



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

*MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE REATORES DE POLIMERIZAÇÃO DE
PVC: APLICAÇÃO AO DIMENSIONAMENTO DE SISTEMAS DE ALÍVIO DE
PRESSÃO DE EMERGÊNCIA*

JOHN HENRY PERCIVAL BROOMAN

CAMPINA GRANDE – PARAÍBA
MARÇO DE 2003

***MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE REATORES DE POLIMERIZAÇÃO DE
PVC: APLICAÇÃO AO DIMENSIONAMENTO DE SISTEMAS DE ALÍVIO DE
PRESSÃO DE EMERGÊNCIA***

JOHN HENRY PERCIVAL BROOMAN

**DISSERTAÇÃO APRESENTADA À
UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
COMO PARTE DOS REQUISITOS EXIGIDOS PARA
OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA**

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO : OPERAÇÕES E PROCESSOS

**ORIENTADORES : PROF. DR. ROMILDO PEREIRA BRITO
 PROF. DR. MICHEL FRANÇOIS FOSSY**

CAMPINA GRANDE – PARAÍBA

MARÇO DE 2003



B873m Brooman, John Henry Percival
Modelagem e simulacao de reatores de polimerizacao de PVC : aplicacao ao dimensionamento de sistemas de alivio de pressao de emergencia / John Henry Percival Brooman. - Campina Grande, 2003.
78 f.

Dissertacao (Mestrado em Engenharia Quimica) - Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciencias e Tecnologia.

1. Modelagem 2. Simulacao 3. Reatores 4. Polimerizacao 5. Seguranca 6. Dissertacao I. Brito, Romildo Pereira Brito II. Fossy, Michel Francois III. Universidade Federal de Campina Grande - Campina Grande (PB) IV. Título

CDU 66.011(043)

**MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE REATORES DE POLIMERIZAÇÃO DE
PVC: APLICAÇÃO AO DIMENSIONAMENTO DE SISTEMAS DE ALÍVIO DE
PRESSÃO DE EMERGÊNCIA**

JOHN HENRY PERCIVAL BROOMAN

DISSERTAÇÃO APROVADA EM: 27, Março, 2003

BANCA EXAMINADORA:



PROF. DR. ROMILDO PEREIRA BRITO

ORIENTADOR



PROF. DR. MICHEL FRANÇOIS FOSSY

ORIENTADOR



PROF. DR. FRED DE OLIVEIRA CARVALHO

EXAMINADOR



PROF. DR. RUBENS MACIEL FILHO

EXAMINADOR

Aos meus pais, Norma e John

À Silene, que demorei tanto a encontrar

À Marcelle, que acabou de chegar

À outra Marcelle, que já se foi

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Romildo Brito, não só pela orientação mas principalmente pela paciência

Aos colegas da Braskem, pelo entusiasmo na condução do mestrado

À Braskem, pelo patrocínio do mestrado e apoio

RESUMO

A capacidade de controle requerida por uma indústria, quando vista de modo global, vai além de meramente manter as condições desejadas de processo e produção. É necessária também capacidade de controle em situações emergenciais, de modo a mitigar seus efeitos e evitar conseqüências desastrosas.

Dentre os diversos níveis de controle, ou de segurança, em último lugar na ordem de demanda, encontra-se o sistema de alívio de pressão de emergência. Sua função básica é dirigir o material aliviado a um ponto, condição ou tratamento seguros, impedindo que os equipamentos protegidos venham a romper-se.

O projeto de sistemas de alívio de pressão de emergência, devido aos seus aspectos de alto risco e responsabilidade social, vem sendo sistematizado há décadas. Um código bastante utilizado é o *API RP-520 Sizing, Selection, and Installation of Pressure-Relieving Devices in Refinerie*. O tema de métodos para projeto de sistema de alívio gás-líquido continua ainda em evolução, com, por exemplo, trabalhos recentes por Leung (1996), Lenzing *et alli* (1998) e Darby (2000, 2001 e 2002).

Para determinar qual deve ser a capacidade do sistema de alívio para que a integridade das instalações seja mantida, é necessário um modelo do processo em curso no momento do acionamento do sistema de alívio.

Um programa de dimensionamento de válvula de alívio de pressão de emergência foi desenvolvido para reatores de polimerização de cloreto de vinila, pelo acoplamento de um modelo cinético a um modelo de escoamento bifásico. O modelo cinético, de reações homogêneas em duas fases em equilíbrio, é baseado em Xie *et alli* (*Polymer*, vol. 32, n° 3, pp. 537-557, 1991), e inclui regime semi-batelada e programação de temperatura. O modelo de escoamento utilizado foi o consagrado Método Ômega.

O modelo implementado reproduz qualitativamente os eventos esperados. A implementação do modelo na plataforma Mathcad, já incluindo técnicas de semi-batelada e programação de temperatura, permite que seja facilmente utilizado na indústria, tanto para dimensionamento de sistemas de alívio de pressão quanto para otimização de práticas operacionais e treinamento.

ABSTRACT

The requirements for control in an industrial plant in a global point of view goes beyond simply keeping the desired process conditions and production rate. A capacity for emergency control is also required to mitigate the effects and avoid disastrous consequences.

Last in order of demand there's the pressure emergency relief system. Its basic function is to direct process streams to a safe destination, condition or treatment avoiding rupture of the equipments.

The design of relief systems, due to associated high risk and social responsibility, has been improved over decades. A much used code is the API RP-520 "Sizing, Selection, and Instalation of Pressure-Relieving Devices in Refinerie". For two-phase relief the subject is still in development today, for example by Leung, Lenzing and Darby.

To design a relief system capacity required for equipment safety, a model of the process at the emergency moment is necessary.

A computer program for relief valve capacity design was developed for vinyl chloride polimerization reactors, coupling a kinetic model with a two-phase flow model. The kinetic model for homogeneous reactions in two phases in equilibrium is based on Xie *et alli* (Polymer, vol. 32, n° 3, pp. 537-557, 1991) and includes semibatch feed and temperature programing. The flow model used is the well established Omega Method.

The model reproduces qualitatively the expected events. The use of the Mathcad platform including semibatch features and temperature programing easies its use in the industry for relief design, operations optimization and training.

NOMENCLATURA

a	Fração da pressão de vapor atingida pela pressão parcial de MVC
A	Constante característica de efeito difusivo
Ab	Abertura da PSV
B	Constante característica de efeito difusivo
B _f	Constante característica de efeito difusivo
C	Constante característica de efeito difusivo
cf	Calor específico médio da fase "líquida" (não-gás), cal/g
c _m	Calor específico médio do MVC, cal/g
c _p	Calor específico médio do PVC, cal/g
CT	Capacitância térmica da massa reagente
c _w	Calor específico médio da água, cal/g
d _p	Diâmetro da partícula primária de PVC, dm
D _{psv}	Diâmetro do bocal da PSV, m
E	Efeito difusivo
f	Eficiência do iniciador
G	Fluxo mássico
G _n	Fluxo Mássico Normalizado
I	Iniciador, g
[I]	Concentração de iniciador, mol/L
J	Variável auxiliar do modelo de Xie
K ₁₋₅	Constantes de velocidades de reações diversas (ver Tabela 6-1)
K _d	Constante da taxa de decomposição do iniciador, s ⁻¹
K* _{de}	Constante de desorção de radicais
K' _{de}	Constante de desorção de radicais
K _f	Fator de correção, para fluxo em PSV
K _f	Constante da velocidade de transferência de cadeia, L mol ⁻¹ s ⁻¹
K _i	Constante da velocidade de iniciação, L mol ⁻¹ s ⁻¹
K _l	Coefficiente de partição do iniciador entre as fases monômero e gel
K _p	Constante da velocidade de propagação, L mol ⁻¹ s ⁻¹
K _t	Constante da velocidade de terminação, L mol ⁻¹ s ⁻¹
K _x	Parâmetro de precipitação de radicais
K _w	Constante de solubilidade do MVC na água, g/g
M	Monômero, MVC, g
[M]	Concentração de monômero, mol/L
M1	Monômero na fase monômero, g
M2	Monômero na fase gel, g

M_g	Monômero na fase gasosa, g
M_p	Monômero na fase gel, g
M_w	Monômero na fase aquosa, g
N_m	Monômero, mol
P	Constante de efeitos difusivos
P_m	Pressão parcial de monômero, atm
P_{m0}	Pressão de vapor de monômero, atm
P_r	Pressão do reator, N/m^2
P_{w0}	Pressão de vapor da água, atm
Q_m	Vazão da pós-adição de monômero, g/s
Q_w	Vazão da pós-adição de água, g/s
R	Constante dos gases (1,987 cal/mol.K)
R_i	Velocidade de iniciação, $mol L^{-1} s^{-1}$
$[R^*]$	Concentração de radicais, $mol L^{-1}$
T	Temperatura, °C (T_K quando em K)
T_{gm}	Temperatura de transição vítrea do monômero, °C
T_{gp}	Temperatura de transição vítrea do polímero, °C
T_{gpav}	Temperatura de transição vítrea média do polímero, °C
V	Volume de reação, L
v_2	Volume específico médio da corrente em fluxo pela PSV, m^3/kg
v_f	Volume específico médio da fase não-gás, m^3/kg
V_f	Volume livre (relativo a temperatura de transição vítrea)
v_g	Volume específico médio da fase gás, m^3/kg
V_{livre}	Volume da fase gasosa no reator, L
V_r	Volume do reator, L
Y	Qualidade da corrente (fração mássica de vapores)
Z	Fator de compressibilidade do MVC gasoso
W	Água, g
W_{psv}	Vazão mássica pela PSV

Letras Gregas

α	Fração volumétrica de gás no reator
α_m	Coefficiente de expansão térmica do monômero, K^{-1}
α_p	Coefficiente de expansão térmica do polímero, K^{-1}
ϕ_p	Fração volumétrica de polímero na fase gel
χ	Parâmetro de interação MVC-PVC
ΔH_r	Calor de reação de polimerização do MVC, cal/g
ΔH_v	Calor de vaporização do MVC, cal/g

Δv_{fg}	Varição de volume específico do MVC na vaporização, m ³ /kg
η	Razão de despressurização
ρ_g	Densidade do vapor de MVC, g/L
ρ_{gw}	Densidade do vapor de água, g/L
ρ_m	Densidade no MVC, g/L
ρ_p	Densidade do PVC, g/L
ρ_w	Densidade da água, g/L
ρ_{wg}	Densidade do vapor de água, g/L
ω	Variável do método Ômega

Subscritos

0	Estado inicial
1	Fase monômero; montante
2	Fase polímero; jusante
cri	crítico
m	Monômero
p	Polímero
sat	Saturado

ÍNDICE

	pág.	
1	INTRODUÇÃO	1
2	CARACTERIZAÇÃO DO PROBLEMA	3
3	OBJETIVOS E METODOLOGIA	4
4	CARACTERÍSTICAS DA POLIMERIZAÇÃO DE PVC	6
	4.1 Arranjo Genérico de uma Planta de Polimerização de PVC em Suspensão	6
	4.2 Descrição Detalhada da Polimerização	8
5	MODELOS PARA POLIMERIZAÇÃO DE CLORETO DE VINILA	13
6	MODELAGEM DA POLIMERIZAÇÃO	15
	6.1 Equilíbrio entre Fases	15
	6.2 Distribuição dos Iniciadores entre Fases	18
	6.3 Mecanismo de Reação	19
	6.4 Equações Cinéticas	22
	6.5 Efeitos Difusivos	24
	6.6 Crítica ao Modelo de Xie	25
7	MODELAGEM DA VÁLVULA DE ALÍVIO DE PRESSÃO - PSV	31
	7.1 Generalidades	31
	7.2 Modelo de Escoamento Gás-Líquido	31
	7.3 Método Ômega	34
	7.4 Detalhes Específicos deste Trabalho	37
8	ACOPLAMENTO DOS MODELOS E DERIVADAS	39
9	PROPRIEDADES E FUNÇÕES AUXILIARES	42
10	IMPLEMENTAÇÃO DO MODELO	45
11	RESULTADOS	47
	11.1 Operação isotérmica com diferentes teores de iniciadores	47
	11.2 Operação isotérmica a diferentes temperaturas	49
	11.3 Operação isotérmica com diferentes partições da carga de MVC	52

11.4	Operação isotérmica com pós-adição de MVC em tempos diferentes	54
11.5	Entrada do modo adiabático em diferentes momentos	56
11.6	Entrada do modo adiabático a partir de temperaturas diferentes	59
11.7	Entrada do modo adiabático com diferentes teores de iniciadores	61
11.8	Acionamento da PSV, em diferentes momentos	63
11.9	Acionamento da PSV, em diferentes temperaturas iniciais	66
11.10	Acionamento da PSV, com diferentes teores de iniciadores	69
12	VALIDAÇÃO DO MODELO	72
13	CONCLUSÃO	75
14	BIBLIOGRAFIA	76

ÍNDICE DE FIGURAS

	pág.
Figura 4-1: Diagrama simplificado dos processos envolvidos na fabricação de resinas de PVC ..	6
Figura 4-2: Evolução no tamanho dos reatores de polimerização de PVC.....	8
Figura 4-3: Evolução da microestrutura interna ao grão de PVC (Kiparissides, http://lpre1.cperi.certh.gr/~lpre/)	9
Figura 4-4: Visão interna de um grão de PVC Suspensão, vendo-se as partículas primárias (Fonte: Braskem).	10
Figura 4-5: Efeitos difusivos na cinética de polimerização de metilmetacrilato. Fonte: Hamielec <i>et alli</i> (1982).	11
Figura 6-1: Fração Volumétrica de Polímero na Fase Gel Saturada	17
Figura 6-2: Mecanismo de transferência de radical para monômero e formação de alguns defeitos de estrutura do PVC. Fonte: Xie <i>et alli</i> (1991).	20
Figura 6-3: Sensibilidade do parâmetro de precipitação de radicais, K^* , à temperatura.....	26
Figura 6-4: Sensibilidade da taxa de desorção de radicais da fase gel, K'_{de} , à temperatura.....	27
Figura 6-5: Evolução do diâmetro das partículas primárias	27
Figura 7-1: PSV real e Bocal Ideal. Fonte: Darby <i>et alli</i> (2001)	31
Figura 7-2: Modelos de escoamento e Fluxo Crítico. Fonte: Fisher <i>et alli</i> (1992).....	32
Figura 7-3: Modelo Ômega parametrizado, para fluxo crítico. Fonte: Leung (1996)	33
Figura 7-4: G_n e η críticos.....	35
Figura 11-1: Impacto do teor de iniciadores sobre a conversão	48
Figura 11-2: Impacto do teor de iniciadores sobre a queda de pressão	48
Figura 11-3: Impacto do teor de iniciadores sobre a velocidade de reação	49
Figura 11-4: Impacto da temperatura sobre a conversão	50
Figura 11-5: Impacto da temperatura sobre a queda de pressão.....	51
Figura 11-6: Impacto da temperatura sobre a velocidade de reação.....	51
Figura 11-7: Impacto da partição de carga de MVC sobre a conversão.....	53
Figura 11-8: Impacto da partição de carga de MVC sobre a queda de pressão.....	53
Figura 11-9: Impacto da partição de carga de MVC sobre a velocidade de reação.....	54
Figura 11-10: Impacto do momento da pós-adição de MVC sobre a conversão.....	55
Figura 11-11: Impacto do momento da pós-adição de MVC sobre a queda de pressão.....	55
Figura 11-12: Impacto do momento da pós-adição de MVC sobre a velocidade de reação	56
Figura 11-13: Impacto da entrada do modo adiabático sobre a conversão.....	57
Figura 11-14: Impacto da entrada do modo adiabático sobre a pressão	58
Figura 11-15: Impacto da entrada do modo adiabático sobre a temperatura	58
Figura 11-16: Impacto da temperatura antes do modo adiabático sobre a conversão	59
Figura 11-17: Impacto da temperatura antes do modo adiabático sobre a pressão	60
Figura 11-18: Impacto da temperatura antes do modo adiabático sobre a temperatura	60
Figura 11-19: Impacto do teor de iniciadores sobre a conversão	61
Figura 11-20: Impacto do teor de iniciadores sobre a pressão.....	62
Figura 11-21: Impacto do teor de iniciadores sobre a temperatura	62
Figura 11-22: Impacto sobre a conversão.....	64
Figura 11-23: Impacto sobre a pressão	64
Figura 11-24: Impacto sobre a temperatura	65
Figura 11-25: Impacto sobre o inventário.....	65

Figura 11-26: Impacto sobre a conversão	67
Figura 11-27: Impacto sobre a pressão	67
Figura 11-28: Impacto sobre a temperatura	68
Figura 11-29: Impacto sobre o inventário.....	68
Figura 11-30: Impacto sobre a conversão	69
Figura 11-31: Impacto sobre a pressão	70
Figura 11-32: Impacto sobre a temperatura	70
Figura 11-33: Impacto sobre o inventário.....	71
Figura 12-1: Perkadox-16 (0,175% p/p), valores experimentais. Fonte: Xie <i>et alli</i> (1991)	72
Figura 12-2: Perkadox-16 (0,175% p/p) , resultaods deste modelo.....	72
Figura 12-3: Perkadox-16 a 50°C. Xie <i>et alli</i> (1991).....	74
Figura 12-4: Perkadox-16 a 50°C. Verificação dos dados de Xie <i>et alli</i> (1991)	74

ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
Tabela 6-1: Esquema de reações consideradas no modelo de Xie <i>et alli</i> (1991).....	21
Tabela 10-1: Iniciadores disponíveis	46

1 INTRODUÇÃO

A capacidade de controle requerida por uma indústria, quando vista de modo global, vai além de meramente manter as condições desejadas de processo e produção. É necessária também capacidade de controle em situações emergenciais, de modo a mitigar seus efeitos e evitar conseqüências desastrosas tanto para a empresa quanto para a sociedade.

Dentre os diversos níveis de controle, ou de segurança, em último lugar na ordem de demanda, encontra-se o sistema de alívio de pressão de emergência. Sua função básica é dirigir o material aliviado a um ponto, condição ou tratamento seguros, impedindo que os equipamentos protegidos venham a romper-se.

Dentre os equipamentos normalmente providos de sistema de alívio estão os reatores químicos. Por usualmente conterem significativas quantidades de produtos químicos em condições de transformação, há um grande risco envolvido quando da perda dos recursos de controle regulatório. McIntosh e Nolan (2001) revelam que no período de 1994 a 1996, no Reino Unido, 179 incidentes envolvendo reações químicas exotérmicas foram reportadas, envolvendo 90 feridos e 1 fatalidade.

O projeto de sistemas de alívio de pressão de emergência, devido aos seus aspectos de alto risco e responsabilidade social, vem sendo sistematizado há décadas. Um código, padrão nacional ANSI dos EUA e bastante utilizado fora dos EUA, é o API RP-520 *Sizing, Selection, and Instalation of Pressure-Relieving Devices in Refineries*, e seu correlato API RP-521 *Guide for Pressure-Relieving and Depressuring Systems*. Infelizmente, estes documentos oferecem uma metodologia adequada apenas para alívios em regime monofásico, seja líquido ou gasoso, e apontam outras obras para o caso de fluxo multifásico.

Em 1976, um consórcio de 29 empresas fundou o DIERS (*Design Institute for Emergency Relief Systems*) sob os auspícios do AIChE (*American Institute of Chemical Engineers*), com o objetivo de avaliar os métodos de projeto de sistemas de alívio para reações químicas descontroladas. Uma dos primeiros trabalhos do DIERS foi levantar e avaliar métodos de projeto de sistemas de alívio bifásico gás-líquido e coletar dados de testes de descargas bifásicas gás-líquido. A apresentação dos resultados por Fisher *et alli* (1992) é uma referência muito freqüentemente apontada, inclusive pelo API RP-520, para o projeto de sistema de alívio de pressão de emergência em regime bifásico.

O tema de métodos para projeto de sistema de alívio gás-líquido continua ainda em evolução, com, por exemplo, trabalhos recentes por Leung (1996), Lenzing *et alli* (1998) e Darby (2000, 2001 e 2002).

A metodologia de projeto de sistemas de alívio contemplada nos trabalhos citados permite apenas dimensionar um sistema para uma dada vazão, ou verificar qual a vazão máxima da qual um sistema existente é capaz. Para determinar qual deve ser a capacidade do sistema de alívio para que a integridade das instalações seja mantida, é necessário um modelo do processo em curso no momento do acionamento do sistema de alívio.

No caso específico dos reatores de polimerização de PVC, diversos pesquisadores vêm progressivamente refinando modelos focados na cinética de reação e distribuição de peso molecular. A polimerização do PVC apresenta alguns aspectos próprios que a diferenciam bastante do usual: o polímero é pouquíssimo solúvel no monômero mas capaz de formar um gel com fração significativa e quase constante de monômero (30-35% em peso); a reação se dá tanto na fase monômero quanto na fase gel precipitada por mecanismo de radicais livres originados de iniciadores peróxidos orgânicos ou azocompostos adicionados especificamente para este fim; há um forte mecanismo de transferência de cadeia que vincula o peso molecular quase que exclusivamente à temperatura de reação. Devido à rápida formação da fase gel, efeitos difusivos sobre a cinética química são sensíveis já a partir de baixas conversões, com forte efeito de auto-aceleração.

O volume dos reatores cresceu bastante nos últimos 50 anos, de cerca de 4 m³ até 60-200 m³, seguindo uma tendência de redução de uso de pessoal e aumento de escala de produção. Este aumento de volume implicou em redução da relação área da camisa/volume de reação e desenvolvimento do uso de condensadores de refluxo para controle da reação exotérmica, pois a característica de deposição de película e aglomerados sobre as paredes do reator inibe o uso de superfícies de troca térmica submersas no meio reagente. O uso de condensador de refluxo desvinculou a capacidade de troca térmica do volume do reator, ensejando aumento da velocidade de reação pelo aumento da adição de iniciadores. Portanto, o desenvolvimento da tecnologia passou a exigir sistemas de alívio de maior capacidade.

2 CARACTERIZAÇÃO DO PROBLEMA

Na produção industrial de PVC através da polimerização por suspensão em batelada, sofisticados programas de iniciadores são utilizados visando maximização da produção, assim como técnicas de remoção do calor de reação por condensadores de refluxo, programas de temperatura não-isotérmicos, e adições posteriores de água e monômero que passam a caracterizar regime semibatelada. Estas variantes não são completamente abrangidas nos modelos identificados, muito menos há aplicações publicadas dos modelos a condições tão fora do normal quanto as existentes no momento do acionamento do sistema de alívio de pressão de emergência. Há, portanto uma carência de informações para alimentar o projeto de dimensionamento de um sistema de alívio, o que pode levar ao seu subdimensionamento e conseqüente redução do nível de segurança das instalações industriais, ou ao seu superdimensionamento, que, se inicialmente representa indisponibilização de recursos, quando exagerado gera novas condições de risco.

