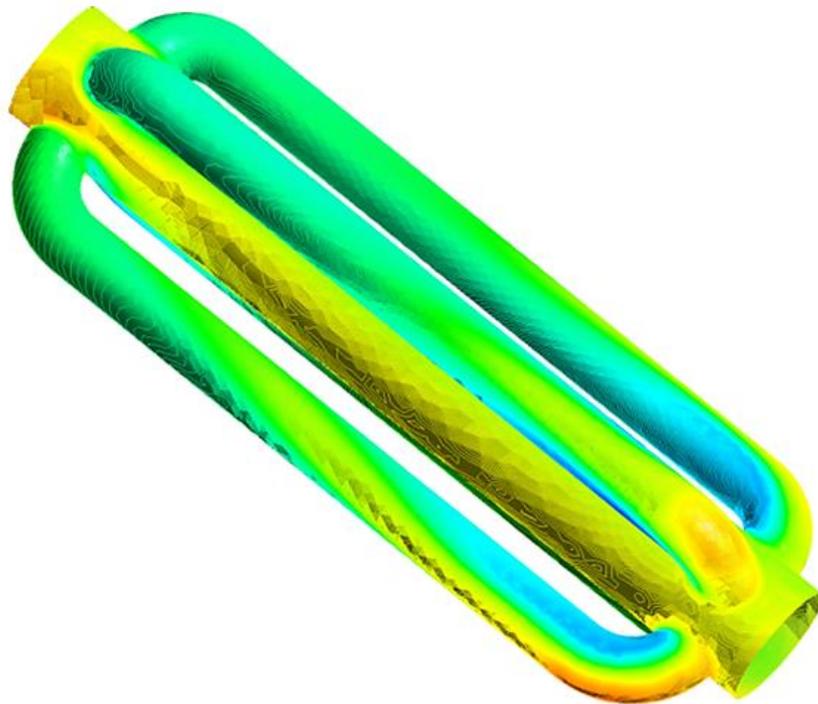
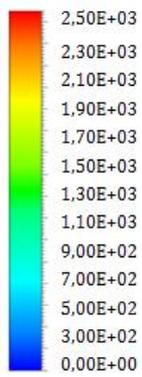


Figura 14 - Perfil de pressão total ao longo do comprimento do Reator Modificado

A queda de pressão existente no Reator Simples é justificada pelos efeitos viscosos da reação de polimerização no interior do reator, representando uma perda irreversível de pressão, ou seja, à medida que ocorre o escoamento dos fluidos no interior do reator, um gradiente de pressão ΔP é gerado pelo atrito, obtendo-se um valor medido em 743 bar.