3 OBJETIVOS E METODOLOGIA

Considerando que:

1. É necessário o adequado dimensionamento de um sistema de alívio de pressão de emergência para reatores de polimerização de PVC por suspensão em batelada;
2. É necessária a modelagem e a simulação das condições reacionais no momento do acionamento deste sistema de alívio e enquanto perdurar a situação;
3. Que há modelos, disponíveis na literatura, maduros quanto ao aspecto cinético;
4. Que tais modelos carecem de sofisticação condizente com as práticas industriais atuais;

Propõe-se desenvolver um modelo reacional que compreenda as práticas atuais de programas de temperatura e iniciadores, e operação semi-batelada, estendendo a aplicação deste modelo às condições de alívio de pressão.

A este modelo será acoplado um modelo de escoamento bifásico representativo de válvula de alívio de pressão de emergência.

Para tanto, este trabalho passa a desenvolver nos capítulos seguintes os temas:

- Caracterização da polimerização, posicionando quanto aos aspectos genéricos e típicos de uma planta de produção de resina de PVC em suspensão, e quanto aos aspectos específicos da polimerização de PVC, com ênfase nos aspectos de efeitos gel e vítreo, de precipitação da fase gel, de morfologia complexa e de equilíbrio multifásico.
- Levantamento de modelos cinéticos, apresentando um histórico da evolução dos modelos cinéticos para polimerização de PVC.
- Modelagem da polimerização, montagem de um modelo completo da polimerização, considerando a distribuição de monômero por todas fases presentes no reator, a distribuição de iniciadores entre as fases reagentes, a cinética homogênea bifásica e os efeitos difusivos ao longo de toda reação. Desenvolvimento das equações algébricas e diferenciais representativas do modelo.

- Modelagem da válvula de alívio de pressão, apresentando um histórico e posição atual da modelagem deste processo, e desenvolvendo o modelo com base no método Ômega.
- Acoplamento dos modelos, onde as equações diferenciais dos dois modelos são combinadas na sua forma final.
- Análise dos resultados obtidos, onde vários cenários são simulados e os resultados analisados em termos de representatividade, de impacto sobre o projeto do sistema de alívio e de impacto sobre a operabilidade do reator.

4 CARACTERÍSTICAS DA POLIMERIZAÇÃO DE PVC

Dos três modos de polimerização, massa, emulsão e suspensão, o último é o mais utilizado, sendo responsável por 70% a 80% da produção mundial de PVC. A reação por radicais livres é a regra, não havendo aplicações comerciais por outros métodos, por exemplo, iônicos. Não são empregados sistemas contínuos, provavelmente devido ao efeito prejudicial do aumento do tempo de residência sobre a capacidade de absorção de plastificante da resina.

4.1 Arranjo Genérico de uma Planta de Polimerização de PVC em Suspensão

A figura abaixo apresenta um arranjo de processo típico.

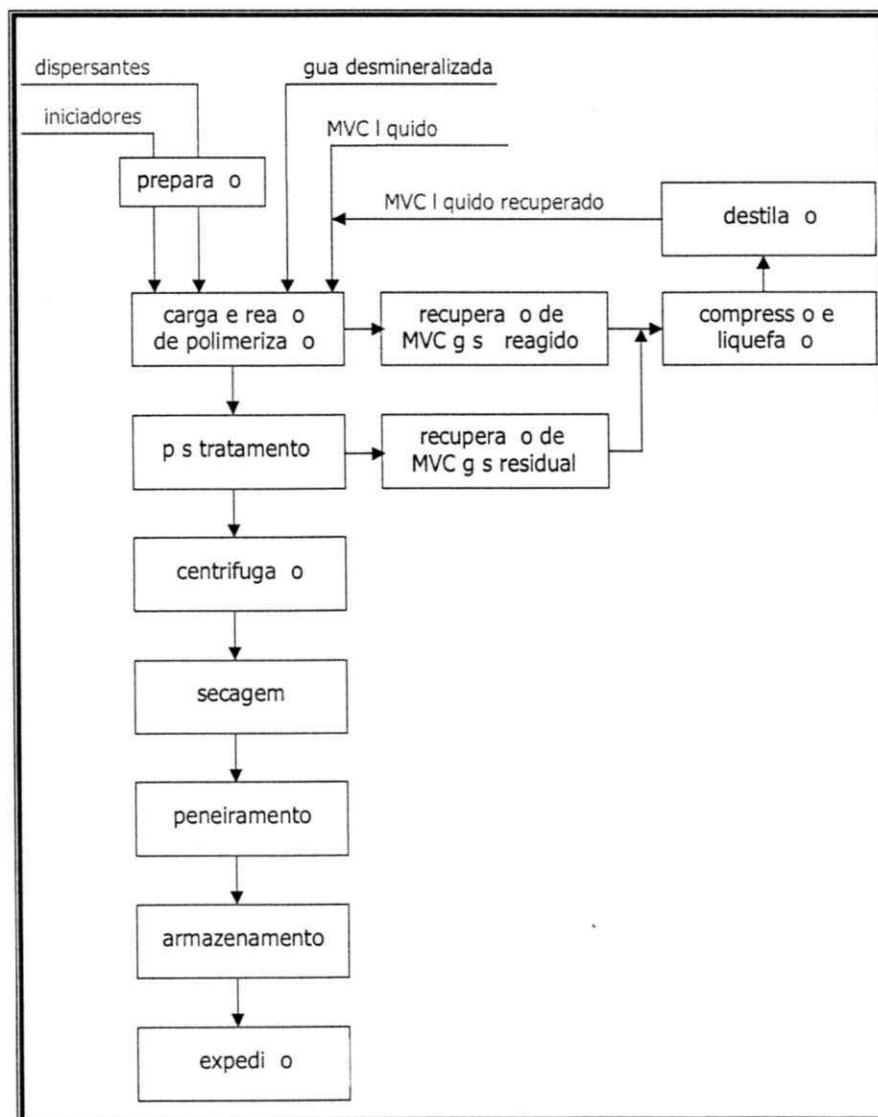


Figura 4-1: Diagrama simplificado dos processos envolvidos na fabricação de resinas de PVC

A polimerização, em bateladas, é efetuada em presença de água desmineralizada, iniciadores, dispersantes e outros produtos químicos auxiliares. O produto final, a resina de PVC, é obtido em processo contínuo de centrifugação e secagem. Monômero não-reagido é recuperado e retornado para a alimentação dos reatores. Águas servidas são enviadas para tratamento por lodo ativado.

O processo é constituído das seguintes etapas:

- Polimerização

MVC, água desmineralizada, iniciador e agente dispersante, em quantidades adequadas são alimentados ao reator e misturados. A reação de polimerização em suspensão do MVC é conduzida a uma pré-determinada temperatura de reação, que é função do tipo de resina desejado. Concluída a reação, o PVC produzido no reator se apresenta em forma de lama (suspensão aquosa). Conversões usuais vão de 80 a 90%.

- Recuperação do Monômero Não-Convertido

Após o término da reação de polimerização, o MVC não-convertido é recuperado sob estado gasoso através da sua pressão própria, na primeira etapa, e com a bomba de vácuo, em uma segunda etapa.

- Pós-tratamento

Durante a recuperação do MVC não-convertido, a lama de PVC passa por uma etapa de *stripping* com vapor vivo, que pode ser em regime batelada ou, preferencialmente, em regime contínuo em coluna específica para este fim. Esta etapa visa obter um produto final com teor de MVC residual abaixo de 1 ppm, após a secagem.

- Centrifugação

A lama de PVC, contendo 30 a 40% em polímero, é continuamente alimentada a centrífugas, obtendo-se um bolo úmido com 20 a 30% em água.

- Secagem

O bolo úmido de PVC é alimentado a secador de leite fluidizado contínuo, sendo a umidade reduzida a menos de 0,5%.

- Peneiramento

A resina seca é peneirada, removendo-se a fração grossa indesejável.

- Compressão, Liquefação e Purificação do MVC Não-Convertido

O MVC recuperado no estado gasoso é comprimido e condensado. O MVC liqüefeito, contendo impurezas é alimentado à seção de destilação onde é purificado. O MVC purificado é reutilizado na polimerização.

4.2 Descrição Detalhada da Polimerização

O reator típico é uma autoclave provida de agitador, camisa de resfriamento e, eventualmente, condensador de refluxo. A Figura 4-2 mostra a evolução dos reatores de polimerização de PVC (Saeki, 2002).

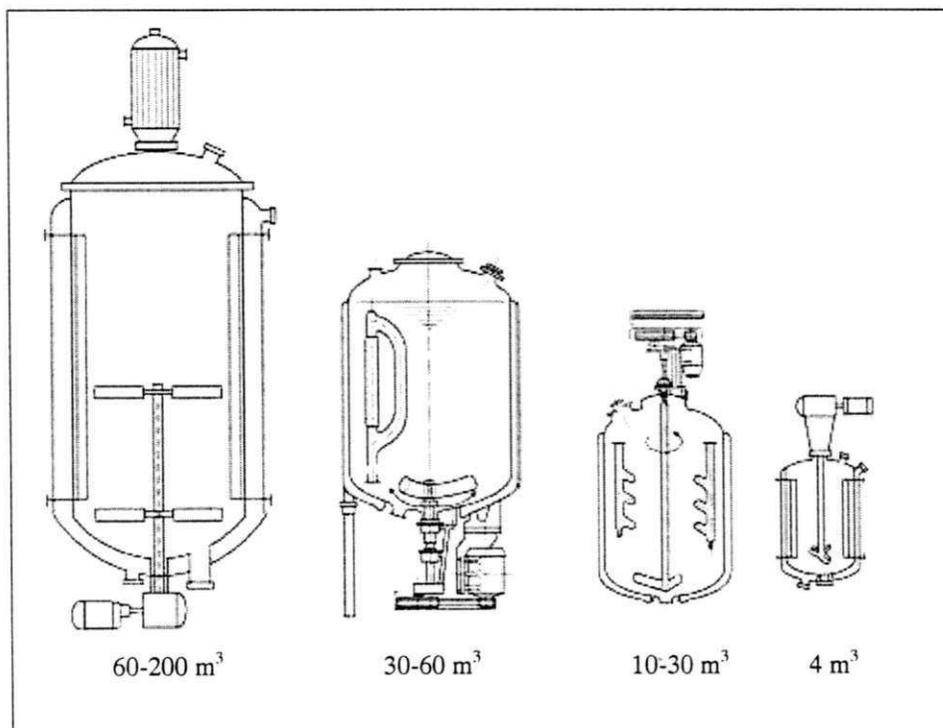


Figura 4-2: Evolução no tamanho dos reatores de polimerização de PVC.

A carga inicial consiste de água desmineralizada, agentes surfactantes para controle de granulometria, iniciadores, aditivos específicos, e monômero. Adições posteriores de água desmineralizada e monômero são opções comuns, visando melhoria na troca térmica e aumento de produtividade. O conteúdo do reator é rapidamente levado à temperatura de reação desejada, normalmente pelo uso de vapor de água ou água quente na camisa do reator.

O agitador e os agentes surfactantes produzem gotículas de monômero com uma granulometria específica. Os iniciadores, que se dissolvem preferencialmente no monômero, produzem radicais livres que iniciam as cadeias poliméricas. A propagação se dá por adição, movendo-se o centro ativo para o novo mero adicionado. A taxa de transferência de cadeia é bastante alta e efetivamente controla o peso molecular final, sendo desprezível o impacto do teor de iniciadores sobre o peso molecular, nas concentrações utilizadas industrialmente.

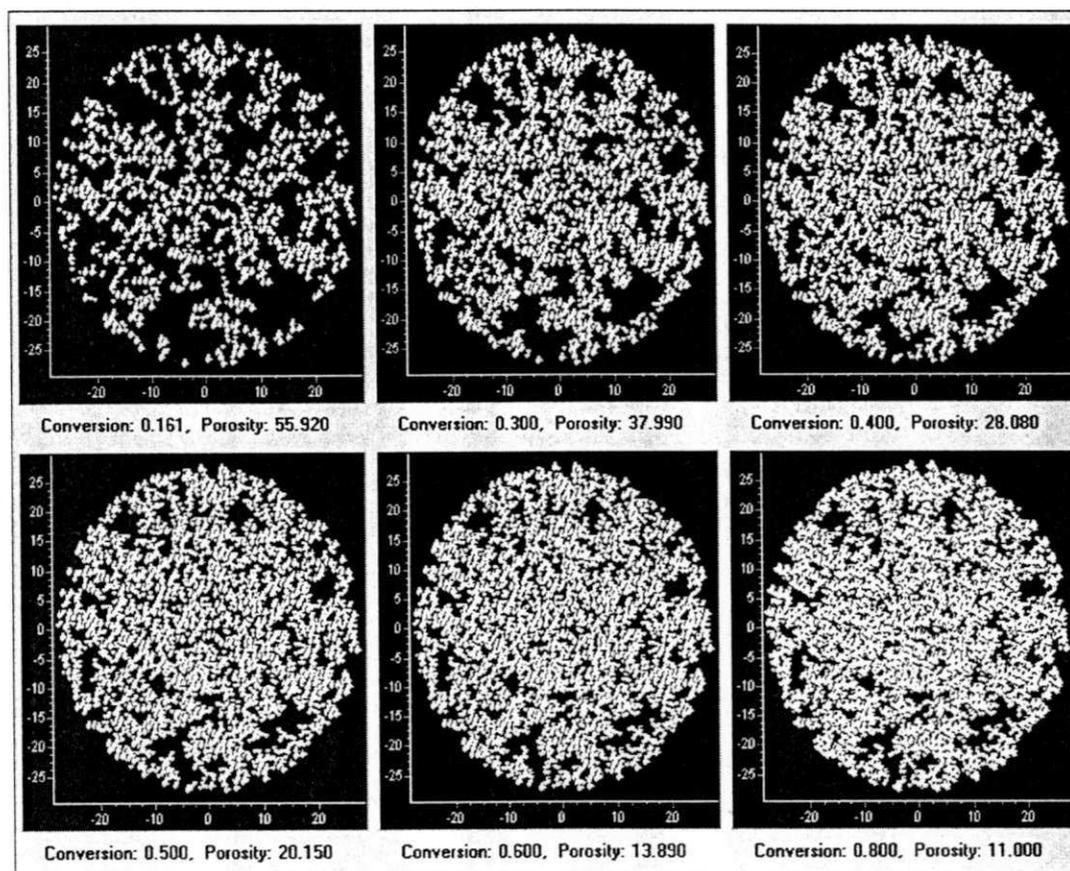


Figura 4-3: Evolução da microestrutura interna ao grão de PVC (Kiparissides, <http://lpre1.cperi.certh.gr/~lpre/>)

Uma das características marcantes da polimerização do PVC é a baixíssima solubilidade do polímero no monômero, cerca de 0,001% (Boissel et alli, 1977). Cadeias com mais que 10-30 meros precipitam, passando a compor uma fase gel com cerca de 30% de monômero. Estes

precipitados formam estruturas estabilizadas eletricamente (Davidson e Witenhafer, 1980) que são os precursores de uma estrutura porosa interna ao grão de resina e caracterizarão sua capacidade de absorção de plastificante, essencial para a aplicação da resina. Na Figura 4-3, apresenta-se uma simulação da formação da estrutura interna do grão de resina, onde, a partir de cerca de 30% de conversão, a estrutura interna já está suportando as paredes da gotícula.

A unidade final da estrutura interna são as partículas primárias, com diâmetro de 0,2 a 2 μm , como pode ser observado na Figura 4-4.

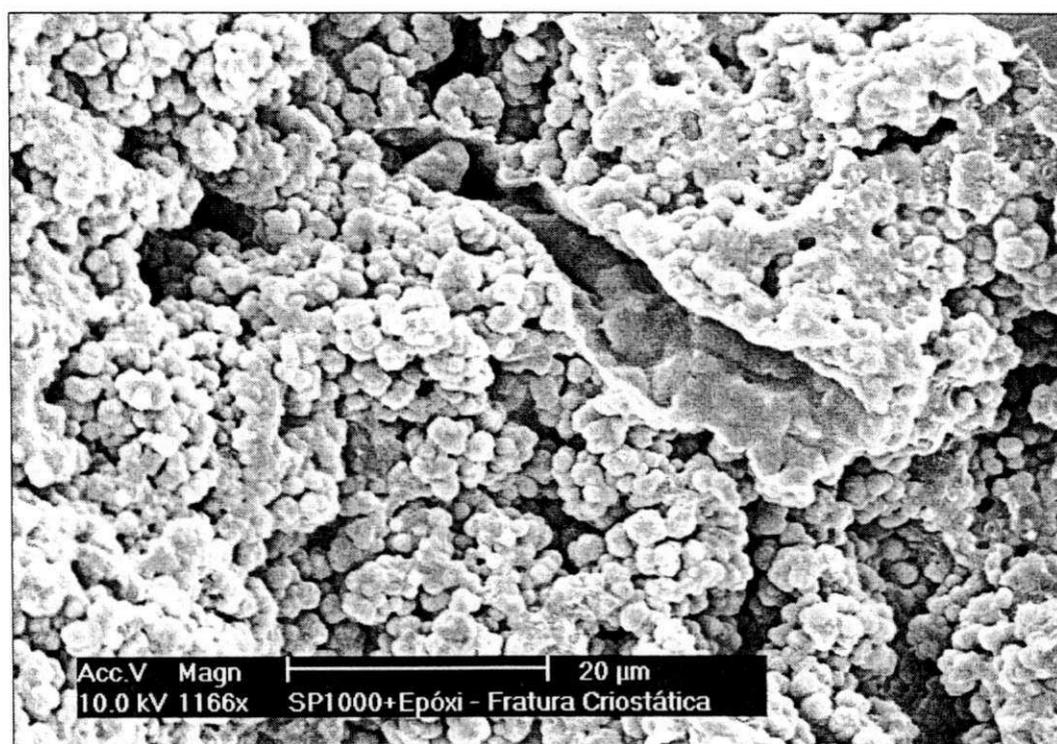


Figura 4-4: Visão interna de um grão de PVC Suspensão, vendo-se as partículas primárias (Fonte: Braskem).

Nas gotículas, o agente surfactante, usualmente álcool polivinílico ou éster de celulose, concentrado na interface água-monômero, logo sofre reações de enxerto (“graft”) de radicais poliméricos de PVC e deposição de partículas submicrônicas de polímero, vindas tanto do lado interno quanto do lado externo, onde algum iniciador dissolve-se na água e promove polimerização. Esta membrana pericelular formada possui a capacidade de reter a carga elétrica dos precipitados e portanto terá mais influência sobre as propriedades da resina que meramente delimitar o tamanho do grão (Davidson e Witenhafer, 1980).

A reação prossegue dentro das gotículas, tanto na fase monômero quanto na fase gel. Diferentemente do que ocorre nas polimerizações em solução, onde o efeito gel surge e cresce gradualmente a medida que aumenta a concentração de polímero (efeito Tromsdorf), na polimerização de PVC o gel precipitado já tem alta concentração de polímero e o efeito gel é presente praticamente desde baixíssimas conversões. Utilizando a polimerização em massa do metilmetacrilato como referência (ver Figura 4-5), na polimerização do MVC não há uma gradação da concentração de polímero; uma das fases tem 0,01% de polímero e a outra 70%, situação que equivale dois pontos no gráfico da Figura 4-5.

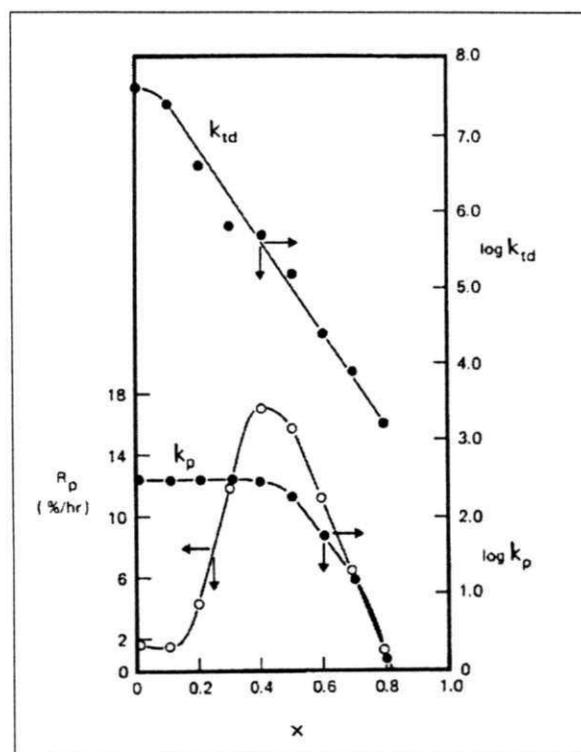


Figura 4-5: Efeitos difusivos na cinética de polimerização de metilmetacrilato. Fonte: Hamielec *et alli* (1982)

Devido ao efeito gel, a redução na mobilidade dos radicais poliméricos reduz a constante da velocidade de terminação, resultando em uma velocidade de reação bem maior na fase gel. Nesta etapa, os efeitos difusivos não se fazem notar sobre as reações de propagação ou de decomposição do iniciador. Portanto, à medida que aumenta o volume da fase gel, a velocidade global de reação cresce em um efeito de auto-aceleração.

Enquanto existe a fase monômero, a fase gel permanece saturada e, portanto, com uma concentração constante de monômero. A pressão do reator nesta etapa é dependente apenas da temperatura.

Nos reatores que dispõem de condensador de refluxo, este é utilizado a partir do momento em que a carga térmica supera a capacidade da camisa do reator.

A segunda etapa da reação se inicia quando a fase monômero se esgota. A concentração de monômero na fase gel, até agora constante, passa a diminuir e efeitos difusivos passam a reduzir a propagação, a decomposição do iniciador e a eficiência do iniciador. A velocidade global de reação cai rapidamente, bem como a pressão do reator, pois a fase gel continua em equilíbrio com a fase gasosa.