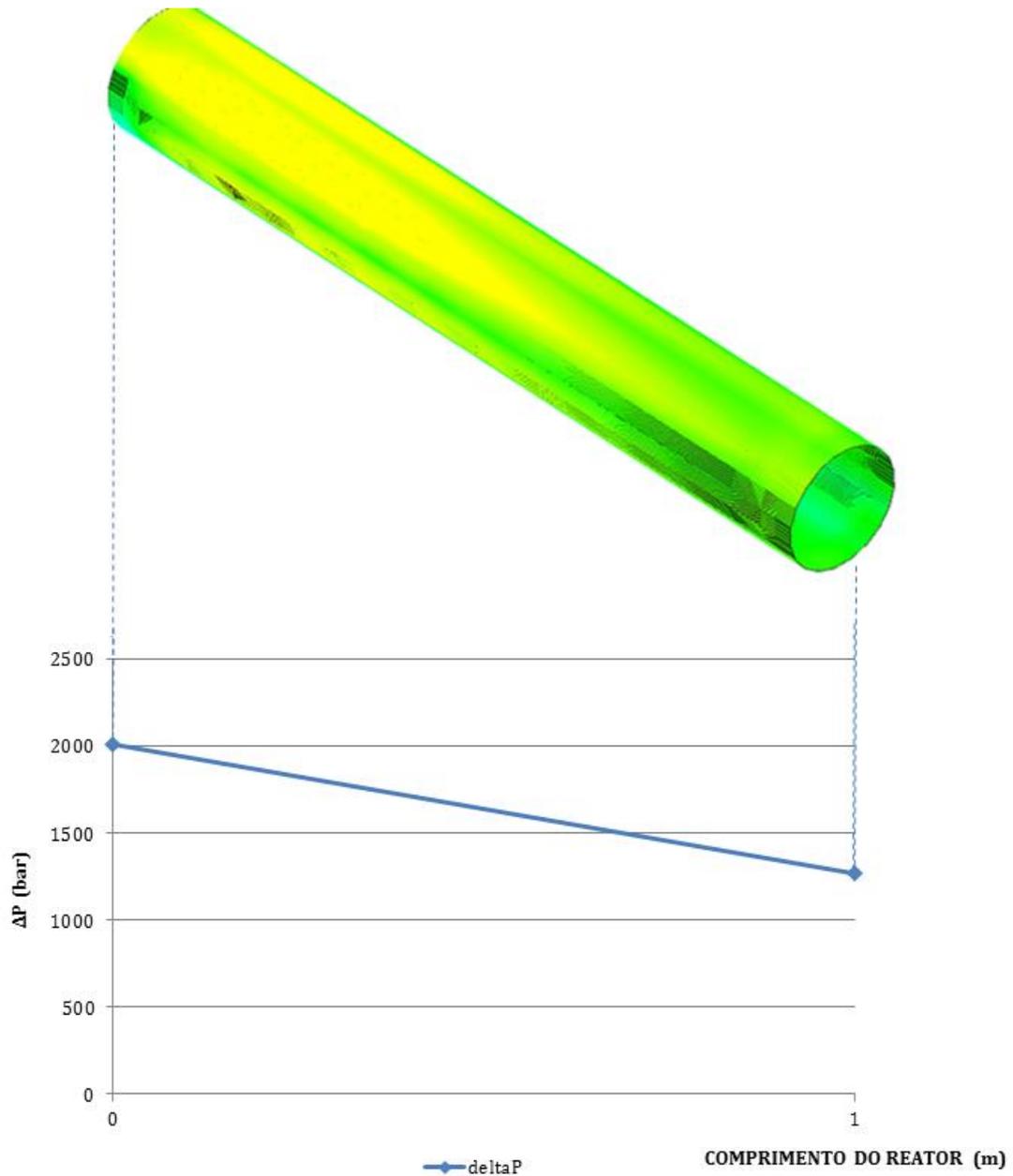


Gráfico 3 – Diferencial de pressão ao longo do comprimento do Reator Simples

Para o Reator Modificado, por este apresentar em sua estrutura, além do corpo do reator, cotovelos para possibilitar o aumento volumétrico total do mesmo, uma queda de pressão mais elevada é presente, visto que estes componentes (cotovelos) interrompem o

escoamento suave da reação no reator causando perdas adicionais à perda por atrito convencional devido à separação do escoamento e à mistura que eles induzem, gerando um ΔP em 1.873 bar.

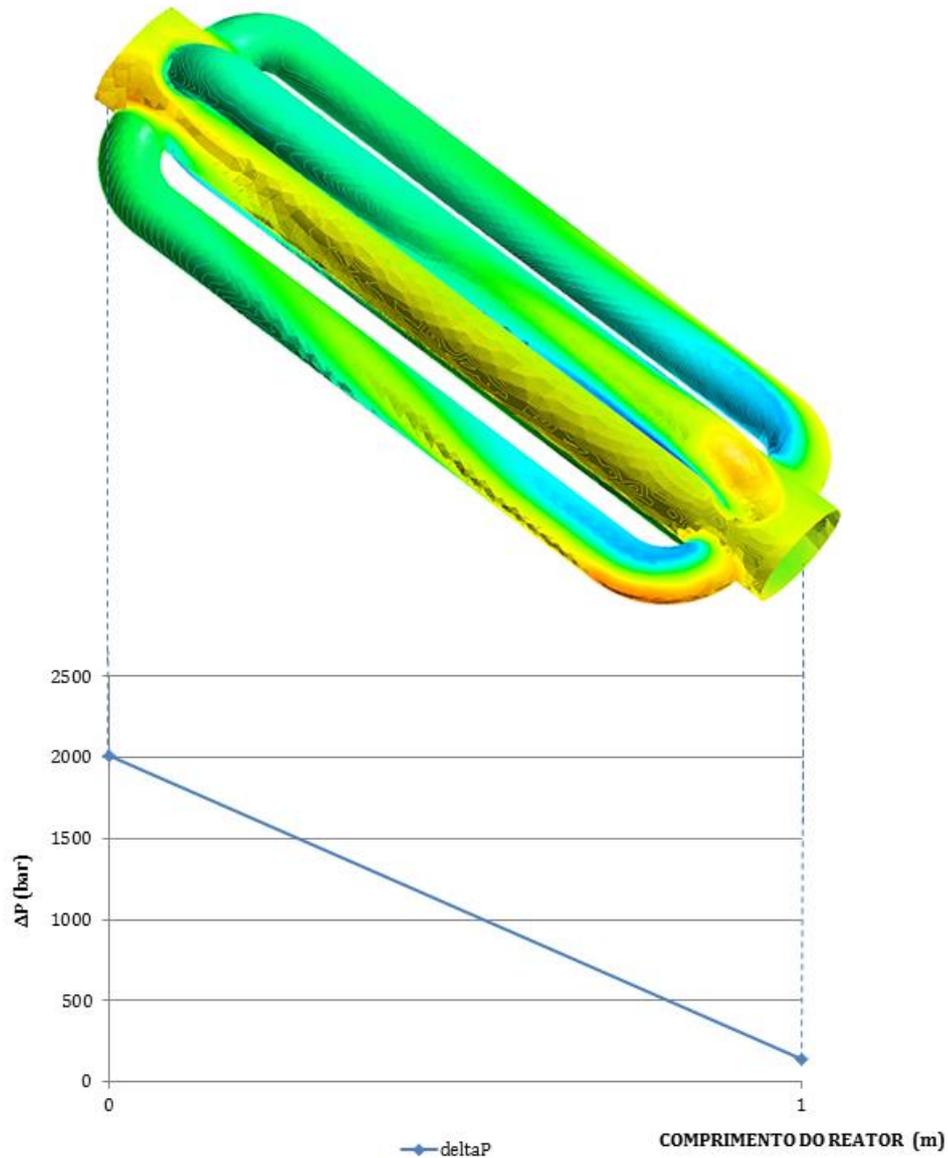


Gráfico 4 – Diferencial de pressão ao longo do comprimento do Reator Modificado

Para reações contendo fluidos gasosos em reatores tubulares com significativa queda de pressão, a queda da pressão ao longo do reator aumenta seu fluxo volumétrico. Com um fluxo constante na entrada do reator, um aumento no fluxo volumétrico ao longo deste pode vir a reduzir consequentemente a permanência dos reagentes reacionais no reator e, por conseguinte, reduzir a conversão dos mesmos em produto desejado obtido.

Para reação em fase gasosa em operação isotérmica, de uma forma geral, tem-se a equação abaixo.

$$v = v_0 \cdot (1 + \varepsilon X) \cdot \left(\frac{P_1}{P_2}\right) \quad \text{equação (39)}$$

A partir do entendimento da equação, percebe-se que com uma maior queda de pressão ao longo do reator, ou seja um valor mais baixo de pressão P_2 , a velocidade no interior do reator aumenta, diminuindo assim o tempo de permanência dos reagentes no reator, gerando uma conversão comparativamente mais baixa.

Mas, devido ao volume aumentado do Reator Modificado, a perda em conversão por aumento no gradiente de pressão ao longo do reator apresentou-se menor comparativamente ao aumento de conversão obtida pelo aumento do volume do reator, conforme pode ser observado nos gráficos 5 e 6 em sequência.

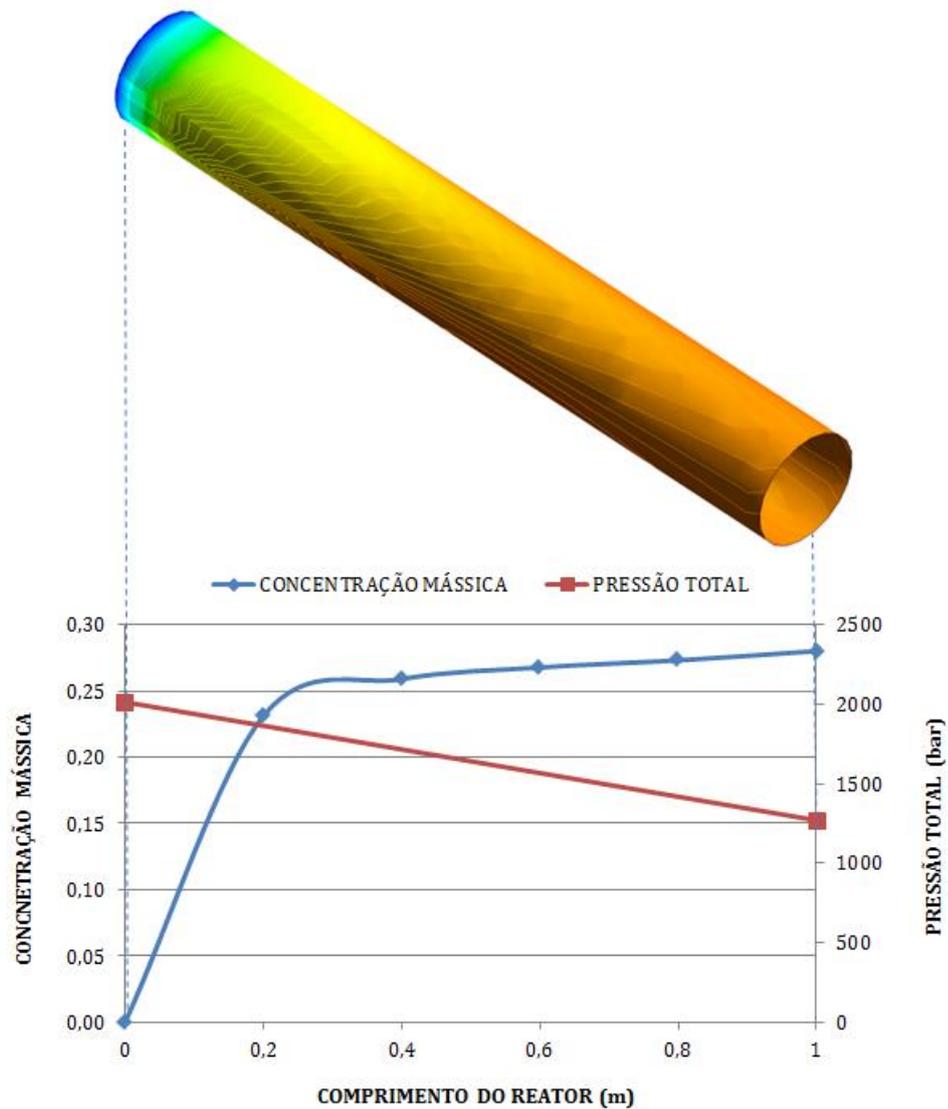


Gráfico 5 – Comportamento das variáveis de operação, concentração mássica de polímero e pressão total, ao longo do comprimento do Reator Simples

Observa-se que, ao longo do comprimento do Reator Simples há um aumento da concentração mássica de material polimérico obtido à medida que os reagentes são alimentados ao reator, sendo que, devido aos efeitos viscosos da reação de polimerização do eteno, um gradiente de pressão na operação do reator é visível, mesmo que este apresente-se como uma branda queda de pressão.