A redução da concentração de monômero na fase gel causa também elevação da temperatura de transição vítrea do gel. Nas temperaturas de polimerização usadas industrialmente, abaixo da temperatura de transição vítrea do polímero puro (cerca de 85°C), significa que será eventualmente alcançada uma conversão limite. Devido ao impacto econômico da redução da taxa de conversão, industrialmente não se costuma ir muito além de 90% de conversão.

A reação é encerrada pela adição de um agente inibidor, ou simplesmente pela remoção do monômero não-reagido despressurizando-se o reator. A suspensão aquosa de PVC é submetida então às etapas de remoção de monômero residual, concentração e secagem, sendo a resina disponibilizada em seu formato natural, pó.

Estado da arte

5 MODELOS PARA POLIMERIZAÇÃO DE CLORETO DE VINILA

Aparentemente, Talamini (1966) foi o primeiro a propor um modelo de duas fases em equilíbrio entre si onde ocorrem reações homogêneas em cada fase, considerando o efeito gel de modo implícito em um fator de razão entre as taxas específicas de reação nas diferentes fases.

Sidiropoulou e Kiparissides (1990) apresentam um levantamento dos modelos mais significativos existentes na época:

- modelo de reação em duas fases de Talamini *et alli* (1968), que não considera nem a retração de volume, nem o consumo de iniciadores;
- o modelo de Abdel-Alim e Hamielec (1972), baseado no modelo de Talamini, que passou a considerar o consumo de iniciadores ao longo da reação, a retração de volume, e introduziu um fator empírico (proporcionalidade ao teor de monômero não-convertido) representativo do efeito vítreo na fase final da reação, quando não há mais a fase monômero;
- o modelo de Ugelstad *et alli* (1973) que passou a considerar as transferências de radicais entre as fases em regime quasi-estacionário;
- o modelo de Kuchanov e Bort (1973) que considera a transferência de radicais apenas da fase monômero para a fase gel;
- o modelo de Olaj (1975), que leva em conta a formação de radicais precipitados, mas não a terminação dos radicais dissolvidos na fase monômero, resultando uma reação de primeira ordem com relação à concentração de iniciador, ordem maior que a observada experimentalmente;
- o modelo de Keissel e Maitland (1983), que considera a transferência de massa das várias espécies químicas entre as fases, entretanto o modelo apresenta um grande número de parâmetros desconhecidos que podem dificultar sua aplicação a reatores industriais, além de não levar em conta o impacto dos efeitos difusivos sobre as constantes cinéticas de terminação e propagação a altas conversões.

Além de desenvolverem um modelo próprio, mas não muito diferente dos já existentes, Sidiropoulou e Kiparissides (1990) classificam os modelos existentes em quatro grupos. Uma de suas conclusões é que não há grandes diferenças nas respostas dos diversos modelos na primeira fase da reação quando as fases monômero e gel coexistem, o que direciona a escolha do modelo

para aquele de mais simples implementação. Já na segunda fase, a forma de representar o efeito vítreo, ou mesmo a desconsideração do mesmo, leva a respostas diferentes. Outra conclusão importante desses autores foi a verificação de que a hipótese de estado quasi-estacionário na geração das diversas espécies químicas é válida, pois não foram observadas diferenças significativas quando esta hipótese foi desprezada.

Xie *et alli* (1991) apresentam um desenvolvimento do modelo de Abdel-Alim e Hamielec (1972), quantificando os efeitos gel e vítreo com base na teoria do volume livre de soluções poliméricas, seguindo a linha de Hamielec *et alli* (1982). O modelo de Xie *et alli* (1991) passa a considerar as fases aquosa e gasosa existentes nos reatores industriais de polimerização em suspensão, fugindo do padrão corrente de simplesmente igualar as polimerizações em massa e suspensão devido às cinéticas iguais. Precipitação e desorção de radicais foram incluídas neste modelo. Mais importante, uma extensa gama de reações foi considerada neste modelo, cobrindo alternativas de propagação, transferência de cadeia, terminação, formação de ramificações, e, paulatinamente, os efeitos da maior parte delas foram verificados como desprezíveis sobre a taxa de polimerização ou passíveis de serem representados de modo conjunto por taxas globais.

Talamini *et alli* (1998a e 1998b), praticamente numa réplica a Xie *et alli* (1991), reiteram a validade de seu modelo, justificam desprezar as transferências de radicais entre fases, apresentam outro formato para a quantificação dos efeitos gel e vítreo, e incluem suas conseqüências sobre a eficiência dos iniciadores, insistindo numa apresentação das equações de conversão na forma integral e em análises restritas a casos onde o consumo de iniciadores ou a retração de volume não são considerados.

Pinto *et alli* (1999) simplificam o modelo de Xie *et alli* (1991), adotando uma forma equivalente ao modelo de Talamini (1966) com correção da retração de volume e do consumo de iniciadores, utilizando-o em um estudo de otimização do programa de iniciadores.

6 MODELAGEM DA POLIMERIZAÇÃO

O modelo de maior interesse é o de Xie *et alli* (1991), em função deste considerar os seguintes aspectos:

- Todas fases da reação
- O consumo de iniciadores
- A retração de volume
- Os efeitos difusivos
- A transferência de radicais
- A migração de radicais entre fases
- Abordagem mais fenomenológica que meramente descritiva
- Apresentar os valores dos parâmetros do modelo
- Apresentar grande quantidade de valores de conversão versus tempo, para diferentes temperaturas, iniciadores e concentrações de iniciadores

A seguir serão apresentadas as equações que compõem este modelo.

6.1 Equilíbrio entre Fases

No caso de polimerização em suspensão, coexistem 4 fases: a aquosa, a gasosa, e as fases monômero e gel dentro das gotículas em reação.

Considera-se que as fases permanecem em equilíbrio termodinâmico durante todo período em que coexistem.

Considera-se desprezíveis as reações nas fases aquosa e gasosa.

O equilíbrio entre as fases aquosa e gasosa é proporcionado pela forte agitação necessária para a formação dos grãos de resina.

Quanto ao equilíbrio das gotículas/grãos, tanto externamente quanto internamente, o mesmo é verificado, pois a reação de polimerização apresenta-se quimicamente controlada nas taxas observadas normalmente na indústria e em escala de laboratório, havendo aumento da velocidade de reação pelo aumento da adição de iniciadores. A morfologia complexa, causada pela baixíssima solubilidade do polímero no monômero e presença de cargas elétricas (ver

Figura 4-4), apresenta extensa rede de poros e canais ao redor das partículas primárias precipitadas dentro da gotícula/grão, possibilitando grande área para transferência de massa.

Para definir as taxas de reação, é necessário quantificar a distribuição de monômero entre as fases, e a hipótese de equilíbrio torna isto possível de maneira simples.

O equilíbrio entre as fases monômero e gel é governado pela relação de Flory-Huggins

$$a = \frac{P_m}{P_{m0}} = (1 - \phi_p) \exp(\phi_p + \chi \phi_p^2) \quad \text{Eq. 1}$$

Onde o parâmetro de interação é dado por

$$\chi := \frac{1286.4}{T + 273.15} - 3.02 \quad \text{Eq. 2}$$

e ϕ_p , fração volumétrica de polímero no gel, é definida como

$$\phi_p = \frac{\text{Volume de Polímero}}{\text{Volume de Polímero} + \text{Volume de Monômero no Gel}} \quad \text{Eq. 3}$$

Monômero dissolvido na fase gel

$$M_2 := M_p \frac{(1 - \phi_p) \rho_m}{\phi_p \rho_p} \quad \text{Eq. 4}$$

Onde M_p é a massa de polímero existente

A fase aquosa está em equilíbrio com a fase monômero

$$M_w := a K_w W \quad \text{Eq. 5}$$

A fase gasosa preenche o espaço vazio do reator

$$M_g := \frac{V_{\text{livre}} \rho_g \rho_m}{\rho_m - \rho_g} \quad \text{Eq. 6}$$

Volume livre no reator, considerando aditividade dos volumes dos componentes

$$V_{\text{livre}} := V_r - \left[\frac{W}{\rho_w} + \frac{M_p}{\rho_p} + \frac{(M - M_p)}{\rho_m} \right] \quad \text{Eq. 7}$$

E a fase monômero, enquanto existir, pode ser calculada como

$$M_1 := M - (M_p + M_2 + M_w + M_g) \quad \text{Eq. 8}$$

Durante a primeira etapa da reação, a pressão parcial de MVC é a sua pressão de vapor saturado e $P_m/P_{m0} = 1$. Portanto, nesta etapa, ϕ_p é conhecida e é função apenas da temperatura (ver Figura 6-1). A partir daí, a massa de monômero absorvida na fase gel, M_2 , pode ser calculada. Durante a segunda fase da reação o gel estará subsaturado, e o valor de M_2 não poderá ser calculado por $\phi_{p,\text{sat}}$.

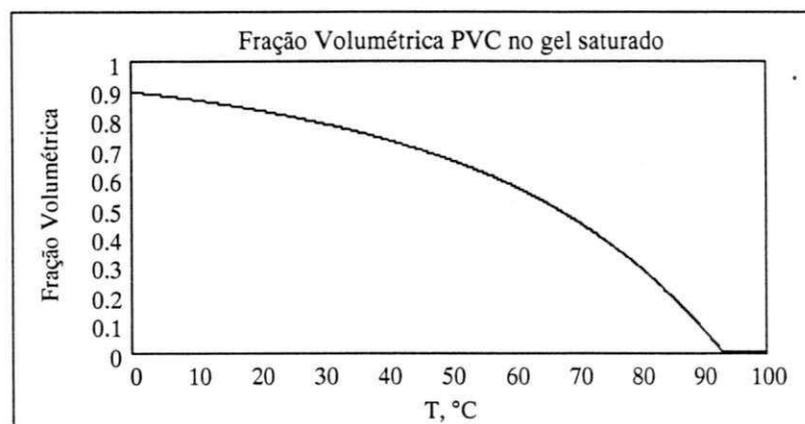


Figura 6-1: Fração Volumétrica de Polímero na Fase Gel Saturada

O aspecto crítico da rotina de cálculo do equilíbrio entre fases é que não é possível, a priori, saber se a fase gel está saturada ou não, é necessária uma verificação. A rota de cálculo está resumida abaixo:

- Assume-se que a fase gel está saturada;
- Calcula-se a distribuição de monômero entre as fases, atribuindo-se o valor de balanço à fase monômero (M_1);

- Caso $M1 \geq 0$, a fase gel realmente está saturada e os cálculos de distribuição de monômero estão corretos;
- Caso $M1 < 0$, a fase gel está insaturada e os cálculos de distribuição devem ser refeitos considerando $M1 = 0$ e utilizando-se a Eq. 8 para cálculo de $M2$, quantidade de monômero na fase gel.

6.2 Distribuição dos Iniciadores entre Fases

O teor de iniciadores nas fases aquosa e gasosa é desprezível para o objeto deste estudo. O impacto da pequena solubilidade dos iniciadores (normalmente menos de 20 ppm) está na promoção de depósitos nas paredes do reator, o que é um problema para a qualidade da resina e, eventualmente, para o controle de temperatura.

Xie *et alli* (1991) verificaram a distribuição dos iniciadores entre as fases monômero e gel, observando variações entre 0,6 e 1. Consideraram o coeficiente de partição como um parâmetro ajustável do modelo e adotaram o valor de 0,77.

Coeficiente de partição de iniciador entre as fases monômero e gel

$$K_1 = [I]_2 / [I]_1 \quad \text{Eq. 9}$$

Expressões para o cálculo das concentrações de iniciador em cada fase

$$[I]_1 = \frac{I}{V_1 + K_1 V_2} \quad \text{Eq. 10}$$

$$[I]_2 = K_1 [I]_1 \quad \text{Eq. 11}$$

Onde I é a quantidade total de iniciador.

6.3 Mecanismo de Reação

Xie *et alli* (1991) apresentam uma extensa rede de mecanismos de reação, conforme mostram a Figura 6-2 e a Tabela 6-1, cobrindo as etapas clássicas da polimerização por radicais livres: iniciação, propagação, transferência de cadeia e terminação. Apresenta-se a seguir suas considerações.

Considera-se que a propagação se dá principalmente pela rota cabeça-cauda, mas a ocorrência de propagação cabeça-cabeça foi relacionada com a existência de pequena quantidade de ramificações clorometil.

A rota cabeça-cabeça está associada à transferência de cadeia para monômero ou para polímero, devido à liberação de um radical cloro que poderá atacar um monômero ou uma cadeia morta iniciando-os. A transferência de cadeia não é uma reação direta entre o radical polimérico e o monômero/polímero, mas um encadeamento das reações 5-6-8-9/10. Este mecanismo está apoiado na presença de:

- Estruturas 1-cloro,2-alceno na maior parte das terminações insaturadas (rota 5-6-8) ,
- Estruturas 1,2-dicloroalceno na maior parte das terminações saturadas (rotas 2 e 5-6-2)
- Ramificações clorometil (rota 5-6-7)

Cerca de 10% das cadeias apresentam terminação por combinação, o restante por desproporcionamento.

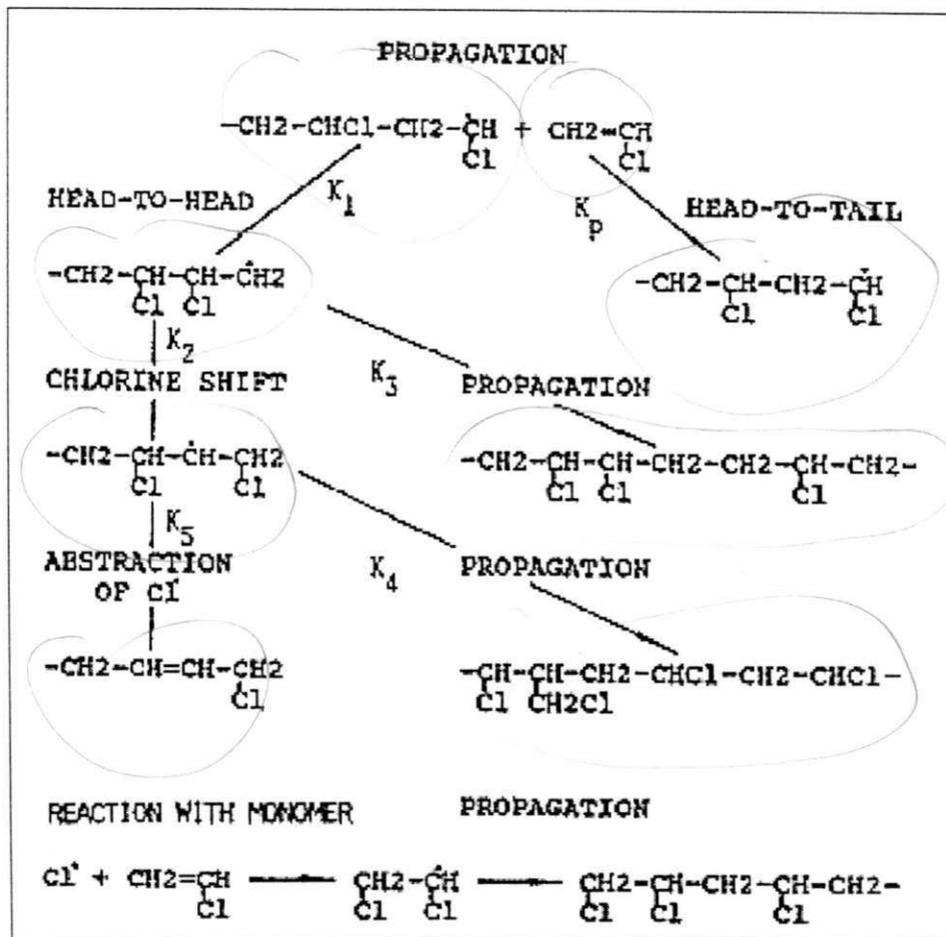


Figura 6-2: Mecanismo de transferência de radical para monômero e formação de alguns defeitos de estrutura do PVC. Fonte: Xie *et alli* (1991).

Iniciação		
$I \xrightarrow{K_d} R_i^*$	Decomposição do iniciador	1
$R_i^* \xrightarrow{K_i} R_i^*$	Iniciação de radicais poliméricos	2
Propagação e Transferência de Cadeia		
$R_r^* - M \xrightarrow{K_2} R_{r+1}^*$	Propagação cabeça-cauda	3
$R_r^{* *} + M \xrightarrow{K_3} R_{r+1}^*$	Propagação cauda-cauda	4
$R_r^* - M \xrightarrow{K_1} R_{r+1}^{* *}$	Propagação cabeça-cabeça	5
$R_r^{* *} \xrightarrow{K_2} (R_r^{* *})'$	<i>Shift</i> de cloro	6
$(R_r^{* *})' + M \xrightarrow{K_4} R_{r+1}^*$	Formação de ramificações clorometil	7
$(R_r^{* *})' \xrightarrow{K_5} P_r + Cl^*$	Liberção de radical cloro	8
$Cl^* + M \xrightarrow{K_p} R_i^*$	Iniciação de radical polimérico pelo radical cloro	9
$Cl^* + P_r \xrightarrow{K_r} R_r^{* *} + HCl$	Transferência do radical cloro reativando cadeia morta de polímero	10
$R_r^{* *} + M \xrightarrow{K_p} R_{r+1}^*$	Transferência de cadeia para polímero com formação de ramificação	11
$R_r^{* *} + M \xrightarrow{K_p} R_{r+1}^*$	Propagação em ramificação	12
$R_r^{* *} \xrightarrow{K_c} P_r + Cl^*$	Formação de dupla ligação interna e produção de radical cloro	13
$R_r^{* *} + M \xrightarrow{K_p} R_{r-1}^*$	Propagação de ramificação longa	14
Terminação		
$R_r^* + R_s^* \xrightarrow{K_{t1}} P_{r+s}$	Combinação	15
$R_r^* + R_s^* \xrightarrow{K_{t2}} P_r + P_s$	Desproporcionamento	16
$R_r^* + R_i^* \xrightarrow{K_{t3}} P_r$	Terminação por radical primário	17
$R_r^* + Cl^* \xrightarrow{K_{t4}} P_r$	Terminação pelo radical cloro	18
Outras Reações		
$R_r^* \xrightarrow{K_b} R_{r,b}^*$	<i>back-biting</i>	19
$R_{r,b}^* + M \xrightarrow{K_p} R_{r+1,b}^*$	Propagação de ramificação curta	20

Tabela 6-1: Esquema de reações consideradas no modelo de Xie *et alli* (1991)

6.4 Equações Cinéticas

Para efeito de cálculo de conversão, as reações 2, 4, 5 e 9 são desprezíveis devido à baixa frequência, e as reações de propagação em cadeia são assumidas como tendo a mesma constante de velocidade.

Todas reações ocorrem tanto na fase monômero quanto na fase gel, entretanto há o aspecto de migração de radicais entre as fases. O modelo considera a precipitação de radicais poliméricos, da fase monômero sobre a fase gel, a partir de um comprimento de cadeia crítico "c"; assim como a desorção de radicais poliméricos de comprimento de cadeia menor que o crítico.

A hipótese de estado quasi-estacionário ($dR_x^*/dt = 0$) é assumida para o balanço dos diversos radicais.

Após várias considerações, Xie *et alli* (1991) reduzem a cinética a propagação genérica, terminação genérica, transferência efetiva de cadeia para monômero, precipitação e desorção de radicais sobre a fase gel. Fatores representativos dos efeitos gel e vítreo são aplicados sobre as constantes de velocidade na fase gel.

Taxa de Polimerização

$$-\frac{dN_m}{dt} = K_{p1}[M]_1[R^*]_1V_1 + K_{p2}[M]_2[R^*]_2V_2 \quad \text{Eq. 12}$$

Concentração de radicais na fase monômero

$$[R^*]_1 = \frac{(J_1^2 + 4K_{t1}J_2)^{1/2} - J_1}{2K_{t1}} \quad \text{Eq. 13}$$

Concentração de radicais na fase polímero

$$[R^*]_2 = \left\{ \frac{R_{12}(1 - K'_{de}) + K_x R_{11} V_1/V_2 + J_1(V_1/V_2) \left[(J_1^2 + 4K_{t1}J_2)^{1/2} - J_1 \right] / 2K_{t1}}{K_{t2}} \right\}^{1/2} \quad \text{Eq. 14}$$

Termos auxiliares

$$J_1 = K_x (K_{fm})_1 [M]_1 \quad \text{Eq. 15}$$

$$J_2 = R_{12} (1 - K_x) + K'_{dc} R_{12} V_2 / V_1 \quad \text{Eq. 16}$$

Onde os termos K_x e K'_{dc} são, respectivamente, o parâmetro de precipitação de radicais e a constante da taxa de desorção de radicais.

Constante da taxa de transferência de cadeia para monômero

$$(K_{fm})_1 = \frac{K_1 K_2 K_5}{(K_2 + K_3 [M]_1)(K_4 [M]_1 + K_5)} \quad \text{Eq. 17}$$

$$(K_{fm})_1 = 1,9 \times 10^5 \exp(-7800/RT_K) \quad (\text{L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}) \quad \text{Eq. 18}$$

(T em K)

Constante da taxa de desorção de radicais da fase gel

$$K'_{dc} = K_{dc}^* / d_p^2 \quad \text{Eq. 19}$$

Onde

$$K_{dc}^* = 5,08 \times 10^{-8} \exp(-4790/T) \quad (\text{dm}^2) \quad \text{Eq. 20}$$

e d_p , diâmetro da partícula primária

$$d_p = \left[(0,045T - 0,76) \text{Conversão}^{1/2} - 0,21 \right] 10^{-5} \quad (\text{dm}) \quad \text{Eq. 21}$$

Parâmetro de precipitação de radicais

$$K_x = [0,25T - 7,89] 10^{-4} \quad \text{Eq. 22}$$

Taxa volumétrica de geração de radicais, por fase

$$R_{fi} = \sum_j 2fK_{dij} [I]_{ij} \quad \text{Eq. 23}$$

Caso haja mais de um iniciador, será considerado o somatório das contribuições.

A Constante da taxa de terminação, na fase monômero é dada por

$$K_{t1} = 1,3 \times 10^{12} \exp(-4200/RT_K) \quad \text{Eq. 24}$$

Relação entre as constantes de propagação e terminação, na fase monômero

$$K_p/K_t^{1/2} = 10,4 \exp(-3780/RT_K) \quad (\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}) \quad \text{Eq. 25}$$

6.5 Efeitos Difusivos

O efeito gel, sobre a velocidade de terminação, está presente na reação a partir do momento em que se precipita a fase gel, a uma conversão de aproximadamente 0,001%. O efeito vítreo, sobre as velocidades de propagação, de decomposição do iniciador e sobre a eficiência do iniciador, passa a se apresentar a partir do momento em que a fase monômero esgota-se e o gel passa a estar subsaturado.