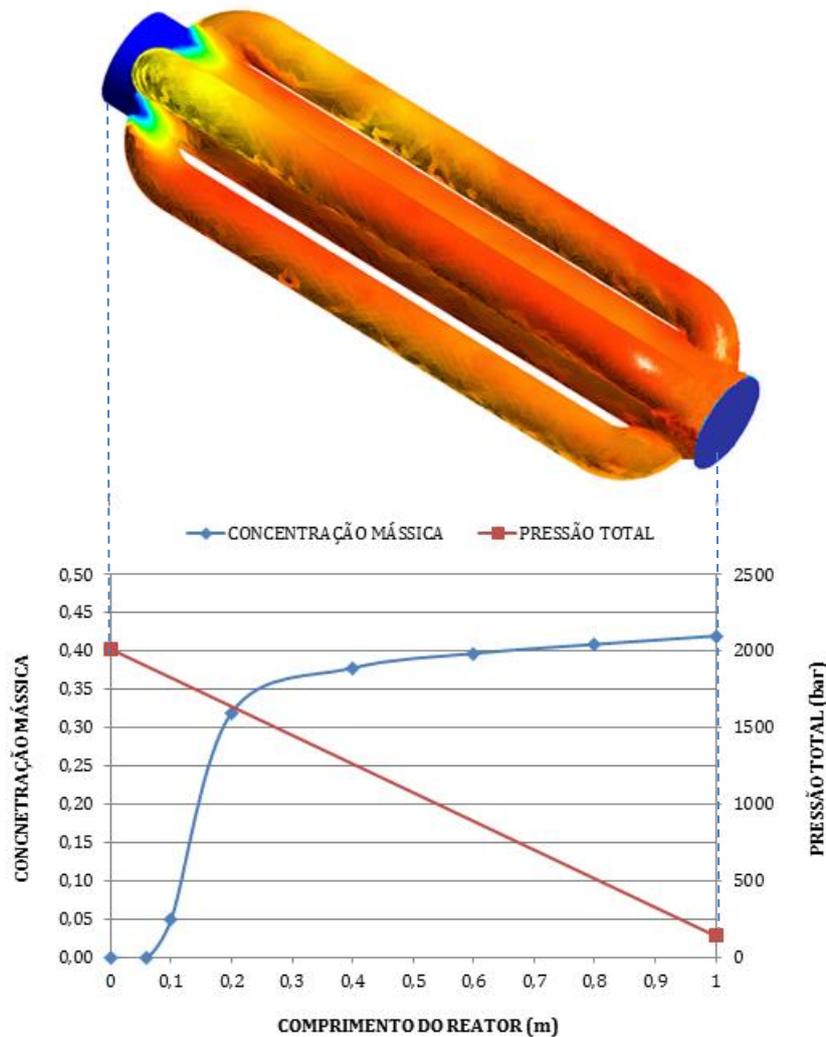


Gráfico 6 – Comportamento das variáveis de operação, concentração mássica de polímero e pressão total, ao longo do comprimento do Reator Modificado

Em relação ao Reator Modificado, observa-se que, conforme apresentado pelo Gráfico 6, com um aumento do volume do reator, aumenta-se o tempo com que os reagentes permanecem no mesmo, aumentando-se consequentemente a conversão em produto desejado. Ainda, devido às perdas adicionais de pressão causadas pelos cotovelos que possibilitam o aumento volumétrico total do reator, uma queda de pressão mais elevada é presente, gerando um gradiente de pressão mais elevado.

Devido ao volume aumentado do Reator Modificado, a perda em conversão por aumento no gradiente de pressão ao longo do reator apresentou-se menor comparativamente ao aumento de conversão obtida pelo aumento do volume do reator, conforme pode ser observado no Gráfico 7.

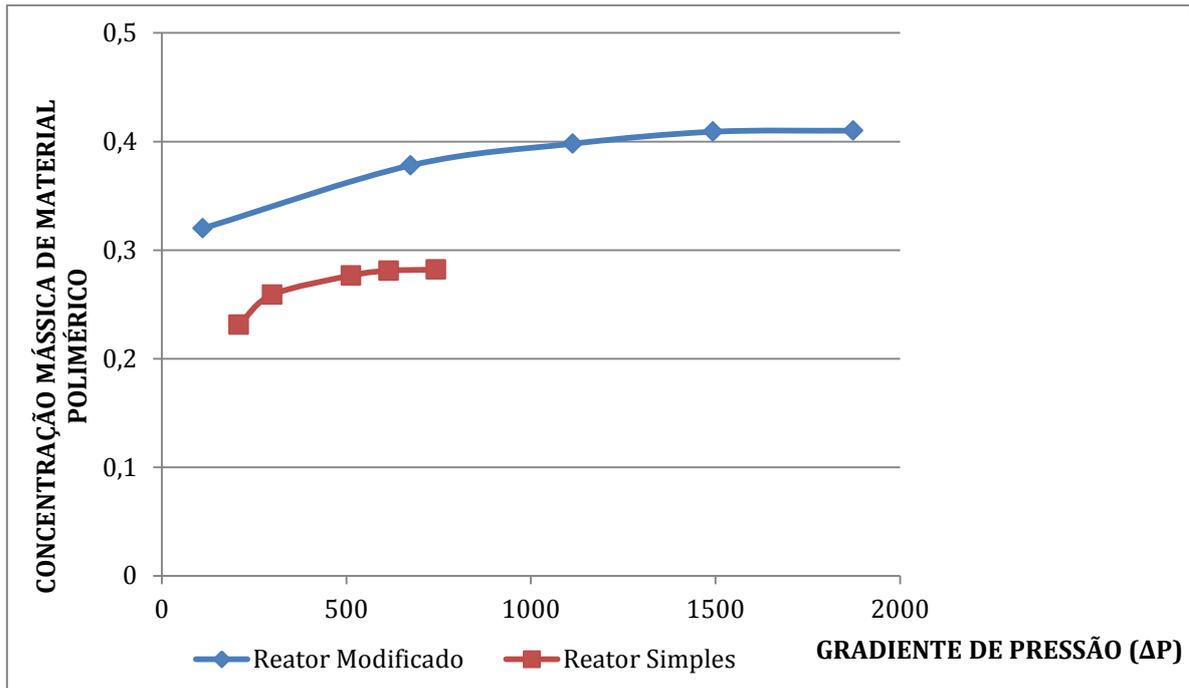


Gráfico 7 - Gradiente de Pressão ao longo dos reatores Simples e Modificado nos comprimentos 0,2m, 0,4m, 0,6m, 0,8m e 1m.