Impacto dos efeitos difusivos (Gel e Vítreo), a serem considerados na fase gel:

$$K_{t2} = K_{t1} \exp\left[-A \left(\frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_{fcri}}\right)\right] \quad \text{Eq. 26}$$

$$K_p = K_{p1} \exp\left[-B \left(\frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_{fsat}}\right)\right] \quad \text{Eq. 27}$$

$$K_p f^{1/2} = (K_p f^{1/2})_1 \exp\left[-B_f \left(\frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_{fsat}}\right)\right] \quad \text{Eq. 28}$$

$$K_d = K_{d1} \exp\left[-C \left(\frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_{fsat}}\right)\right] \quad \text{Eq. 29}$$

Observe-se que enquanto a fase gel estiver saturada, o efeito vítreo é nulo pois V_f e V_{fsat} são iguais.

Constantes para cálculo dos efeitos difusivos

$$A = 6,64 \times 10^6 \exp(-4986/T_K) \quad \text{Eq. 30}$$

$$B = 1,85 \times 10^3 \exp(-2595/T_K) \quad \text{Eq. 31}$$

$$B_f = 4,01 \times 10^4 \exp(-3464/T_K) \quad \text{Eq. 32}$$

$$C = 477,0 \exp(-2291/T_K) \quad \text{Eq. 33}$$

Volume livre da fase gel, considerando aditividade de volumes

$$V_f = [0,025 + \alpha_p (T - T_{gp}) \phi_p] + [0,025 + \alpha_m (T - T_{gm})] (1 - \phi_p) \quad \text{Eq. 34}$$

Onde T_{gp} é a temperatura vítrea média do polímero. Foi utilizada média harmônica ponderada pelas massas de polímero, considerando como T_{gp} instantânea o valor fornecido pela Eq. 77, ao longo da integração, em forma derivativa.

6.6 Crítica ao Modelo de Xie

Talamini *et alli* (1998a) avaliaram a significância quantitativa dos processos de precipitação e desorção de radicais apresentado por Xie *et alli* (1991), e seus argumentos são apresentados a seguir.

O parâmetro de precipitação de radicais, K_x , representa a fração da taxa de geração de radicais na fase monômero correspondente à precipitação sobre a fase gel. Como pode ser observado na Figura 6-3, nas temperaturas normais de polimerização, 50°C a 70°C, K^* é inferior a 1 milésimo, insuficiente para afetar o desenrolar da polimerização na fase monômero. O efeito na fase gel será amplificado apenas a baixas conversões quando o volume da fase gel é bem menor que o da fase monômero: a 1% conversão, haverá menos que 10% de incremento sobre quantidade de radicais gerados na fase gel; a 5% conversão este valor cai para menos que 2%.

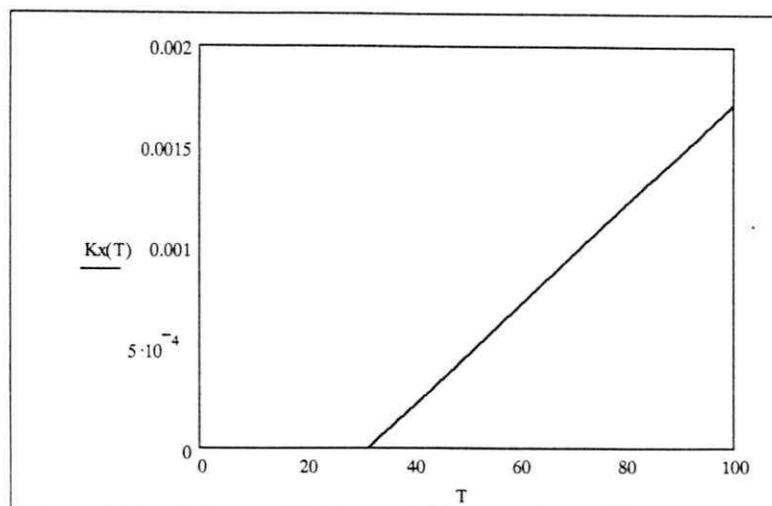


Figura 6-3: Sensibilidade do parâmetro de precipitação de radicais, K^* , à temperatura

Na Eq. 19, o termo K'_{de} representa a fração da geração de radicais na fase gel que desorve para a fase monômero. Na Figura 6-4, pode ser observado que K'_{de} é inferior a 1% a conversões acima de 10%. Quanto aos altos valores observados a baixas conversões, estes são devidos à Eq. 21 apresentar, em alguma determinada conversão, valor nulo para o diâmetro das partículas primárias (ver Figura 6-5), quando estas provavelmente têm um diâmetro mínimo da ordem de $0,2 \mu\text{m}$ (Talamini *et alli*, 1998a). Para o diâmetro mínimo citado, K'_{de} estaria entre 0,2% e 2%, muito baixo para influenciar a polimerização em qualquer das fases. De qualquer forma, valores de K'_{de} acima de 1 não são factíveis pois implicariam em desorção maior que a própria geração ou em ausência de radicais na fase gel.

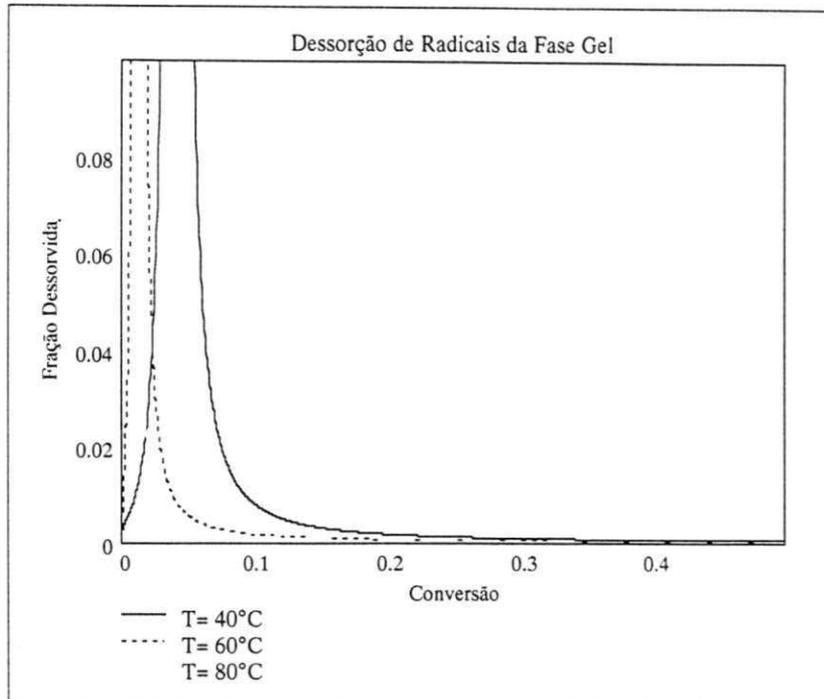


Figura 6-4: Sensibilidade da taxa de desorção de radicais da fase gel, K'_{de} , à temperatura

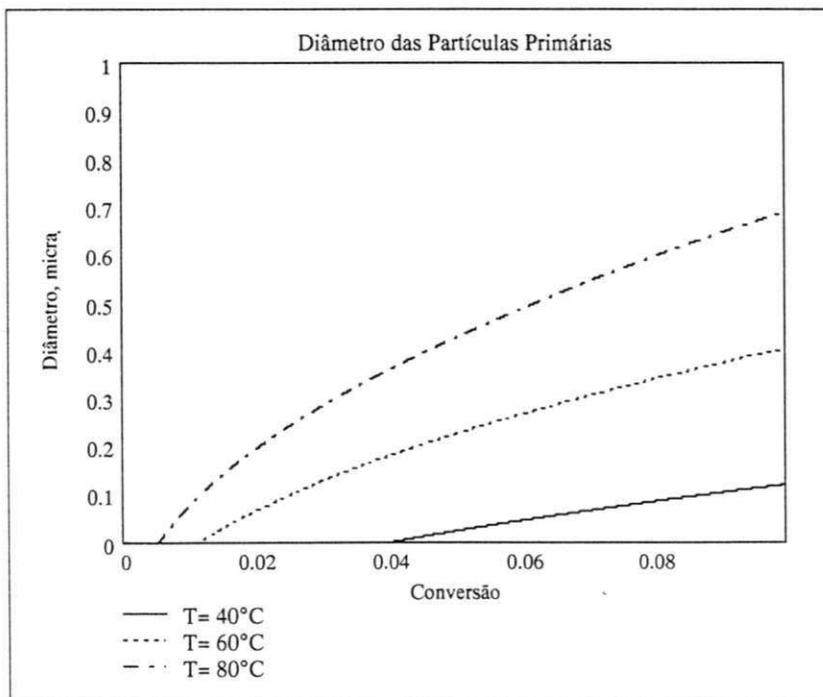


Figura 6-5: Evolução do diâmetro das partículas primárias

Visto as considerações de Talamini e que outros autores (Abdel-Alim e Hamielec, 1972; Sidiropoulou e Kiparissides, 1990; Kiparissides et alli; 1997) apresentaram bons resultados desprezando o trânsito de radicais, e no interesse de reduzir a complexidade de implantação deste modelo, os aspectos de precipitação e desorção de radicais serão desprezados.

Assim as concentrações de radicais, anteriormente quantificadas pelas Eq. 13 e Eq. 14, passam a ser quantificadas pela equação abaixo, que é a expressão clássica para reações homogêneas uma vez aceita a hipótese de estado quasi-estacionário para as espécies radicais.

Concentração de radicais nas fases monômero e gel

$$[R^\bullet] = \left(\sqrt{\frac{\sum_j 2fk_{dj}[I]_j}{K_t}} \right)_i \quad \text{Eq. 35}$$

Considerando a Eq. 35 acima, a partição dos iniciadores entre as fases (Eq. 9), e a aplicação dos termos difusivos (Eq. 26 a Eq. 29); passando a apresentar em termos de massa de monômero convertida a polímero, e massa de monômero nas fases monômero e gel, pode-se reexpressar a Eq. 12 conforme segue.

Passando a apresentar em termos de massa de monômero convertida a polímero, e massa de monômero nas fases monômero e gel, temos

$$\frac{dM_p}{dt} = K_{p1}[R^\bullet]_1 M_1 + K_{p2}[R^\bullet]_2 M_2 \quad \text{Eq. 36}$$

Aplicando a Eq. 35

$$\frac{dM_p}{dt} = K_{p1} \left[\sqrt{\frac{\sum_j 2fk_{dj}[I]_j}{K_t}} \right]_1 M_1 + K_{p2} \left[\sqrt{\frac{\sum_j 2fk_{dj}[I]_j}{K_t}} \right]_2 M_2 \quad \text{Eq. 37}$$

Designando os efeitos difusivos sobre K_t , K_p , f e K_d como E_t , E_p , E_f e E_d (ver Eq. 26 a 29) e destacando os termos comuns às duas parcelas da equação, temos

$$\frac{dM_p}{dt} = \frac{K_{p1}}{\sqrt{K_{t1}}} \left[\sqrt{\sum_j 2fK_{dj} [I]_j} \right]_1 \left[M_1 + E_p \left[\sqrt{\frac{E_f E_d K_t}{E_t}} \right] M_2 \right] \quad \text{Eq. 38}$$

Aplicando a Eq. 11 para os valores de $[I]_1$, de modo a expressar em termos de quantidade total de iniciador, tem-se:

$$\frac{d}{dt} M_p := K_1 \sqrt{\frac{\sum (2 K_d f I)}{(V_1 + K_I V_2)}} (M_1 + P M_2) \quad \text{Eq. 39}$$

Onde

$$K_1 = \frac{K_{p1}}{\sqrt{K_{t1}}} \quad P = E_p \left[\sqrt{\frac{E_f E_d K_t}{E_t}} \right]$$

P representa o efeito difusivo combinado. Esta expressão é válida para todas etapas da reação.

A expressão acima é comum aos modelos de Talamini, Abdel-Alim, Hamielec e Kiparissides, diferindo em cada modelo o modo como é quantificado o termo P :

- Talamini (1966) regressiu valores para P com base em experimentos na primeira etapa da polimerização.
- Abdel-Alim e Hamielec (1972) fizeram o mesmo, desacoplando os efeitos de retração de volume e redução do teor de iniciador, que foram explicitados à parte. Os efeitos difusivos na segunda etapa da polimerização não foram medidos, mas estimados por um fator empírico não ajustável.
- Hamielec *et alli* (1982) quantificaram os efeitos difusivos com base em proposta de Bueche para difusividade de cadeia polimérica numa matriz polimérica. Xie utilizou este modelo, introduzindo algumas poucas simplificações.
- Kiparissides *et alli* (1997) quantificaram os efeitos difusivos seguindo a teoria ampliada de volume livre de Vrentas e Duda.

Neste trabalho, foram utilizados os dados de cinética, equilíbrio de fases e propriedades apresentados por Xie *et alli* (1991), aplicados nos termos da Eq. 39. Os efeitos difusivos serão modelados segundo Xie.

7 MODELAGEM DA VÁLVULA DE ALÍVIO DE PRESSÃO - PSV

7.1 Generalidades

O escoamento bifásico em sistemas de alívio de pressão é discutido em termos de fluxo mássico G , razão de despressurização η , e condição de fluxo crítico.

A razão de despressurização η é simplesmente a relação entre a pressão jusante e a pressão montante, em escala absoluta.

A condição de fluxo crítica é aquela em que uma redução na pressão jusante não logra aumentar o fluxo mássico. Em correntes gasosas, a velocidade terá atingido a velocidade sônica.

Para válvulas de alívio, o paradigma é um bocal suave com escoamento isentrópico. Sobre o valor de fluxo mássico obtido aplica-se um fator de correção.

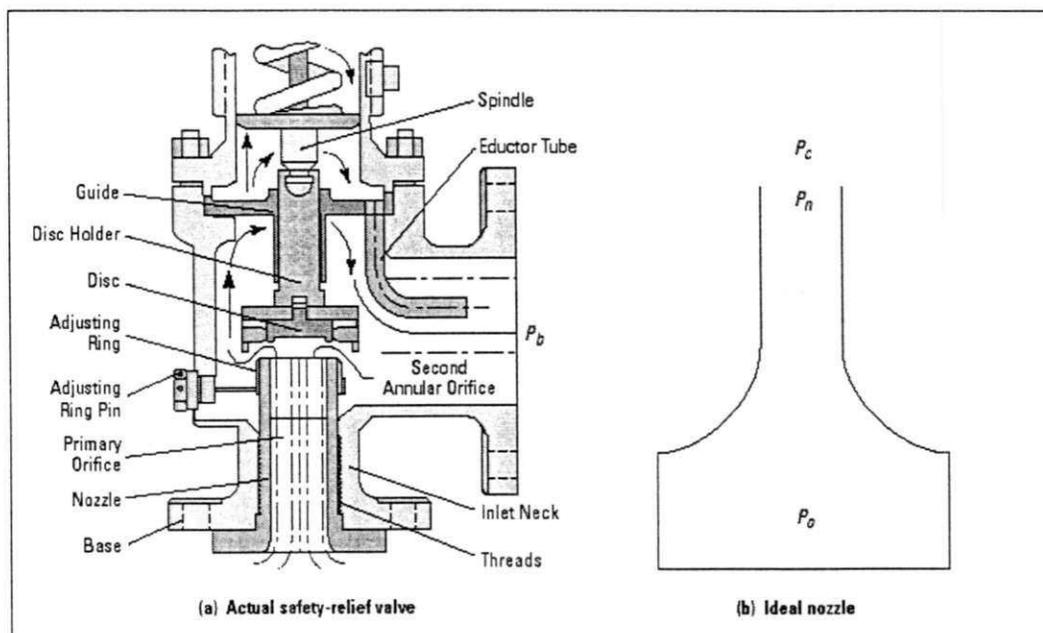


Figura 7-1: PSV real e Bocal Ideal. Fonte: Darby et alli (2001)

7.2 Modelo de Escoamento Gás-Líquido

Devido à característica de ter sido fruto de consolidação de uma extensa busca por métodos de fluxo bifásico em sistemas de alívio, seguida de intensa análise crítica, a obra de Fisher *et alli* (1992), gerada pelo DIERS (*Design Institute for Emergency Relief Systems*), foi a referência para escolha do modelo de fluxo por PSV. Este trabalho do DIERS também é

referenciado pela OSHA - *Occupational Safety & Health Administration* (Standard 29 CFR 1910.119 App C) e pelo API - *American Petroleum Institute*.

Fisher *et alli* (1992) apresentam uma gama de modelos de escoamento, que podem ser classificados de duas formas independentes:

- Homogêneo ou Heterogêneo, conforme as velocidades das fases líquida e gasosa são iguais ou diferentes.
- Equilíbrio ou Não-equilíbrio, conforme as fases estão ou não em equilíbrio.

Devido a considerar uma maior geração e expansão de gases, os modelos de equilíbrio são recomendados como conservativos para o cálculo de escoamento tanto em válvulas de segurança quanto em tubulações associadas.

Também numa postura conservativa, foram recomendados modelos homogêneos, que evitam assumir uma fase gasosa mais rápida que a fase líquida.

Associados a cada modelo, existem várias propostas para cálculo do fluxo crítico, como pode ser observado na Figura 7-2, onde as linhas cheias representam o fluxo mássico para determinada razão de depressurização e as linhas pontilhadas representam as equações de fluxo crítico.

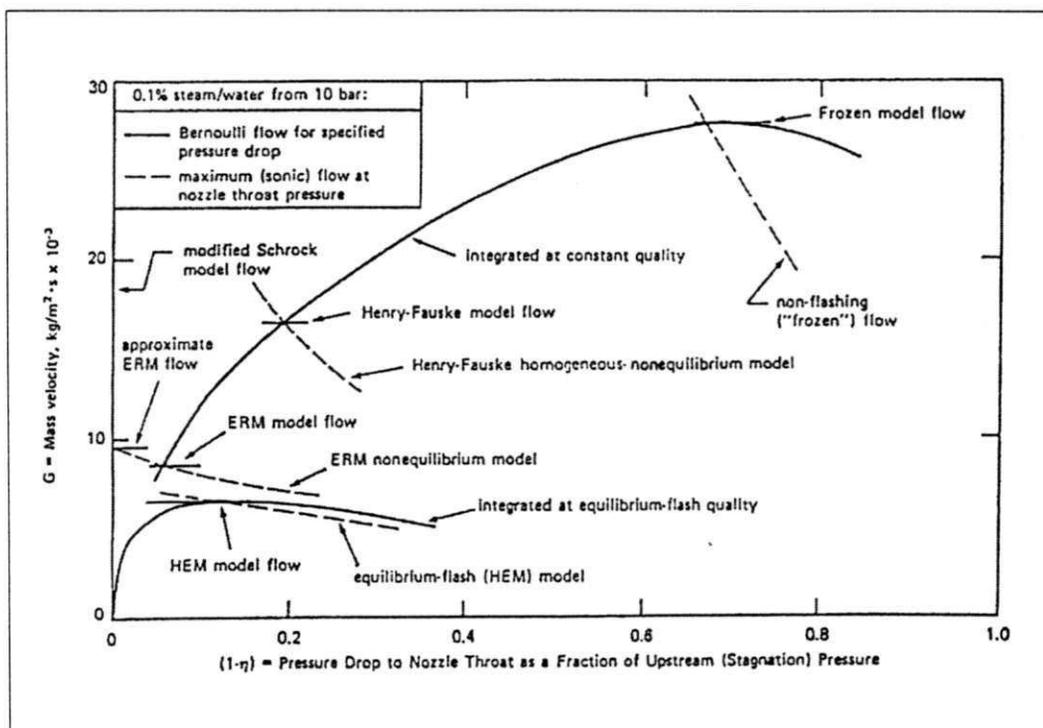


Figura 7-2: Modelos de escoamento e Fluxo Crítico. Fonte: Fisher et alli (1992)

Devido ao esforço computacional envolvido no cálculo com modelo de equilíbrio, um modelo intermediário ERM (modelo de taxa de equilíbrio) foi desenvolvido e é uma das recomendações de Fisher *et alli* (1992). Observa-se, na Figura 7-2, que o modelo ERM apresenta resultados semelhantes ao modelo HEM (modelo homogêneo em equilíbrio), com maiores valores de fluxo crítico.

Posteriormente, um dos colaboradores do DIERS apresentou um modelo homogêneo de equilíbrio baseado em uma simplificação da equação de estado utilizada originalmente. O modelo de Leung (1996), conhecido como método Ômega, apresenta a vantagem de utilizar propriedades dos fluidos na condição a montante da PSV e utilizar equações algébricas simples, sujeitas a rápida solução numérica. Além disto é facilmente parametrizada e costuma ser apresentada graficamente (Figura 7-3).

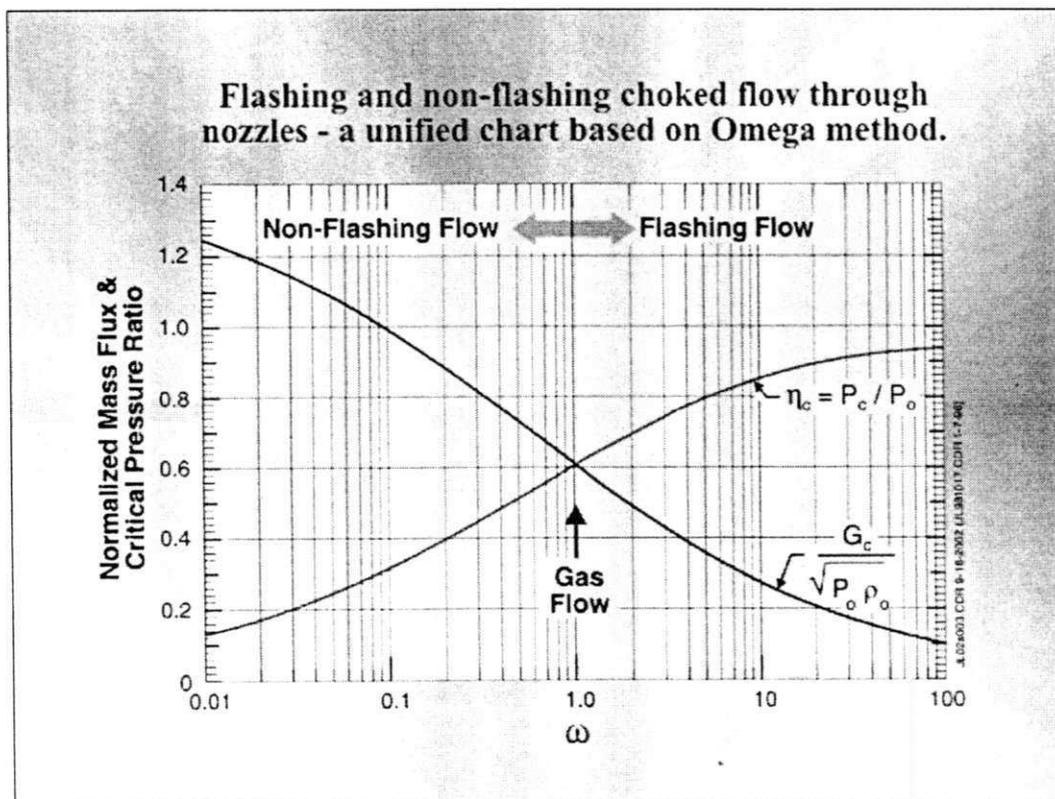


Figura 7-3: Modelo Ômega parametrizado, para fluxo crítico. Fonte: Leung (1996)

A última versão do API-520 (*API Recommended Practice 520 "Sizing, Selection, and Installation of Pressure-Relieving Devices in Refineries, Part I - Sizing and Selection,"*

January 2000) passou a recomendar o método Ômega para o cálculo de escoamento bifásico gás-líquido.