Assim, de maneira a validar-se a queda de pressão mais elevada obtida no Reator Modificado, realizou-se um balanço econômico do preço de venda do produto obtido de modo a justificar-se o investimento com a perda de carga em número de moléculas de produto, para este estudo, concentração mássica de material polimérico.

5.4. Validação econômico-financeira do modelo geométrico proposto

De modo a dimensionar-se a atratividade econômica do estudo proposto, validaram-se comercialmente os ganhos financeiros com a maior produtividade apresentada pelo Reator Modificado, apresentando-se em sequência o retorno financeiro obtido pela análise das quedas de pressões dadas aos reatores.

Com a ampliação da utilização de plantas industriais sob operação à altas pressões para produção de polietileno de baixa densidade, segundo a NEXANT, em 2013, o preço agregado sobre o polietileno produzido atingiu a casa de US\$ 3,58.

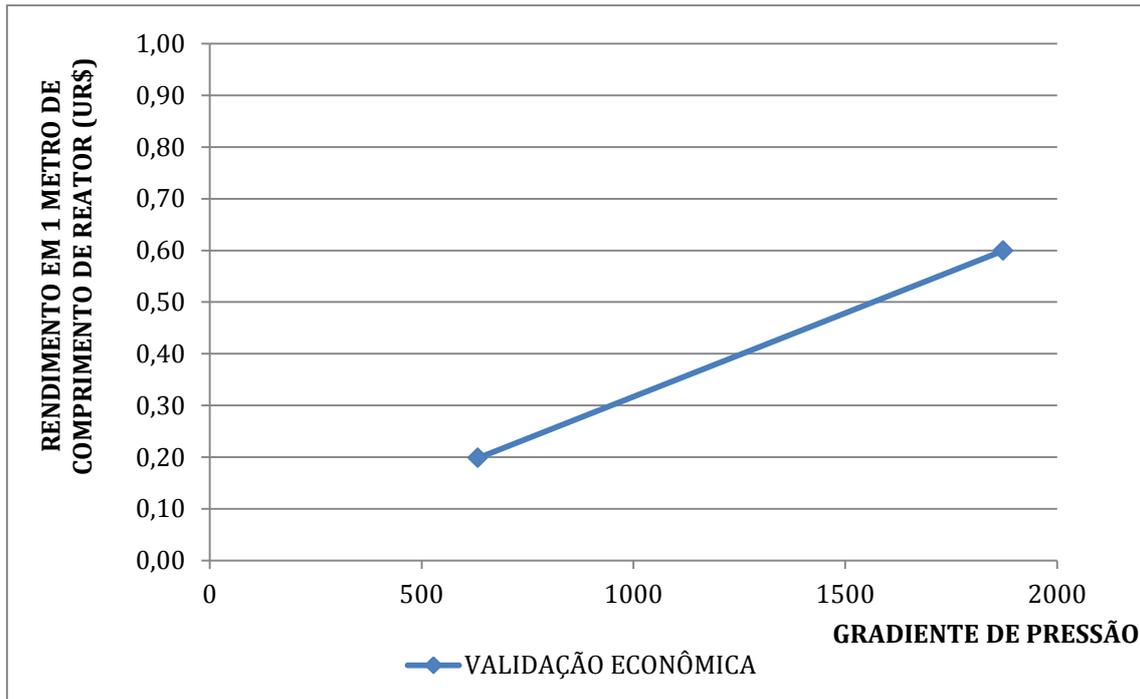


Gráfico 8 – Rendimento econômico a partir da concentração mássica de polímero obtido em relação ao gradiente de pressão apresentado pelos reatores

Conforme apresentado pelo Gráfico 8 e descrito na seção anterior, o aumento na queda de pressão ao longo do Reator Modificado em comparação a queda de pressão do Reator Simples, permitiu uma maior obtenção de produto desejado obtido ao final do volume de controle. Conseqüentemente, a atratividade da operação do Reator Modificado tornou-se mais elevada, garantindo um rendimento em torno de US\$ 0,60 para o comprimento do Reator Modificado estudado, sendo para o Reator Simples US\$ 0,20, ou seja, um ganho econômico três vezes maior.

Projetando-se os ganhos obtidos em termos de vazão mássica para o perfil de velocidade apresentado por cada reator, o ganho passaria de US\$ 27.402.851,00/ano para o Reator Simples à US\$ 62.318.832,00/ano para o Reator Modificado.

Ou seja, a otimização do processo produtivo, em particular, à modificação estrutural ao reator tubular, garantiu uma melhoria substancial ao rendimento da reação de polimerização no reator, permitindo que os ganhos triplicados sejam ainda utilizados como ativos para investimentos em outras etapas do processo, de modo a assegurar-se a operação adequada e sustentável do Reator Modificado proposto.

5.5. Geração e Independência de Malha

Uma das etapas mais importantes de uma simulação é a geração de uma malha que defina em todo o domínio computacional as células nas quais as variáveis de escoamento e reação (para esta simulação, concentração mássica de produto e pressão) são calculadas.