Visto o desenvolvimento e aceitabilidade do método Ômega, o mesmo foi empregado neste trabalho.

7.3 Método Ômega

Abaixo são apresentadas as equações empregadas no método Ômega.

Vazão mássica pela PSV

$$W_{psv} := Ab Kf G \frac{\pi (D_{psv})^2}{4} \quad \text{Eq. 40}$$

Onde :

- Ab = Abertura da PSV (Linear 0-100% entre 100%-110% da pressão de abertura)
- Kf = Fator de correção (0,9)
- D_{psv} = Diâmetro do bocal da PSV
- G = Fluxo Mássico

Fluxo Mássico

$$G := \sqrt{\frac{Pr}{v_2}} G_r \quad \text{Eq. 41}$$

Onde :

- Pr = Pressão no reator
- v_2 = volume específico médio da corrente

Fluxo Mássico Normalizado

$$G_n := \frac{\sqrt{-2 [\omega \ln(\eta) + (\omega - 1) (1 - \eta)]}}{\left[\omega \left(\frac{1}{\eta} - 1 \right) + 1 \right]} \quad \text{Eq. 42}$$

Ômega

$$\omega := \alpha + (1 - \alpha) \frac{\text{Pr}}{\text{vf}} \left[\left(\frac{\Delta v_{fg}}{\Delta H_v} \right)^2 \frac{c_f}{4187} (T + 273.15) \right] \quad \text{Eq. 43}$$

Razão de Despressurização Crítica, η_c

$$(\eta_c)^2 + (\omega^2 - 2\omega)(1 - \eta_c)^2 + 2\omega^2 \ln(\eta_c) + \omega^2(1 - \eta_c) = \quad \text{Eq. 44}$$

O valor de η_c será determinado por método numérico de busca de raízes. Mas, como G_{nc} e η_c só dependem de ω , é comum a solução ser apresentada de modo gráfico (Figura 7-4).

Uma vez que a pressão do reator e a da tubulação jusante à PSV são conhecidas, a razão de despressurização disponível é conhecida. Entretanto, devido ao fenômeno de fluxo crítico, é necessário verificar se $\eta_{\text{disponível}}$ é maior que η_c , e empregar o maior dos valores no cálculo do fluxo mássico.

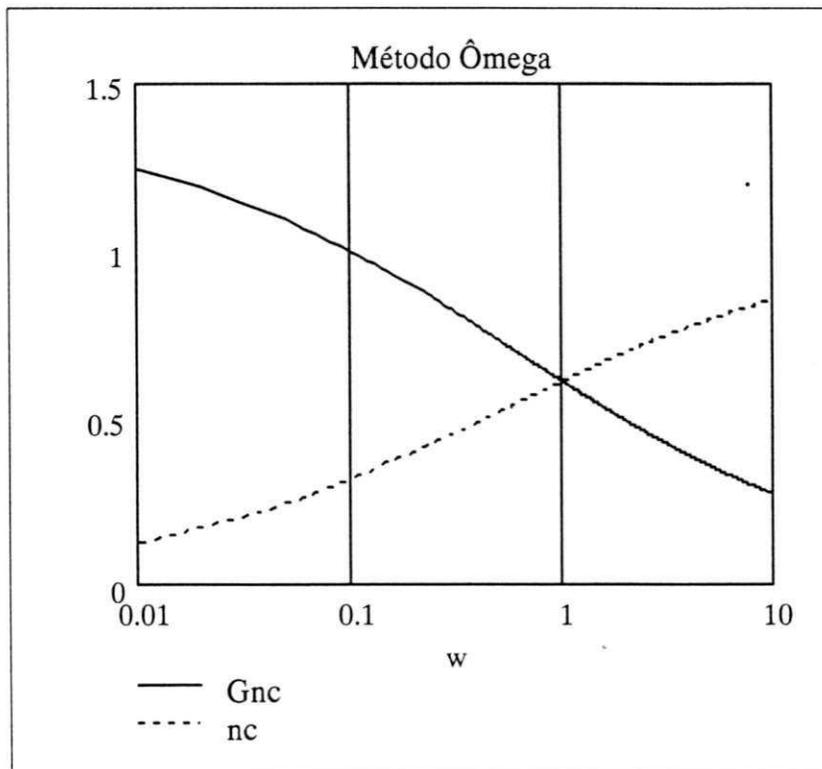


Figura 7-4: G_n e η críticos

Abaixo são desenvolvidas as equações necessárias à representação do escoamento da massa contida no reator através da PSV.

Fração volumétrica de gás no reator

$$\alpha := \frac{V_{\text{livre}}}{V_r} \quad \text{Eq. 45}$$

Volume livre no reator

$$V_{\text{livre}} := V_r - \left[\frac{W}{\rho_w} + \frac{M_p}{\rho_p} + \frac{(M - M_p)}{\rho_m} \right] \quad \text{Eq. 8}$$

Pressão do reator

$$P_r := a P_{m0} + P_w c \quad \text{Eq. 46}$$

Varição de volume específico do MVC na vaporização

$$\Delta v_{fg} := \frac{1}{\rho_g} - \frac{1}{\rho_m} \quad \text{Eq. 47}$$

Calor específico médio da fase "líquida" (não-gás)

$$c_f := \frac{[W c_w + M_p c_p + (M - M_p - Mg) c_m]}{W + M - Mg} \quad \text{Eq. 48}$$

Volume específico médio da corrente, nas condições do reator

$$v_2 := (1 - Y) v_f + Y v_g \quad \text{Eq. 49}$$

Qualidade da corrente (fração mássica de vapores)

$$Y := \frac{V_{\text{livre}}(\rho_g + \rho_{gw})}{(W + M) \left(1 - \frac{\rho_g}{\rho_m} \right)} \quad \text{Eq. 50}$$

Volume específico médio da fase gás, no reator

$$v_g := (\rho_g + \rho_{gw})^{-1} \quad \text{Eq. 51}$$

Volume específico médio da fase não-gás

$$v_f := \frac{\left(\frac{W}{\rho_w} + \frac{M_p}{\rho_p} + \frac{M - M_p - Mg}{\rho_m} \right)}{(W + M - Mg)} \quad \text{Eq. 52}$$

Densidade do vapor de água no reator

$$\rho_{gw} := \frac{P_{w0}^{18}}{R(T + 273.15)} \quad \text{Eq. 53}$$

7.4 Detalhes Específicos deste Trabalho

Neste trabalho não foram modeladas as tubulações à jusante e à montante da válvula de alívio, pois se assume que as mesmas atenderão aos requisitos do API RP-520, ou serão redimensionadas para isto:

Os requisitos exigidos pelo API RP-520 quanto a tubulações são:

- Perda de carga permanente na tubulação montante inferior a 3% do valor da pressão de abertura (*setpoint*) da válvula de alívio.
- Caso haja fluxo crítico no sistema de alívio de pressão, isto só pode acontecer na válvula de alívio.
- Perda de carga devido ao fluxo na tubulação jusante à PSV inferior a 10% do valor da pressão de abertura (*setpoint*) da válvula de alívio.

Portanto, o efeito da tubulação montante será desprezível (é esta a intenção do API-520) e as tubulações serão dimensionadas posteriormente para atender o API-520, utilizando como dado de entrada justamente o valor de vazão máxima da válvula de alívio. No cálculo da vazão pela PSV será considerada uma pressão jusante igual ao valor máximo recomendado pela API RP-520, de modo a obter um valor mais conservativo de vazão.

O fluxo real pela PSV é trifásico, enquanto que o método Ômega caracteriza a fase não-gás como um fluido médio. Em termos práticos, a preocupação é normalmente de segregação dos sólidos por decantação, entretanto, no caso do PVC, como os grãos da resina estarão liberando vapores de MVC durante a abertura da PSV, espera-se e observa-se um carreamento fácil por flotação. O valor do fator de correção K_f deve ser tomado com base no número de Reynolds (Fisher *et alli*, 1992), onde a viscosidade da suspensão irá influenciar no cálculo da vazão efetiva pela PSV. Neste trabalho K_f foi assumido como um valor constante e alto, implicitamente assumindo que o fluxo apresenta grande valor do número de Reynolds, o que é válido em um projeto onde a válvula de alívio deve apresentar fluxo crítico.

8 ACOPLAMENTO DOS MODELOS E DERIVADAS

O acoplamento dos dois modelos, polimerização e escoamento pela PSV, será expresso nas derivadas a serem utilizadas na integração.

Após o desenvolvimento realizado, há as seguintes variáveis a serem integradas:

- Massa de polímero presente no reator
- Temperatura
- Temperatura vítrea
- Moles remanescentes de iniciadores
- Massa de monômero, polimerizado ou não, presente no reator
- Massa de água presente no reator

As demais variáveis foram colocadas algebricamente em função de uma ou mais das variáveis acima.

Massa de polímero

$$\frac{d}{dt}M_p := K_1 \sqrt{\frac{\sum (2 K_d f I)}{(V_1 + K_I V_2)}} (M_1 + P M_2) - W_{psv} \left(\frac{M_p}{W + M} \right) \quad \text{Eq. 54}$$

O primeiro termo representa a cinética de reação e o segundo termo a perda do polímero contido na corrente que flui pela PSV.

Temperatura

$$\frac{d}{dt}T := K_1 \sqrt{\frac{\sum (2 K_d f I)}{(V_1 + K_I V_2)}} (M_1 + P M_2) \frac{\Delta H_r}{CT} \text{FlagDT} - \frac{W_{psv} (1 - Y) v_f \Delta H_v}{CT \Delta v_{fg}} \quad \text{Eq. 55}$$

O primeiro termo representa liberação do calor de reação, ligado à cinética de reação e sujeito à inércia térmica da massa reagente. Observe-se neste termo um interruptor de resfriamento (FlagDT) que assumirá valor nulo quando houver resfriamento e valor 1 quando o

reator for posto em condição adiabática, seja para provocar abertura da PSV, seja para elevação da temperatura ao seu *setpoint*.

O segundo termo representa o calor de vaporização do monômero que vaporiza para ocupar o espaço cedido pelo líquido que sai do reator pela PSV. Observe-se que, em todas etapas do processo, assume-se equilíbrio termodinâmico entre as fases.

Temperatura vítrea

$$DT_{gpav} := \frac{-T_{gpav}}{M_p} \left(\frac{T_{gpav}}{T_{gp}} - 1 \right) \left[K_1 \sqrt{\frac{\sum (2 K_d f I)}{(V_1 + K_I V_2)}} (M_1 + P M_2) \right] \quad \text{Eq. 56}$$

A equação acima equivale a uma média harmônica ponderada entre a temperatura vítrea média até o momento e a contribuição dada pela massa de polímero que se forma durante o passo de integração, daí o segundo termo entre colchetes conter a cinética da reação.

Moles remanescentes de iniciadores

$$\frac{d}{dt} I := -K_d I \left(\frac{V_1 + K_I E_{vd} V_2}{V_1 + K_I V_2} \right) - W_{psv} \left(\frac{I}{W + M} \right) \quad \text{Eq. 57}$$

O segundo termo representa a perda de iniciador através da PSV.

A dedução do primeiro termo está apresentada abaixo.

Decomposição de iniciador segundo a Lei de Arrhenius, diferenciada em cada fase

$$\frac{d}{dt} I := -K_d I_1 - K_d E_{vd} I_2 \quad \therefore$$

$$\frac{d}{dt} I := -K_d \frac{I_1}{V_1} V_1 - K_d E_{vd} \frac{I_2}{V_2} V_2$$

Aplicando a relação de partição do iniciador entre as fases (Eq. 9)

$$\left(\frac{I_2}{V_2}\right) := K_1 \left(\frac{I_1}{V_1}\right)$$

$$\frac{d}{dt} I := -K_d \frac{I_1}{V_1} V_1 - K_d \text{Evd} \left(K_1 \frac{I_1}{V_1}\right) V_2 \quad \therefore$$

$$\frac{d}{dt} I := -K_d \frac{I_1}{V_1} (V_1 + K_1 \text{Evd} V_2)$$

Aplicando a Eq. 10, tem-se

$$\frac{d}{dt} I := -K_d \frac{I}{V_1 + K_1 \text{Evd} V_2} (V_1 + K_1 \text{Evd} V_2)$$

que é exatamente o primeiro termo (cinético) da Eq. 57

Massa de monômero presente no reator

$$\frac{d}{dt} M := Q_m \text{FlagM} - W_{psv} \left(\frac{M}{W + M}\right) \quad \text{Eq. 58}$$

O primeiro termo representa a vazão de pós-adição de monômero, se houver, o que será definido pelo interruptor FlagM (temporizador de pós-adição de monômero). O segundo termo representa a perda de monômero, em qualquer forma, polimerizado ou não, através da PSV.

Massa de água presente no reator

$$\frac{d}{dt} W := Q_w \text{FlagW} - W_{psv} \left(\frac{W}{W + M}\right) \quad \text{Eq. 59}$$

O primeiro termo representa a vazão de pós-adição de água, se houver, o que será definido pelo interruptor FlagW (temporizador de pós-adição de água). O segundo termo representa a perda de iniciador através da PSV.

9 PROPRIEDADES E FUNÇÕES AUXILIARES

Pressão de vapor do MVC atm Eq. 60

$$P_{m0} := 12722 \exp\left(\frac{-2411.7}{T + 273.15}\right)$$

Pressão de vapor da água atm Eq. 61

$$P_{w0} := A \exp\left[B - \frac{C}{T_K} - D \ln(T_K) + E (T_K)^2\right]$$

$$\begin{aligned} A &:= 9.869 \times 10^{-6} & B &:= 72.55 & C &:= 7206.7 \\ D &:= 7.1386 & E &:= 4.046 \times 10^{-6} \end{aligned}$$

Densidade do MVC líquido gL⁻¹ Eq. 62

$$\rho_m := 947.1 - 1.746 \cdot T - 3.24 \cdot 10^{-3} \cdot T^2$$

Densidade do PVC gL⁻¹ Eq. 63

$$\rho_p := 1000 \cdot \exp\left[0.4296 - 3.274 \cdot 10^{-4} \cdot (T + 273.15)\right]$$

Densidade da Água gL⁻¹ Eq. 64

$$\rho_w := 1011 - 0.4484 T$$

Densidade água gás gL⁻¹ Eq. 65

$$\rho_{gw} := \frac{P_{w0} 18}{R (T + 273.15)}$$

Densidade MVC gás gL⁻¹ Eq. 66

$$\rho_g := \frac{62.5 Z P}{R_g (T + 273.15)}$$

Fator de compressibilidade MVC gasoso Eq. 67

(regressão de modelagem Peng-Robinson / Aspen Plus)

$$Z := 0.0007071T - 0.01242P + 0.9421$$

Constante de solubilidade do MVC na água g/g Eq. 68

$$K_w := 0.0472 - \frac{11.6}{T + 273.15}$$

Calor específico do MVC cal/g Eq. 69

$$c_m := 0.01597(18.67 + 0.0758T)$$

Calor específico do PVC cal/g Eq. 70

$$c_p := 0.223$$

Calor específico da água cal/g Eq. 71

$$c_w := 0.96 \cdot \exp[1.99 \cdot 10^{-4} \cdot (T + 273.15)]$$

Calor de reação de polimerização do MVC cal/g Eq. 72

$$\Delta H_r := -36\epsilon$$

Calor de vaporização do MVC cal/g Eq. 73

$$\Delta H_v := 136.32 \left[1 - \frac{(T + 273.15)}{432.15} \right]^{0.4825}$$

(fonte: AIChE/DIPPR, 1984)

Coefficiente de dilatação térmica do MVC, para efeito de volume livre K^{-1} Eq. 74

$$\alpha_m := 9.98 \times 10^{-4}$$

Coefficiente de dilatação térmica do PVC, para efeito de volume livre K^{-1} Eq. 75

$$\alpha_p := 5.47 \times 10^{-4}$$

Temperatura de transição vítrea do MVC $^{\circ}C$ Eq. 76

$$T_{gm} := 70 - 273.15$$

Temperatura de transição vítrea do PVC $^{\circ}C$ Eq. 77

$$T_{gp} := 87.1 - 0.132 T$$

T = temperatura de polimerização

10 IMPLEMENTAÇÃO DO MODELO

O modelo apresentado anteriormente foi implementado em Mathcad™.

Estrutura do programa:

1. Entrada de dados da PSV - Válvula de Alívio de Pressão de Emergência
2. Seleção da formulação a ser simulada
3. Conversão dos dados de entrada
4. Definição das funções que serão utilizadas na integração
5. Montagem do vetor de valores iniciais
6. Integração utilizando rotina Mathcad (Runge-Kutta de 4ª ordem)
7. Definição das variáveis de apresentação de resultados
8. Apresentação gráfica dos resultados

Pela entrada de dados de formulação, algumas opções são ativadas:

- Pós-adição de monômero, a partir de um momento selecionado e a uma vazão selecionada.
- Pós-adição de água, a partir de um momento selecionado e a uma vazão selecionada.
- Elevação do *setpoint* de temperatura, para um valor selecionado em um momento selecionado.
- Interrupção do resfriamento do reator, em um momento selecionado, gerando a situação de abertura de PSV.

Além dos iniciadores utilizados por Xie *et alli* (1991), AIBN e Perkadox 16-W40, outros comumente empregados na produção industrial foram disponibilizados no programa (ver Tabela 10-1). Os valores de concentração de entrada referem-se sempre ao teor do princípio ativo em relação à adição total de monômero.

Nome Comercial	Princípio Ativo
AIBN	2,2' - Azodi(isobutiroitrila)
Perkadox 16-W40	Di(4-Terc Butil Ciclohexil Peróxi Dicarbonato
Laurox	Peróxido de Dilauroíla
Trigonox 25-C75	Perpivalato de Terc-Butila
Trigonox EHP-C75	Bis 2 Etil Hexil Peróxi Dicarbonato
Trigonox 99-C75	Alfa Cumil Peroxi Neodecanoato
Trigonox 23-C75	Terc butil Peroxi Neodecanoato

Tabela 10-1: Iniciadores disponíveis

A dinâmica do modelo quanto ao aspecto térmico se restringe à consideração da capacidade calorífica da batelada como inércia térmica na situação de elevação de temperatura pelo próprio calor de reação, para atendimento a elevação de *setpoint* de temperatura ou na situação adiabática. É possível modificar o *setpoint* da temperatura com base em um temporizador disponível da área de entrada de dados de formulação.

11 RESULTADOS

Abaixo são apresentados alguns dos resultados obtidos com o uso do modelo.

11.1 Operação isotérmica com diferentes teores de iniciadores

Dados de Entrada

Temperatura				
Início do regime adiabático	H			
Temperatura da reação setpoint 1	°C	60	60	60
Água				
Carga inicial	Kg	26.000	26.000	26.000
Pós-adição	Kg	6.500	6.500	6.500
Início pós-adição	H	0,5	0,5	0,5
MVC				
Carga inicial	Kg	22.967	22.967	22.967
Iniciadores				
Trigonox 25-C75	Phm	0,0048	0,0060	0,0072
Trigonox EHP-C75	Phm	0,0128	0,0155	0,0192

Neste caso, o teor de iniciadores foi variado $\pm 10\%$ e foram mantidas as demais condições. As Figuras 11-1, 11-2 e 11-3 mostram os resultados obtidos com as condições apresentadas na Tabela acima.

Observa-se o aumento da velocidade de reação com o aumento de iniciadores, conseqüentemente antecipando a etapa de queda de pressão. Pode-se perceber que o efeito não é proporcional, pela observação dos picos de velocidade de reação na sua intensidade e momento.

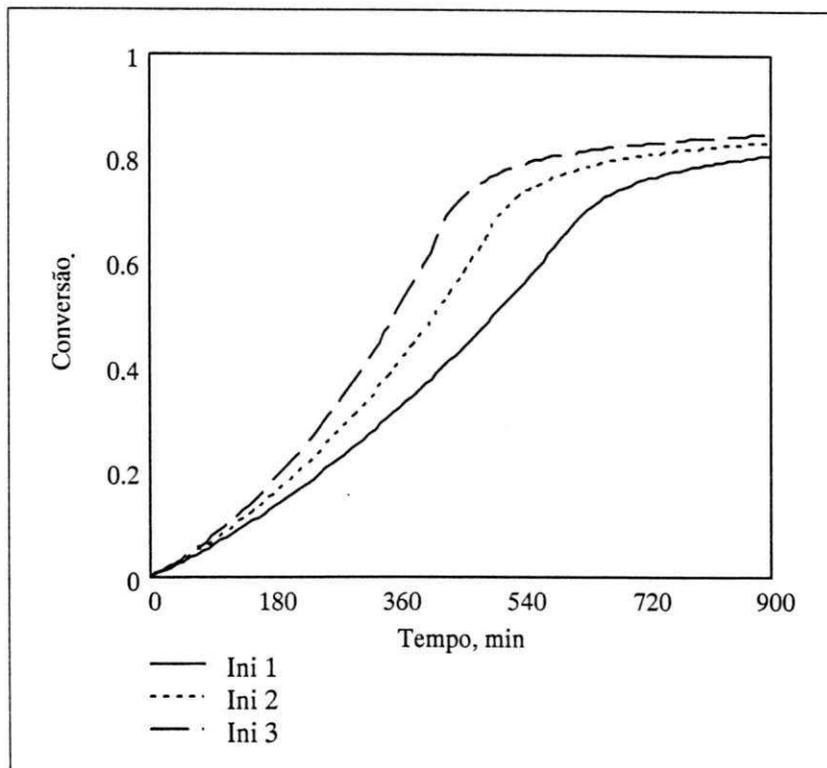


Figura 11-1: Impacto do teor de iniciadores sobre a conversão

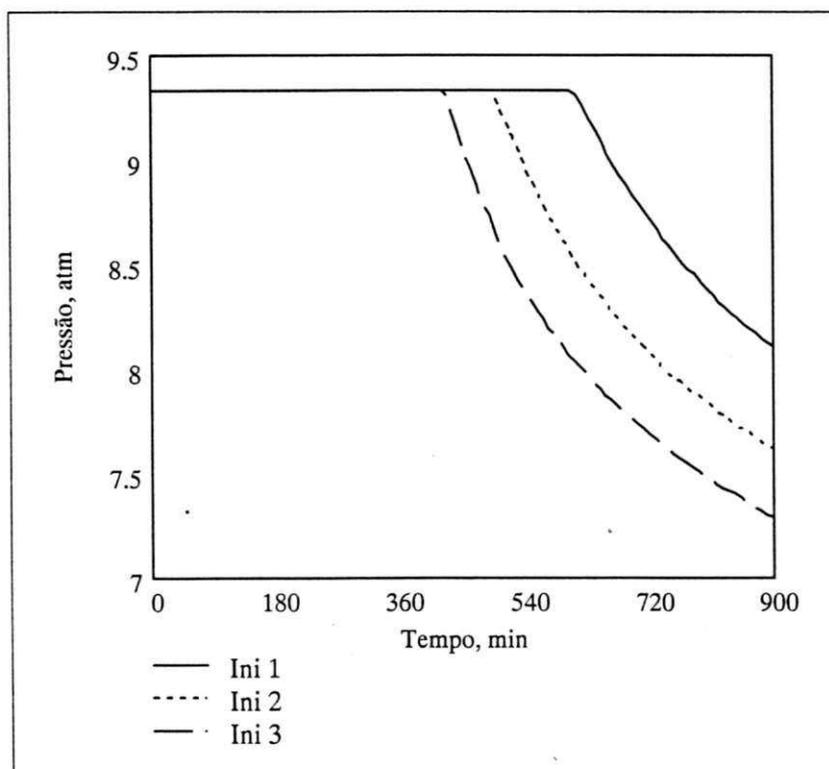


Figura 11-2: Impacto do teor de iniciadores sobre a queda de pressão

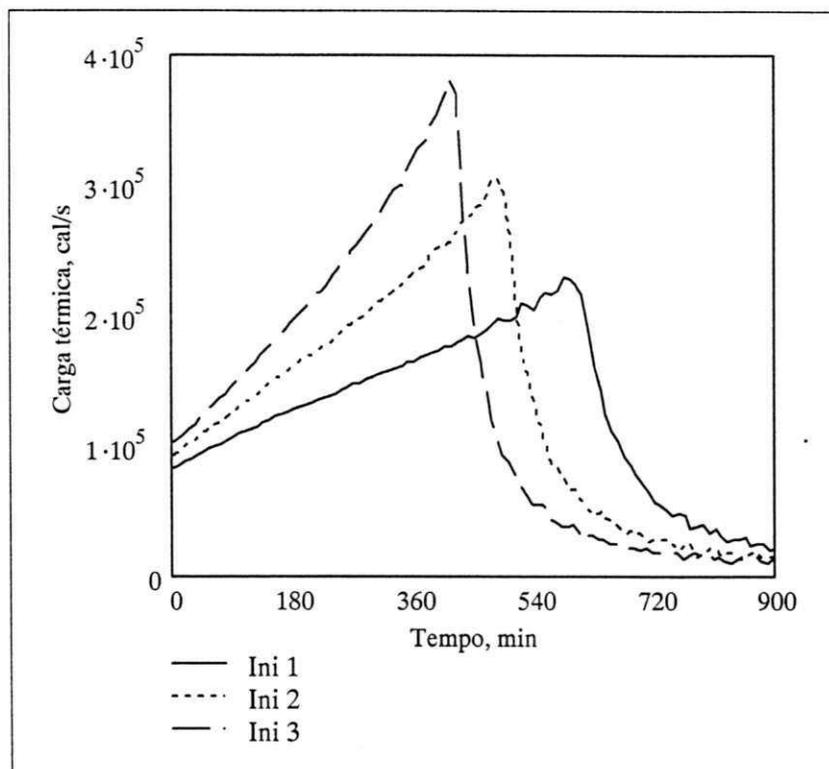


Figura 11-3: Impacto do teor de iniciadores sobre a velocidade de reação

11.2 Operação isotérmica a diferentes temperaturas

Dados de Entrada

Temperatura				
Temperatura da reação setpoint 1	°C	55	60	65
Água				
Carga inicial	kg	26.000	26.000	26.000
Pós-adição	kg	6.500	6.500	6.500
Início pós-adição	h	0,5	0,5	0,5
MVC				
Carga inicial	kg	22.967	22.967	22.967
Iniciadores				
Trigonox 25-C75	phm	0,0060	0,0060	0,0060
Trigonox EHP-C75	phm	0,0155	0,0155	0,0155

Observa-se inicialmente o aumento da velocidade de reação com o aumento da temperatura. Entretanto, a temperatura alta e a rápida decomposição do iniciador mais sensível causam posteriormente uma queda na velocidade de reação, achatando o perfil. Este efeito de achatamento do perfil da velocidade de reação é algo desejado industrialmente, pois permite que seja utilizada ao máximo a capacidade de resfriamento, maximizando a produção de polímero.

Também pode-se perceber, comparando a Figura 11-1 e a Figura 11-4, que o início da queda da velocidade de reação ocorre a conversões mais baixas a medida que a temperatura é elevada. A razão deste comportamento é o aumento da solubilidade do MVC na fase gel, visível na Figura 6-1. Uma implicação desta situação é a antecipação dos efeitos difusivos sobre as taxas das reações de decomposição de iniciadores e de propagação.

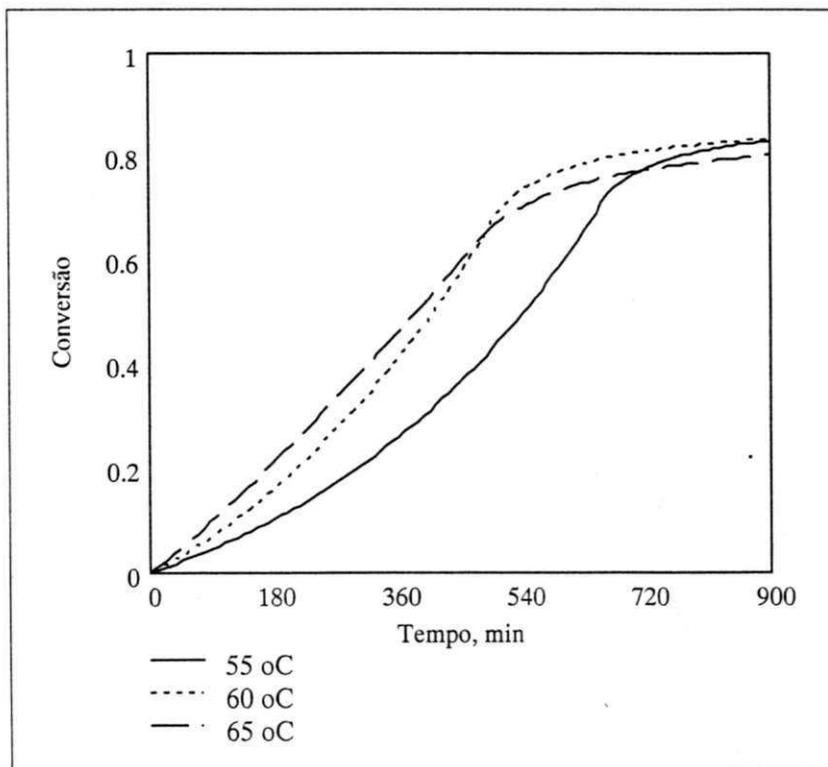


Figura 11-4: Impacto da temperatura sobre a conversão

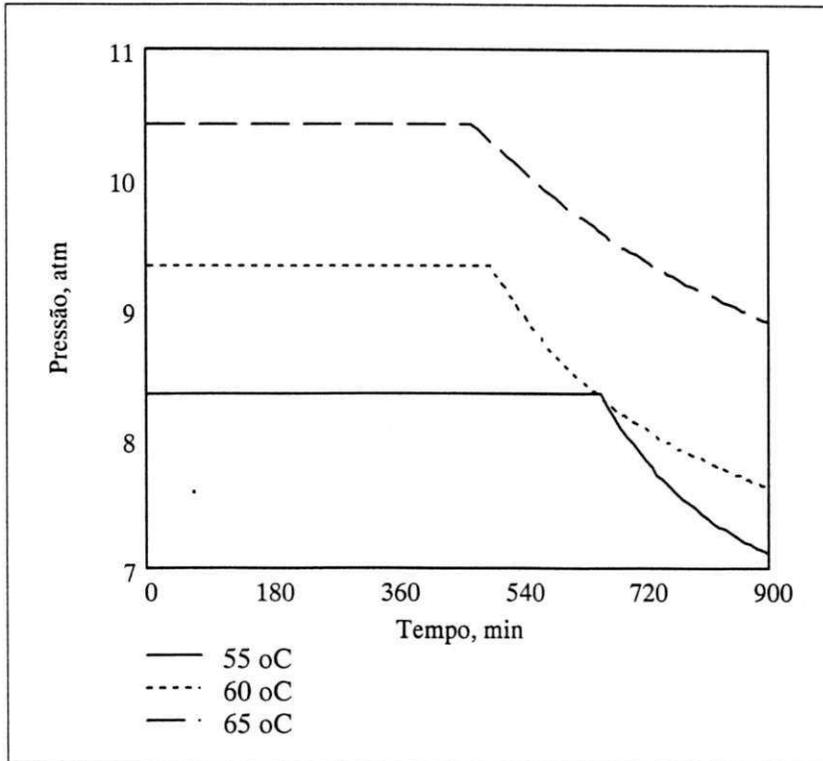


Figura 11-5: Impacto da temperatura sobre a queda de pressão

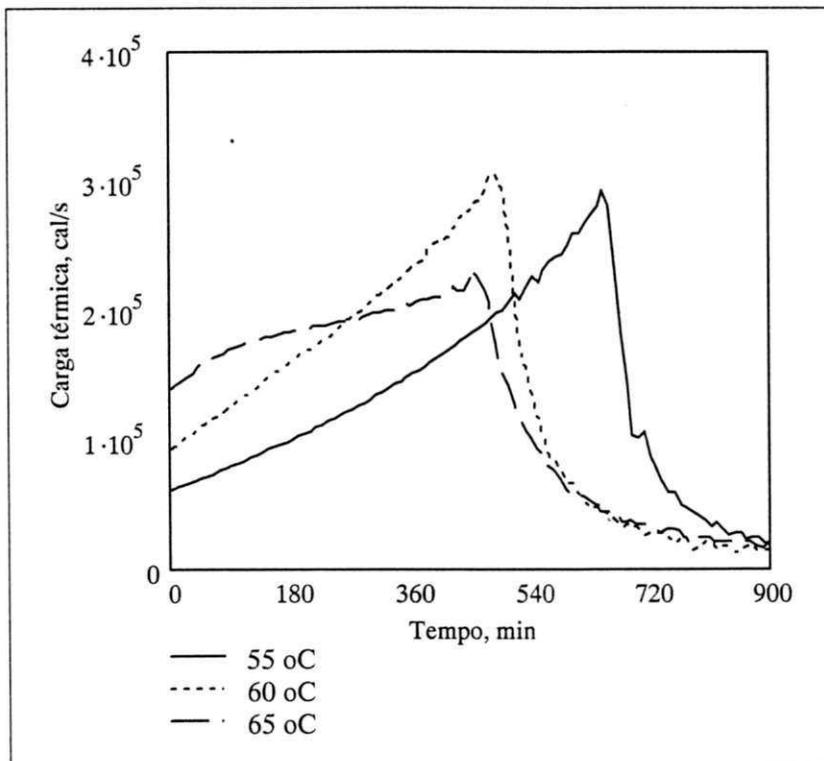


Figura 11-6: Impacto da temperatura sobre a velocidade de reação

11.3 Operação isotérmica com diferentes partições da carga de MVC

Uma opção na realização da batelada é dividir a carga de monômero em uma carga inicial e uma pós-adição já com valores altos de conversão. As razões usuais para emprego desta técnica são alterações na morfologia do polímero, que fogem ao escopo deste trabalho.

Observa-se, na Figura 11-7, a ocorrência de “dentes-de serra” no gráfico de conversão. Isto deve-se ao valor de conversão ser calculado sobre todo MVC presente no reator, seja em forma polímero ou monômero, portanto a pós-adição rápida de MVC meramente aumenta o denominador neste cálculo e este efeito é sobrepujado posteriormente pelo prosseguimento da reação.

Apesar dos picos de reação observados quando se reduz a carga inicial de monômero, apresentados nas Figuras 11-7, 11-8 e 11-9, estes são pouco maiores que o observado quando toda carga de MVC é adicionada no início da batelada. A redução do tempo de reação (tempo para atingir uma determinada pressão de reação) é discreta.

Dados de Entrada

Temperatura				
Setpoint 1	°C	60	60	60
Água				
Carga inicial	kg	26.000	26.000	26.000
Pós-adição	kg	6.500	6.500	6.500
Início pós-adição	h	0,5	0,5	0,5
MVC				
Carga inicial	kg	22.967	20.670	18.637
Partição (% na carga inicial)		100%	90%	80%
Pós-adição	kg	0	2.297	4330
Início pós-adição	h		7	7
Iniciadores				
Trigonox 25-C75	phm	0,0060	0,0060	0,0060
Trigonox EHP-C75	phm	0,0155	0,0155	0,0155

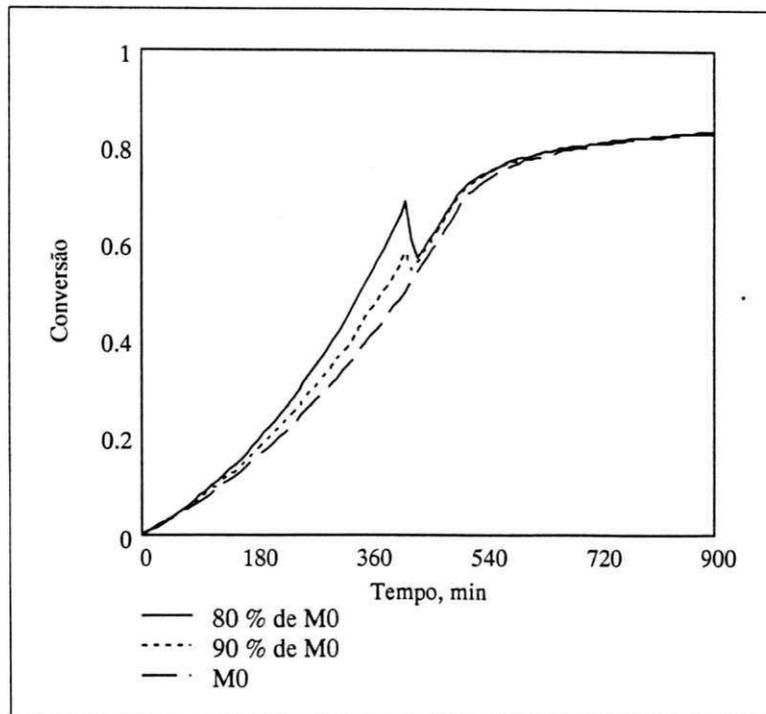


Figura 11-7: Impacto da partição de carga de MVC sobre a conversão

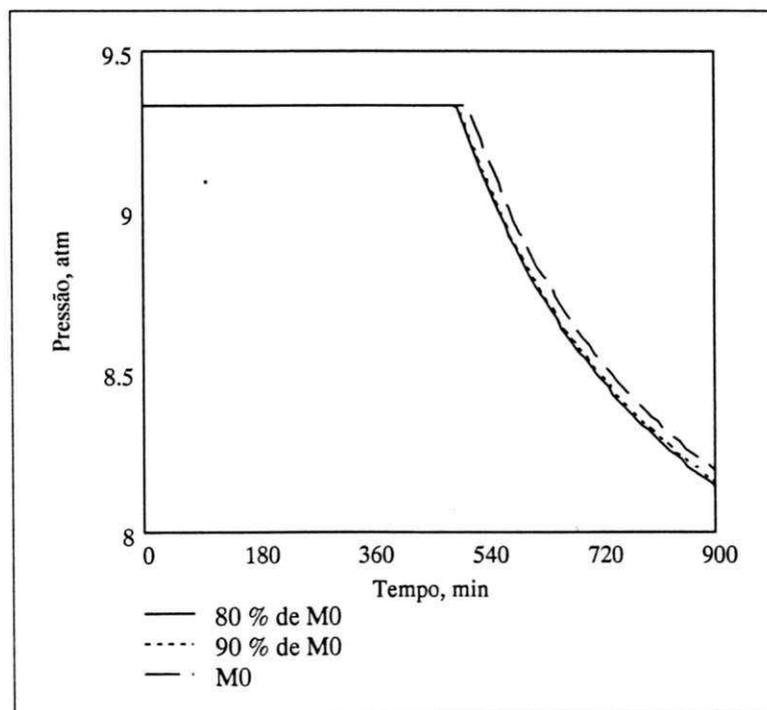


Figura 11-8: Impacto da partição de carga de MVC sobre a queda de pressão

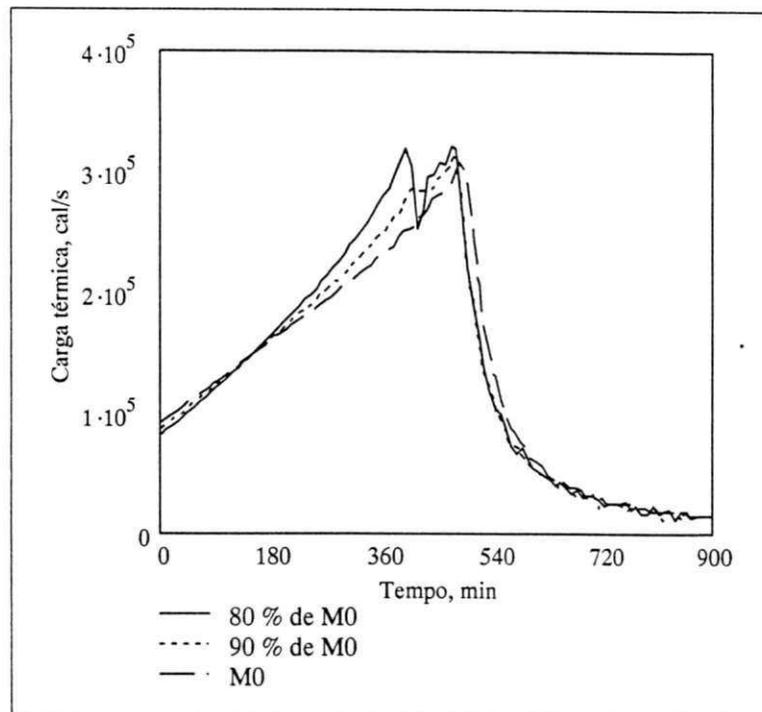


Figura 11-9: Impacto da partição de carga de MVC sobre a velocidade de reação

11.4 Operação isotérmica com pós-adição de MVC em tempos diferentes

Dados de Entrada

Temperatura				
Setpoint 1	°C	60	60	60
Água				
Carga inicial	kg	26.000	26.000	26.000
Pós-adição	kg	6.500	6.500	6.500
Início pós-adição	h	0,5	0,5	0,5
MVC				
Carga inicial	kg	20.670	20.670	20.670
Pós-adição	kg	2.297	2.297	2.297
Início pós-adição	h	3	5	7
Iniciadores				
Trigonox 25-C75	phm	0,0060	0,0060	0,0060
Trigonox EHP-C75	phm	0,0155	0,0155	0,0155

As Figuras 11-10, 11-11 e 11-12 mostram que o impacto da postergação da pós-adição de MVC é uma discreta redução no tempo para finalização da batelada, assim como um pequeno aumento no pico de carga térmica. Novamente observa-se os já mencionados “dentes-de-serra” no gráfico de conversão.