Diz-se que há independência de malha quando os resultados obtidos com certo grau de refinamento numérico não apresentam diferenças significativas em relação a resultados obtidos por uma malha ainda mais refinada.

Para a geração das malhas, utilizou-se para o Reator Simples uma malha estruturada consistindo de células planares com quatro arestas (2-D), totalizando 2.115 elementos de malha interconectados com 2.668 nós. Já para o Reator Modificado, utilizou-se uma malha não estruturada triangular (2-D) com pequenos refinamentos nas intersecções entre o corpo do reator tubular e às estruturas nele anexadas, totalizando 124.057 elementos de malhas juntamente a 26.286 nós.

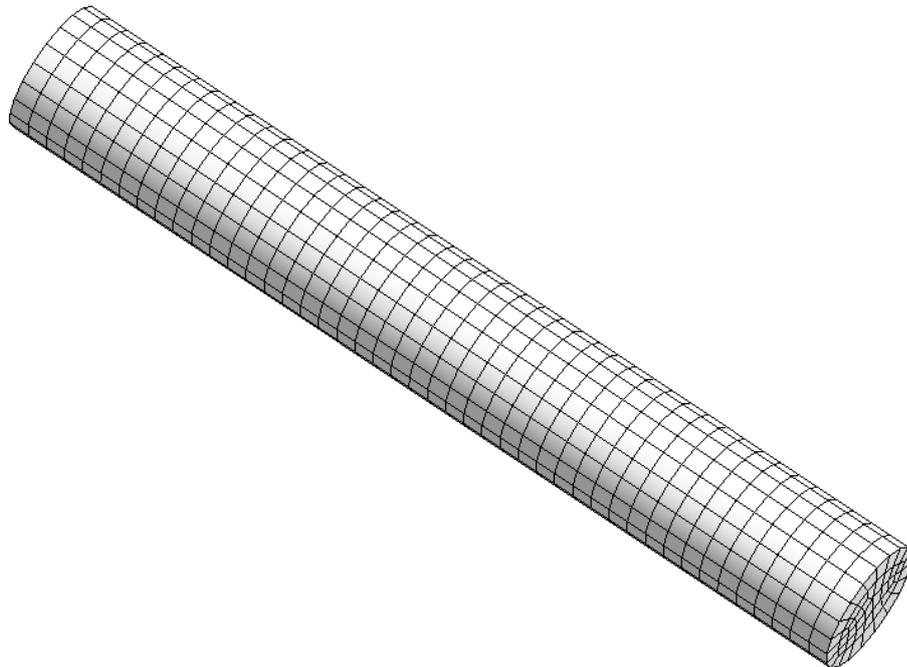


Figura 15 – Malha computacional estruturada em 2-D para a geometria do Reator Simples

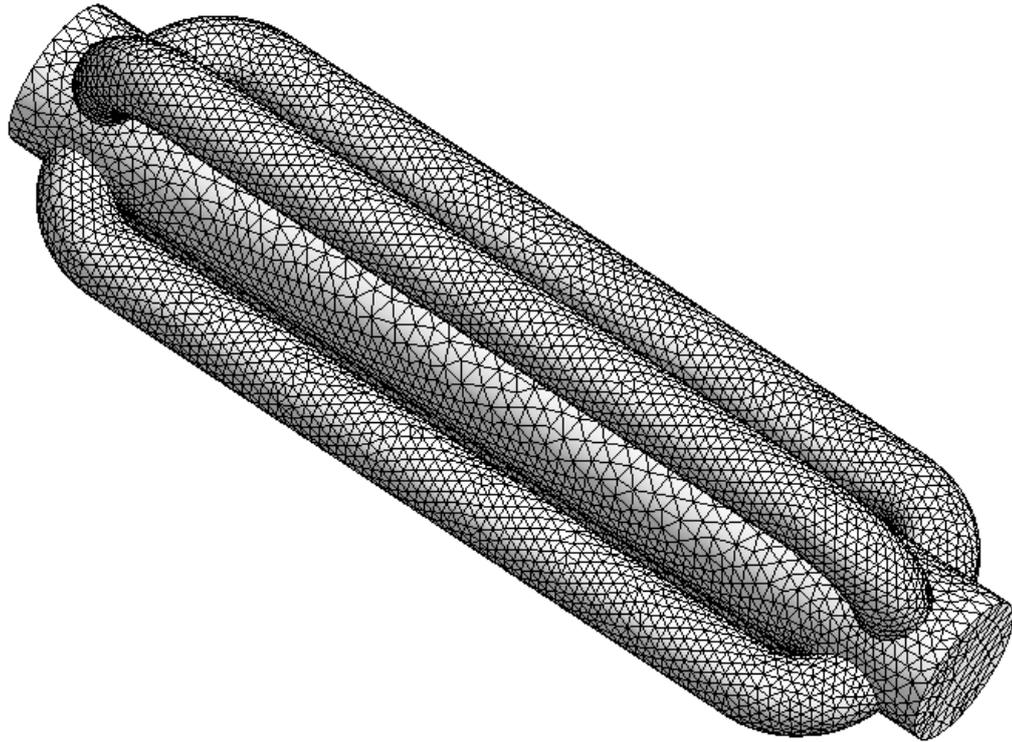


Figura 16 – Malha computacional estruturada em 2-D para a geometria do Reator Modificado

O método padrão para testar a independência da malha é aumentar a resolução (por um fator de 2 em todas as direções se for possível) e repetir a simulação. Para o presente trabalho realizou-se o teste de independência de malha alterando-se os seguintes parâmetros de elementos de malha: a) tamanho mínimo; b) tamanho máximo da face; c) tamanho máximo e; d) comprimento mínimo das arestas; sendo a variável considerada para ajuste de malha o perfil de pressão total ao longo do comprimento do reator, conforme apresentado pelos gráficos 9 e 10 em sequência.