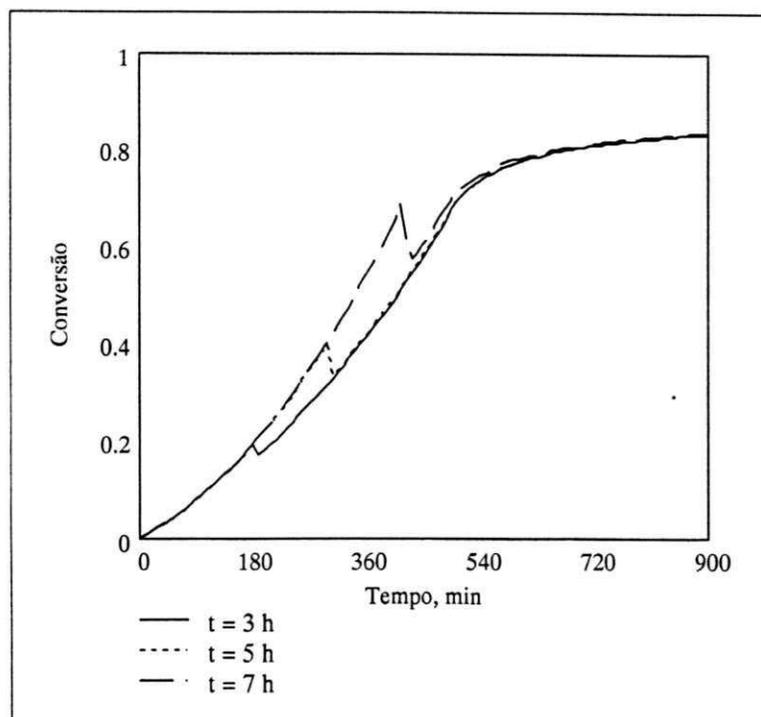


Figura 11-10: Impacto do momento da pós-adição de MVC sobre a conversão

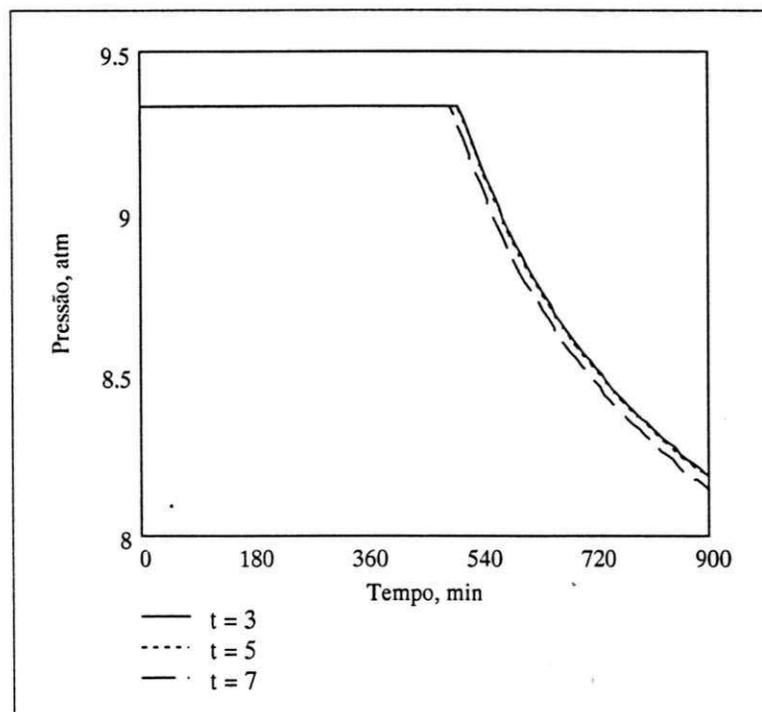


Figura 11-11: Impacto do momento da pós-adição de MVC sobre a queda de pressão

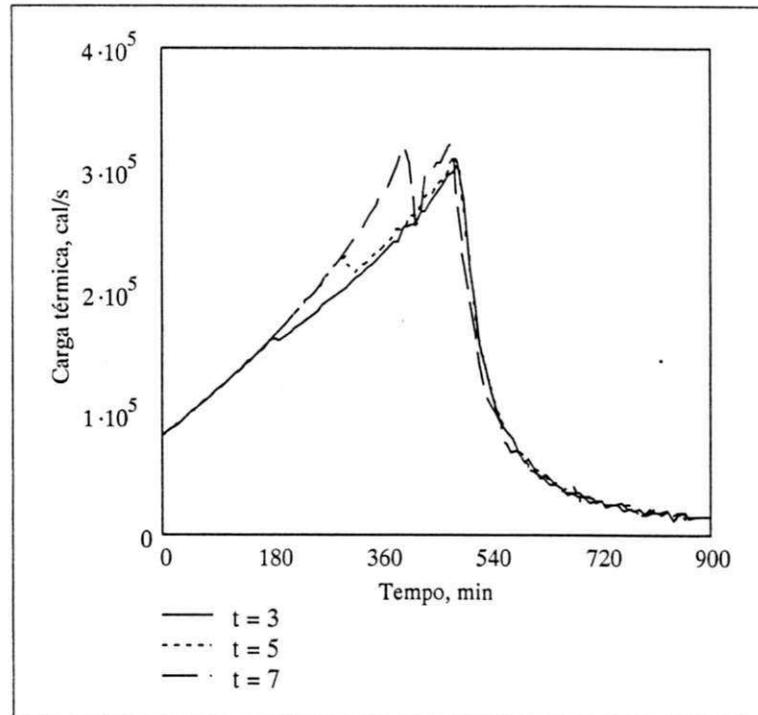


Figura 11-12: Impacto do momento da pós-adição de MVC sobre a velocidade de reação

11.5 Entrada do modo adiabático em diferentes momentos

Dados de Entrada

Temperatura				
Início do regime adiabático	h	2	4	6
Setpoint 1	°C	60	60	60
Água				
Carga inicial	kg	26.000	26.000	26.000
Pós-adição	kg	6.500	6.500	6.500
Início pós-adição	h	0,5	0,5	0,5
MVC				
Carga inicial	kg	20.670	20.670	20.670
Pós-adição	kg	2.297	2.297	2.297
Iniciadores				
Trigonox 25-C75	phm	0,0060	0,0060	0,0060
Trigonox EHP-C75	phm	0,0155	0,0155	0,0155

Neste cenário, o resfriamento do reator é totalmente interrompido a partir de determinado momento, o que causa aumento da temperatura e pressão do reator. Devido a este aumento da temperatura, todas constantes cinéticas sofrerão alteração.

O aspecto mais interessante, observado nas Figuras 11-13, 11-14 e 11-15, é que a pressão final máxima, é praticamente a mesma qualquer que seja o momento de entrada em modo adiabático. Isto fornece uma solução trivial para o dimensionamento do sistema de alívio: não tê-lo, e dimensionar o reator para suportar a pressão máxima do modo adiabático. Adotada esta solução, realmente, ainda seria necessário um sistema de alívio dimensionado apenas para o cenário de incêndio.

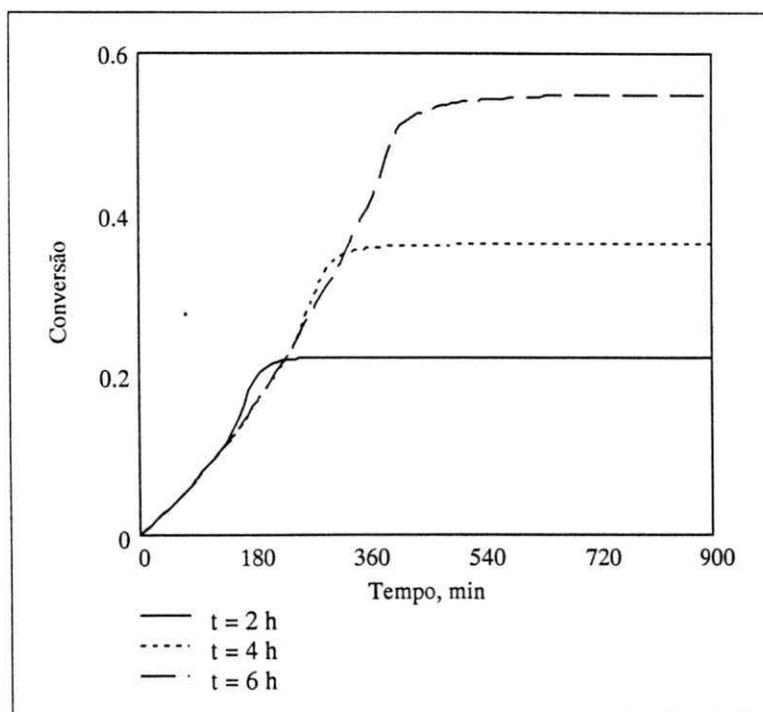


Figura 11-13: Impacto da entrada do modo adiabático sobre a conversão

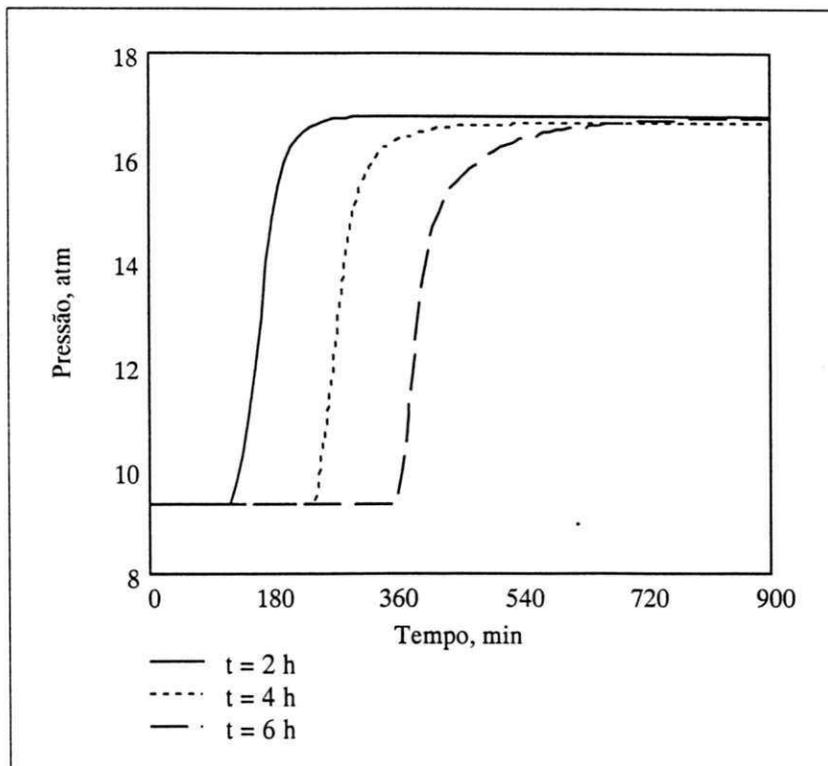


Figura 11-14: Impacto da entrada do modo adiabático sobre a pressão

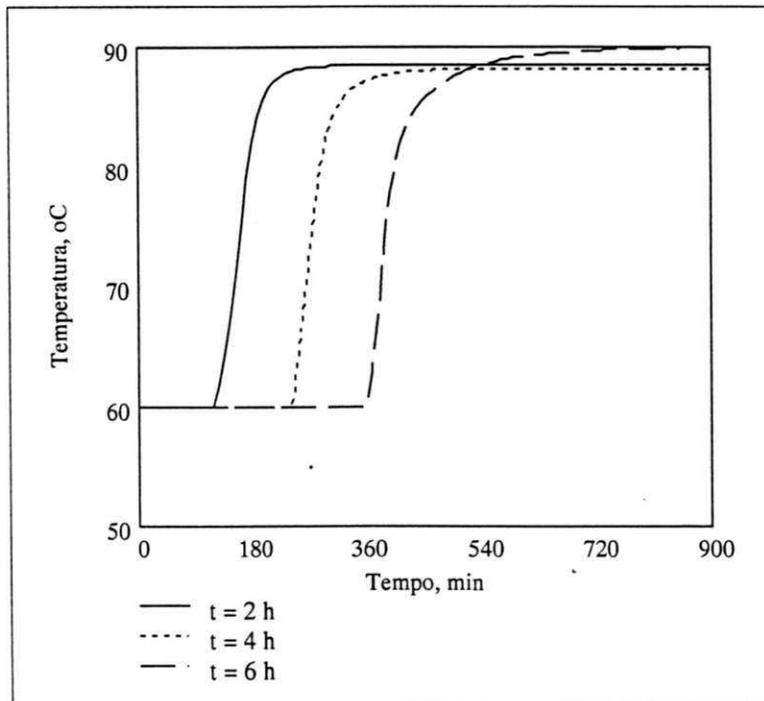


Figura 11-15: Impacto da entrada do modo adiabático sobre a temperatura

11.6 Entrada do modo adiabático a partir de temperaturas diferentes

Dados de Entrada

Temperatura				
Início do regime adiabático	h	5	5	5
Setpoint 1	°C	55	60	65
Água				
Carga inicial	kg	26.000	26.000	26.000
Pós-adição	kg	6.500	6.500	6.500
Início pós-adição	h	0,5	0,5	0,5
MVC				
Carga inicial	kg	20.670	20.670	20.670
Pós-adição	kg	2.297	2.297	2.297
Início pós-adição	h			
Iniciadores				
Trigonox 25-C75	phm	0,0060	0,0060	0,0060
Trigonox EHP-C75	phm	0,0155	0,0155	0,0155

Conforme pode ser observado nas Figuras 11-16, 11-17 e 11-18, novamente, há pouca variação na pressão final do sistema. Provavelmente as diferenças estão associadas ao teor remanescente de iniciadores no momento da entrada do modo adiabático; isto justificaria a batelada com a maior temperatura ter a menor pressão final.

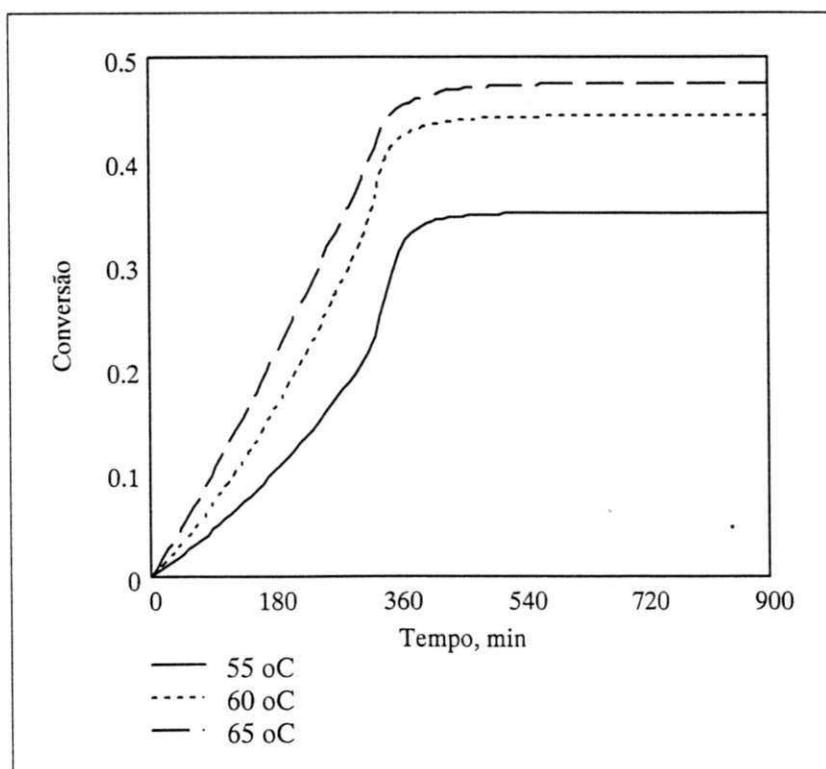


Figura 11-16: Impacto da temperatura antes do modo adiabático sobre a conversão

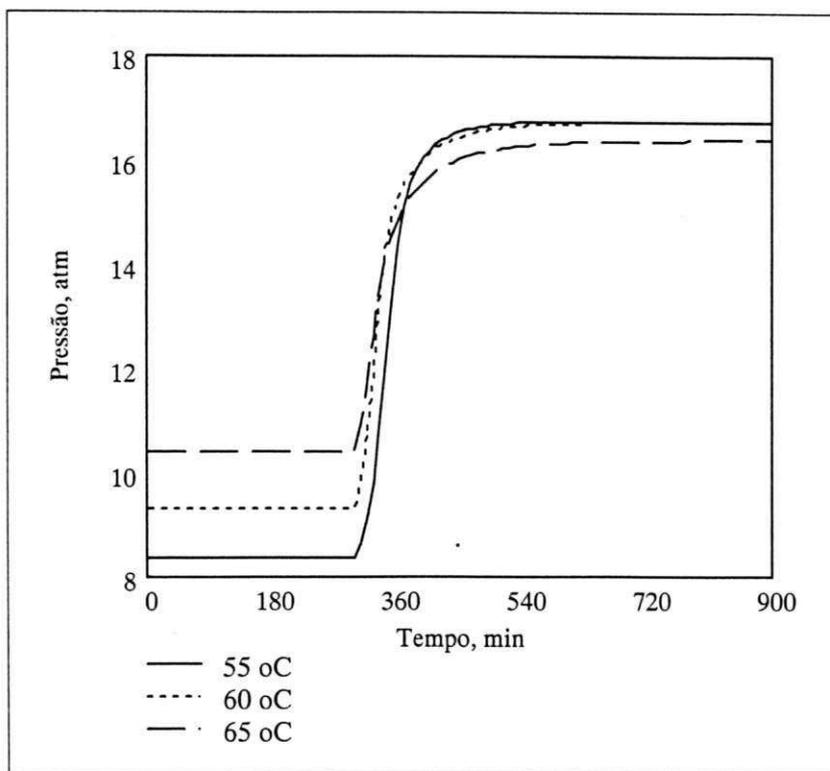


Figura 11-17: Impacto da temperatura antes do modo adiabático sobre a pressão

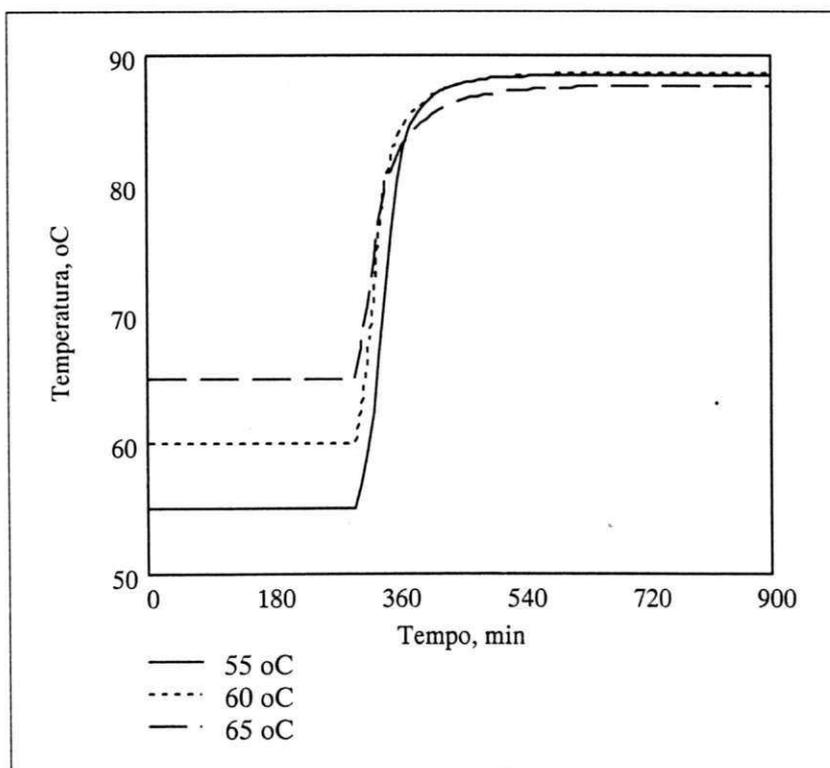


Figura 11-18: Impacto da temperatura antes do modo adiabático sobre a temperatura

11.7 Entrada do modo adiabático com diferentes teores de iniciadores

Dados de Entrada

Temperatura				
Início do regime adiabático	h	5	5	5
Setpoint 1	°C	60	60	60
Água				
Carga inicial	kg	26.000	26.000	26.000
Pós-adição	kg	6.500	6.500	6.500
Início pós-adição	h	0,5	0,5	0,5
MVC				
Carga inicial	kg	20.670	20.670	20.670
Pós-adição	kg	2.297	2.297	2.297
Iniciadores				
Trigonox 25-C75	phm	0,0048	0,0060	0,0072
Trigonox EHP-C75	phm	0,0128	0,0155	0,0192

Com os resultados mostrados nas Figuras 11-19, 11-20 e 11-21, fica caracterizado que o teor de iniciadores é, dos fatores vistos até o momento, o mais impactante sobre a pressão final em modo adiabático.