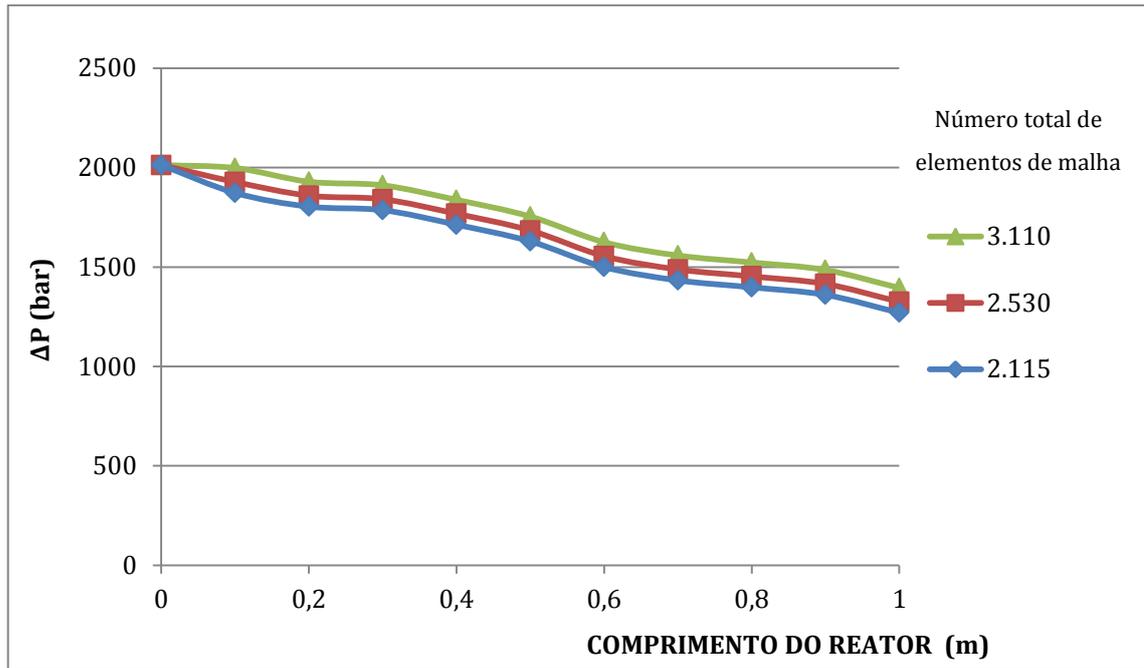


Gráfico 9 – Variação da pressão total ao longo do Reator Simples para diferentes graus de refino de malha

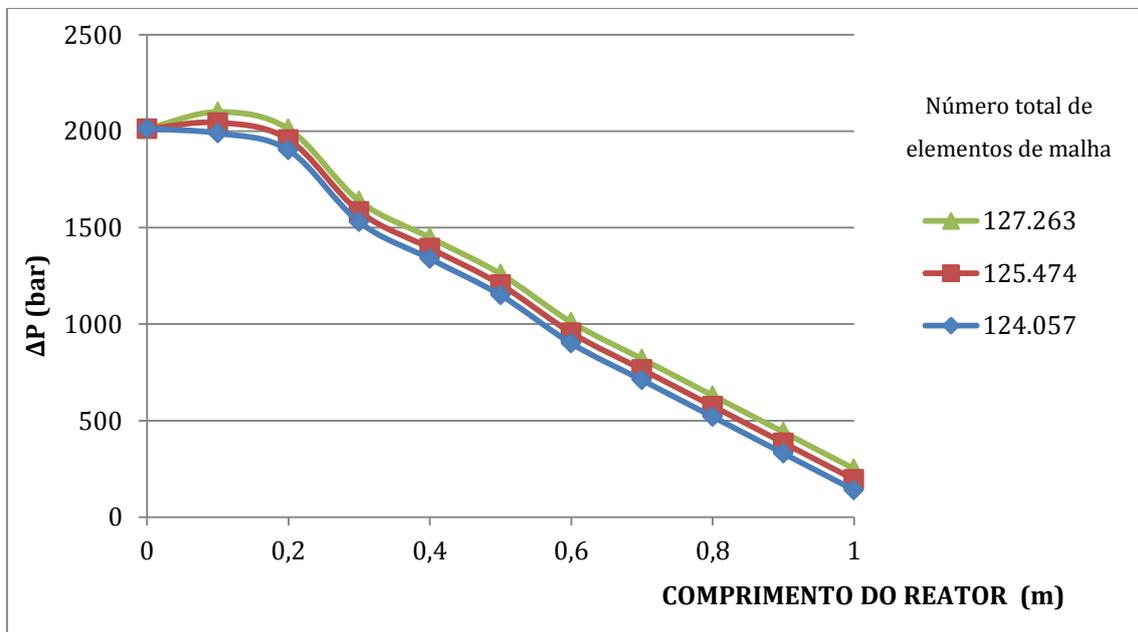


Gráfico 10 – Variação da pressão total ao longo do Reator Modificado para diferentes graus de refino de malha

Mesmo com a repetição das simulações após a modificação dos parâmetros dos elementos de malha, os resultados obtidos não mudaram de forma apreciável, justificando a utilização da malha descrita anteriormente na obtenção da resolução adequada aos testes simulatórios.

CAPÍTULO 6

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

O modelo apresentado neste trabalho, implementado no simulador ANSYS® CFX®, representa adequadamente reatores tubulares a altas pressões com escoamento contínuo para produção de PEBD e pode ser utilizado como ferramenta para o desenvolvimento de processos e produtos existentes.

Para o projeto de novos reatores e novos produtos a ferramenta possui limitações, uma vez que o modelo depende de diversos parâmetros desconhecidos, como naturalmente ocorre na modelagem de processos industriais, sendo a estes necessários dados reais de operação para estimá-los.

Permitiu-se validar-se com a execução do trabalho que o grau de extensão de uma reação alcançado em um reator ideal com escoamento contínuo não depende da sua forma, mas apenas do seu volume total, ou seja, conforme há um aumento do volume do reator, aumenta-se o tempo com que os reagentes permanecem no mesmo, aumentando-se consequentemente a obtenção de concentração mássica de material polimérico obtido.

Concluiu-se que devido ao volume aumentado do Reator Modificado, a perda em conversão por aumento no gradiente de pressão ao longo do reator apresentou-se menor comparativamente ao aumento de conversão obtida pelo aumento do volume do reator,

podendo-se validar tal levantamento a partir de um balanço econômico do preço de venda do produto obtido justificando-se o investimento com a perda de carga em número de moléculas de produto.

A simulação desenvolvida pode ser utilizada para otimização do reator, com estudos semelhantes ao que foi realizado no Capítulo 4, a fim de buscarem-se melhores condições operacionais, com baixos custos e com máxima produção possível de polietileno.

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 em entender-se o sistema qualitativamente.

REFERÊNCIAS

ABIPLAST. **Perfil 2013: Indústria brasileira de transformação de material plástico.** São Paulo, 2013.

ANSYS® CFX® – SOLVER THEORY GUIDE, **Ansys CFX Release 13.0.** Ansys, Inc. november 2010 (Manual). USA.

BIRD, R. B.; LIGHTFOOT, E. N.; STEWART, W.E. **Transport Phenomena.** 2ed. John Wiley & Sons, 2002.

BRANDOLIN, A. C., N. J., FARBER, J. J., VALLÉS, E. M. **Mathematical Model for High Pressure Tubular Reactor for Ethylene Polymerization.** Ind. And Eng. Chem. Res.v. 27. n. 27. 1999.

CHEN, C. H., EHRLICH, P., HOWELL, J. A., VERMEYCHUK, J. G. **Computer Model for Tubular High-Pressure Polyethylene Reactors.** AIChE Journal. v. 22. n. 3. 1976.

CMAI. **World Polyolefins Analysis.** Houston, 2013.

COUTINHO, F. M. B., MELLO, I. L., MARIA, L. C. S. Polietileno: Principais Tipos, Propriedades e Aplicações. **Polímeros: Ciência e Tecnologia.** 2003.

DONATI, G., MARINI, L., MARZIANO, G., MAZZATERRI, D., SPAMPINATO, M. **Mathematical Model of Low Density Polyethylene Tubular Reacor.** Proc. 7th Int. Symp. Chem. React. Eng., Boston, 1982.

EHRLICH, P., MORTIMER, G. A. **Fundamentals of the Free-Radical Polymerization of Ethylene.** Adv. Polymer Sci., vol. 7. 1970.

FOGLER, H. S. **Elementos de Engenharia das Reações Químicas.** 4 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2009.

FONTES, C.E., SILVA, L.F.L.R., LAGE, P.L.C., RODRIGUES, R.C. **Introdução à Fluidodinâmica Computacional.** Escola Piloto Virtual, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

KIPARISSIDES, C., MAVRIDIS, H. **Optimization of a High-Pressure Polyethylene Tubular Reactor.** Polym. Proc. Eng. v. 3. n. 3. 1985.

KIPARISSIDES, C., VERROS, G., MACGREGOR, J. F. **Mathematical Modeling, Optimization, and Quality Control of High Pressure Ethylene Polymerization Reactors.** J. Macromol. Chem. Phys. 1993.

LEE, K. H., MARANO, J. P. **Free-Radical Polymerization: Sensitivity of Conversion and Molecular Weights to Reactor Conditions.** ACS Symp. v. 104. 1979.

ODIAN, G. 2004. **Principles of Polymerization.** 4 ed. New York: Wiley-Interscience, 2004.

OLIVEIRA Jr., A.M. **Reatores Tubulares para Polimerização do Estireno em Solução: Simulação e Experimentos.** Dissertação de Mestrado. COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1995.

PEACOCK, A. J. **Handbook of Polyethylene.** Structures, Properties, and Applications. New York: Marcel Dekker, Inc., 2000.

RANADE, V. V. **Computational Flow Modeling for Chemical Reactor Engineering.** India: Academic Press, 2002.

SCHMAL, M. **Cinética e reatores: aplicação na engenharia química: teoria e exercícios.** Rio de Janeiro: Synergia, 2010.

SILVA, J. L. **Modelagem e Simulação de Reatores Autoclave para Produção de PEBD.** 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

VIANNA Jr., A. S. **Reatores Tubulares de Polimerização: Caracterização da Fluidodinâmica, Modelagem e Simulação.** Tese de Doutorado. COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2003.