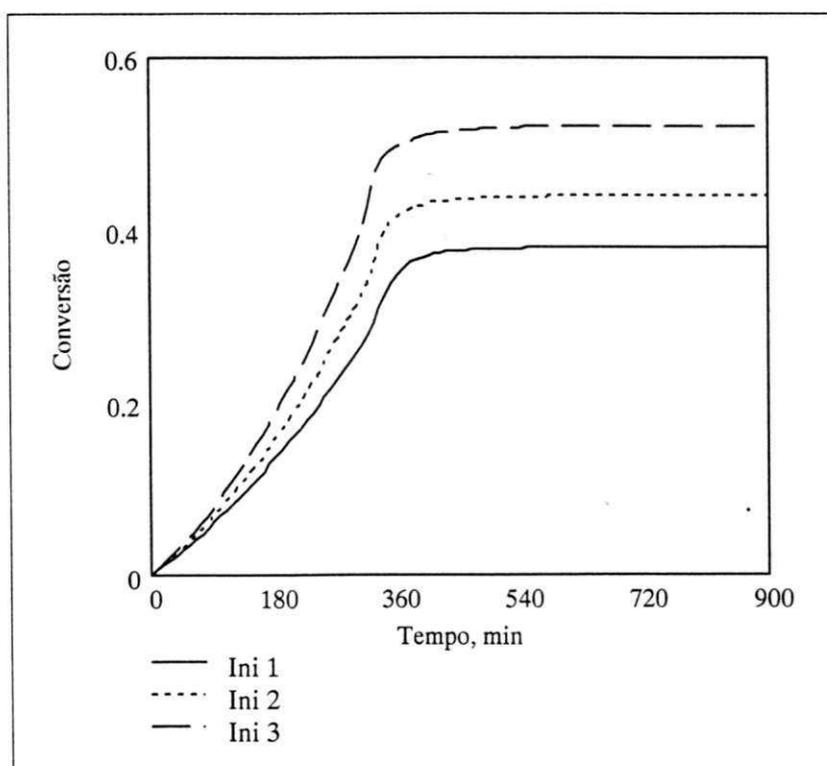


Figura 11-19: Impacto do teor de iniciadores sobre a conversão

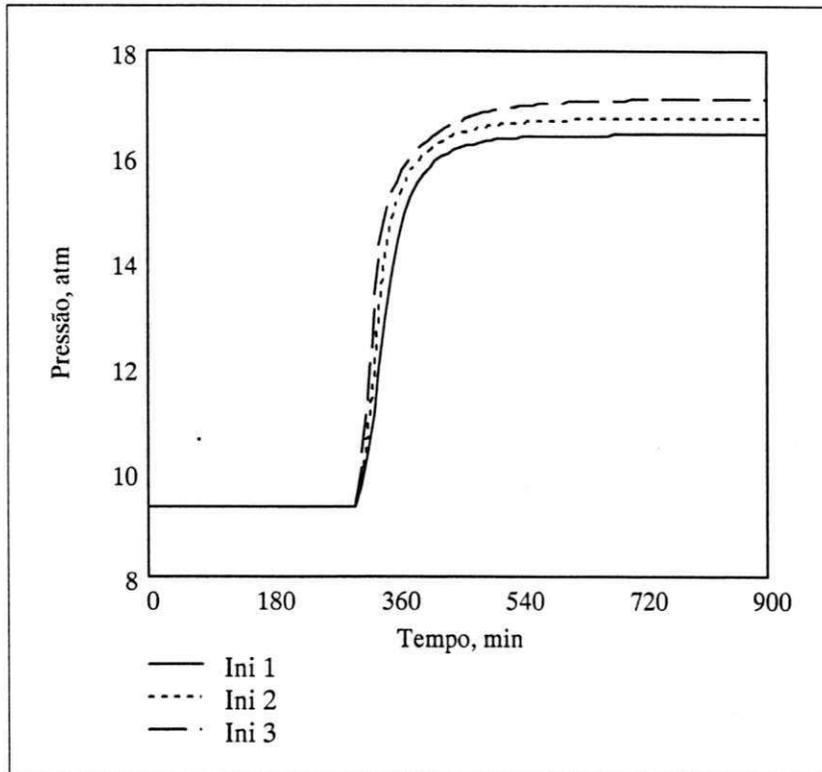


Figura 11-20: Impacto do teor de iniciadores sobre a pressão

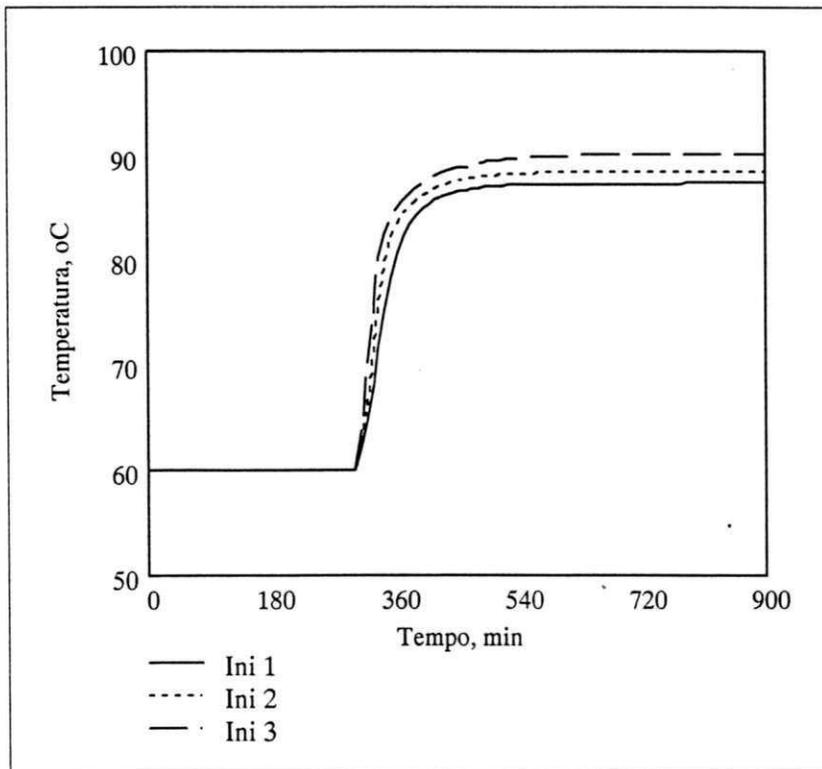


Figura 11-21: Impacto do teor de iniciadores sobre a temperatura

11.8 Acionamento da PSV, em diferentes momentos

Dados de Entrada

PSV			
Setpoint	atm	15	15
Pressão Jusante	atm	1,5	1,5
Diâmetro	mm	100	100
Temperatura			
Início do regime adiabático	h	3	6
Setpoint 1	°C	60	60
Água			
Carga inicial	kg	26.000	26.000
Pós-adição	kg	6.500	6.500
Início pós-adição	h	0,5	0,5
MVC			
Carga inicial	kg	20.670	20.670
Pós-adição	kg	2.297	2.297
Iniciadores			
Trigonox 25-C75	phm	0,0060	0,0060
Trigonox EHP-C75	phm	0,0155	0,0155

Neste cenário, o *setpoint* da PSV foi determinado de modo a ser superado durante o modo adiabático.

As respostas do modelo, apresentadas nas Figuras 11-22, 11-23, 11-24 e 11-25, são coerentes: a PSV abre quando a pressão atinge seu *setpoint* ; a pressão continua subindo enquanto geração de pressão (cinética química) supera a capacidade da PSV; em seguida, a pressão cai até que a PSV fecha-se, novamente no seu *setpoint*. O grande diâmetro da PSV, 100 mm, proporciona rápida redução do inventário, o que é a causa do controle de pressão.

No caso de entrada no modo adiabático em 6 horas, observa-se um crescimento lento da temperatura após o pico de abertura, possível já que, neste cenário, o gel encontra-se insaturado. Situação semelhante, embora menos intensa, é observada no cenário de entrada no modo adiabático em 3 horas.

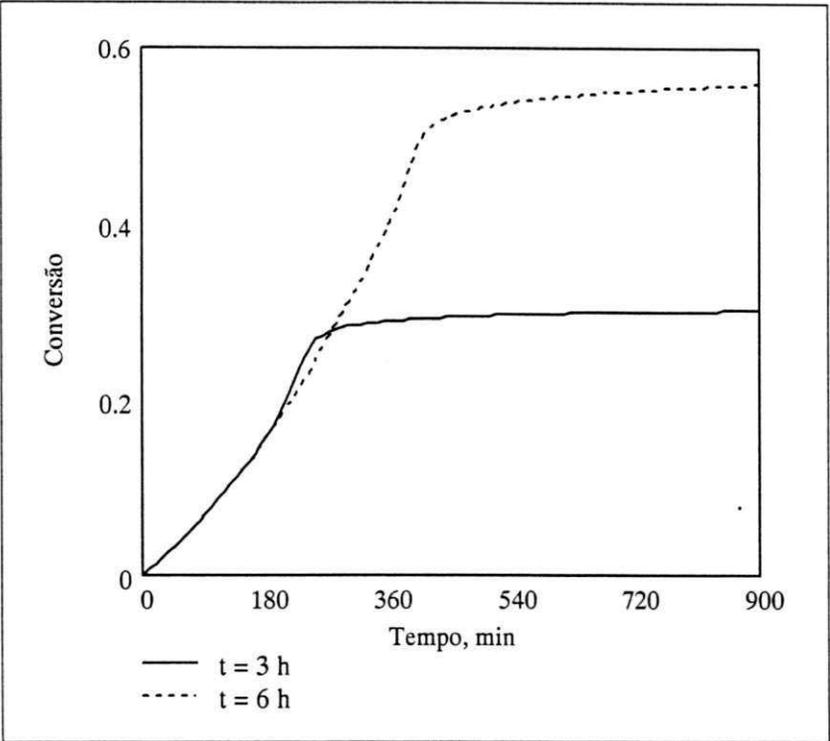


Figura 11-22: Impacto sobre a conversão

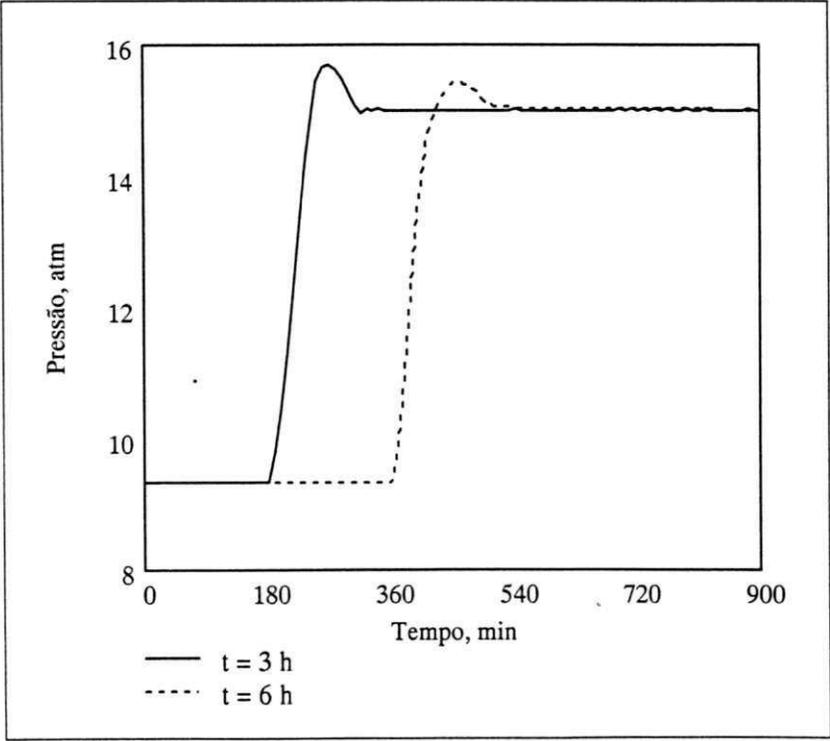


Figura 11-23: Impacto sobre a pressão

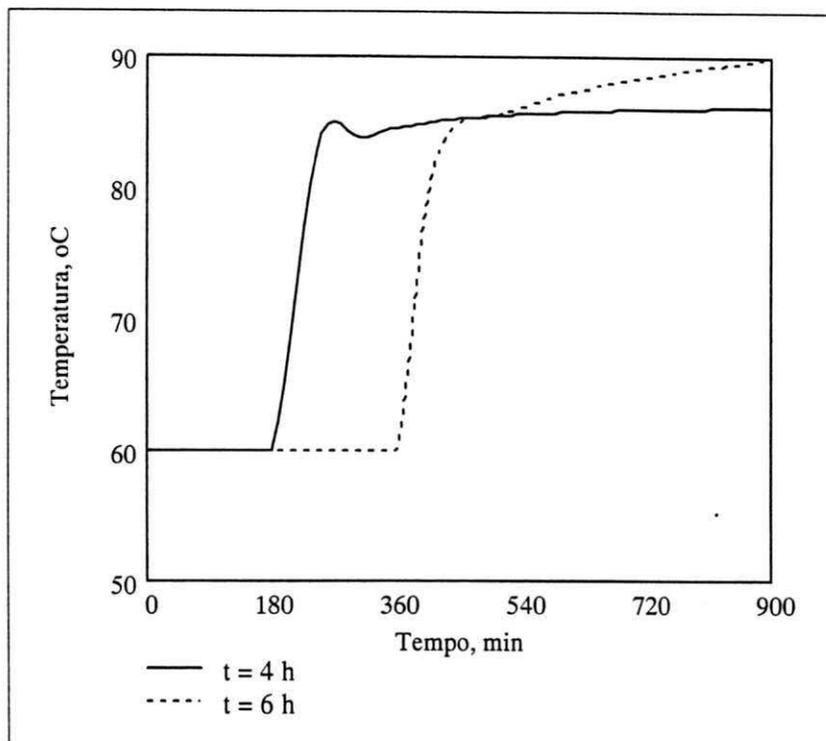


Figura 11-24: Impacto sobre a temperatura

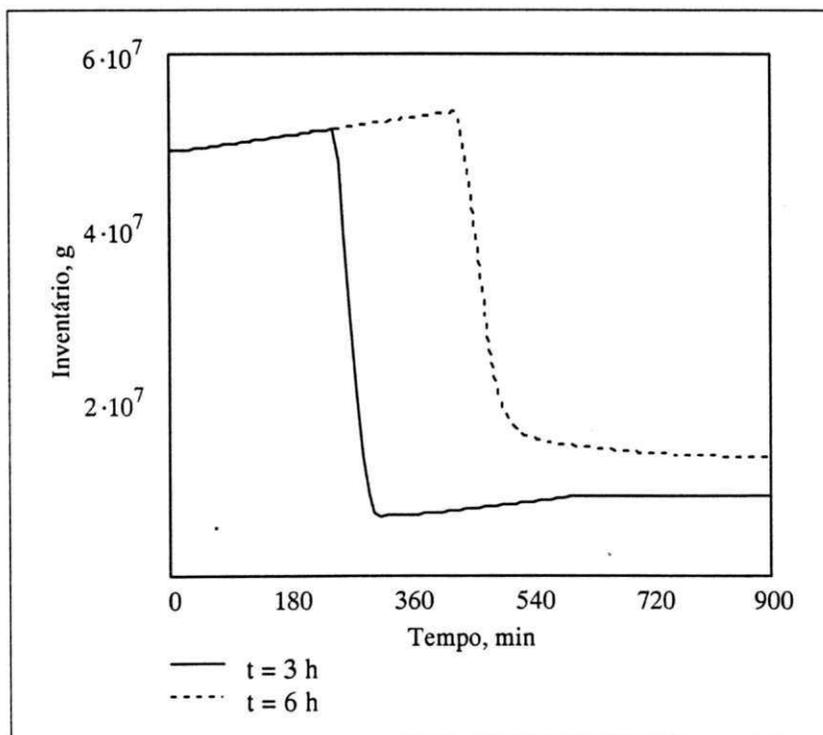


Figura 11-25: Impacto sobre o inventário

11.9 Acionamento da PSV, em diferentes temperaturas iniciais

Dados de Entrada

PSV			
Setpoint	atm	15	15
Pressão Jusante	atm	1,5	1,5
Diâmetro	mm	100	100
Temperatura			
Início do regime adiabático	h	5	5
Setpoint 1	°C	60	65
Água			
Carga inicial	kg	26.000	26.000
Pós-adição	kg	6.500	6.500
Início pós-adição	h	0,5	0,5
MVC			
Carga inicial	kg	20.670	20.670
Pós-adição	kg	2.297	2.297
Iniciadores			
Trigonox 25-C75	phm	0,0060	0,0060
Trigonox EHP-C75	phm	0,0155	0,0155

Conforme-se observa-se nas Figuras 11-26, 11-27, 11-28 e 11-29, manteve-se o comportamento observado no item 11.6: a batelada com temperatura inicial mais baixa, por ter um maior teor remanescente de iniciadores, apresenta pressão máxima ligeiramente superior.

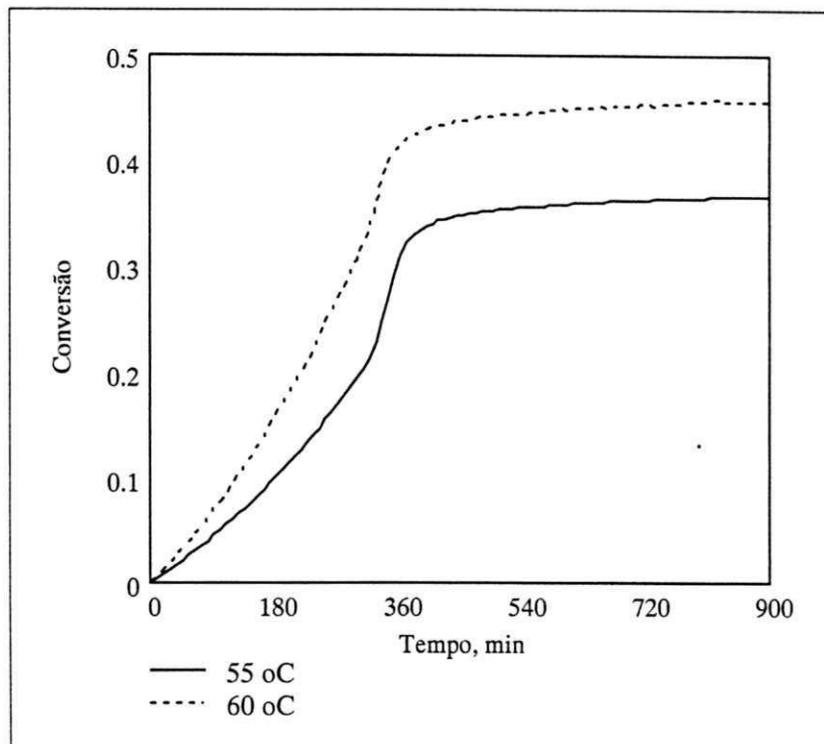


Figura 11-26: Impacto sobre a conversão

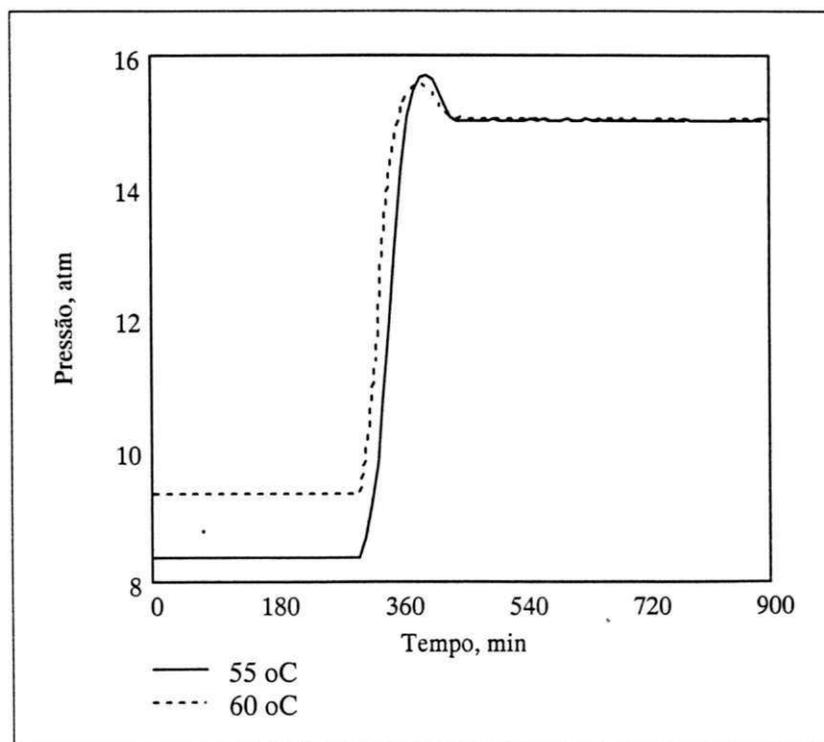


Figura 11-27: Impacto sobre a pressão

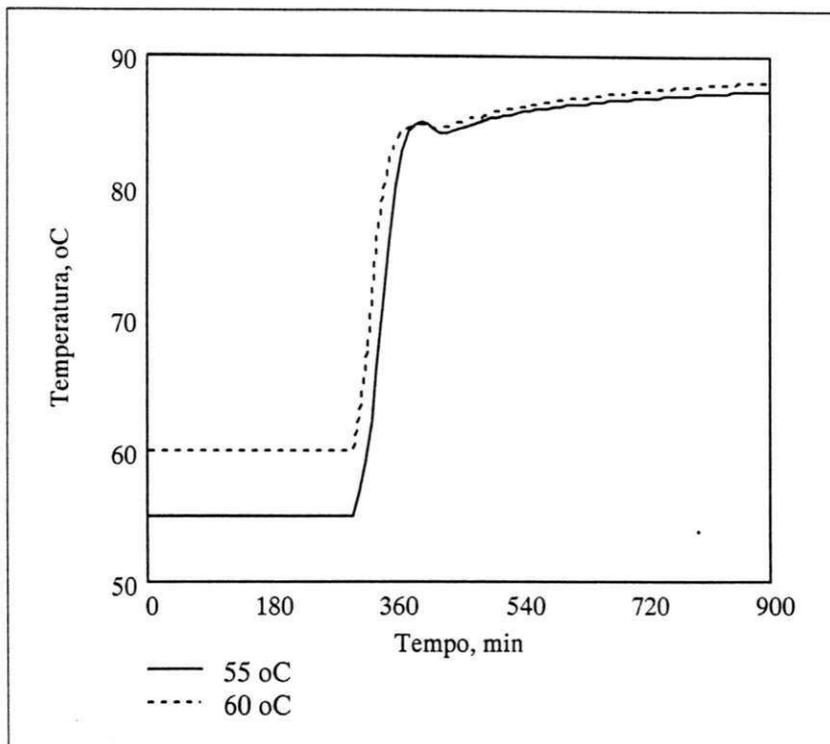


Figura 11-28: Impacto sobre a temperatura

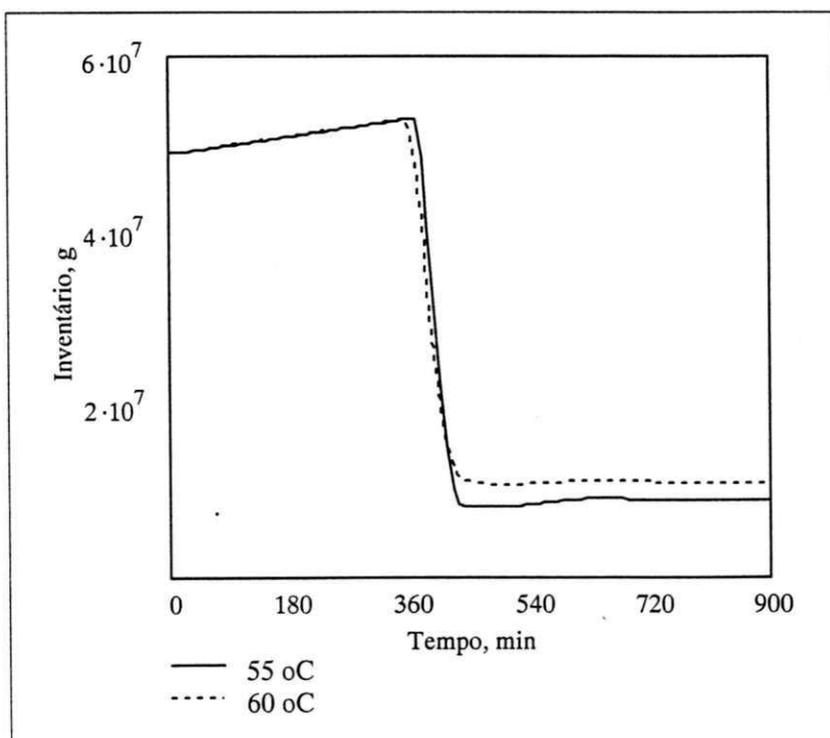


Figura 11-29: Impacto sobre o inventário

11.10 Acionamento da PSV, com diferentes teores de iniciadores

Dados de Entrada

PSV			
Setpoint	atm	15	15
Pressão Jusante	atm	1,5	1,5
Diâmetro	mm	100	100
Temperatura			
Início do regime adiabático	h	5	5
Setpoint 1	°C	60	60
Água			
Carga inicial	kg	26.000	26.000
Pós-adição	kg	6.500	6.500
Início pós-adição	h	0,5	0,5
MVC			
Carga inicial	kg	20.670	20.670
Pós-adição	kg	2.297	2.297
Iniciadores			
Trigonox 25-C75	phm	0,0048	0,0060
Trigonox EHP-C75	phm	0,0128	0,0155

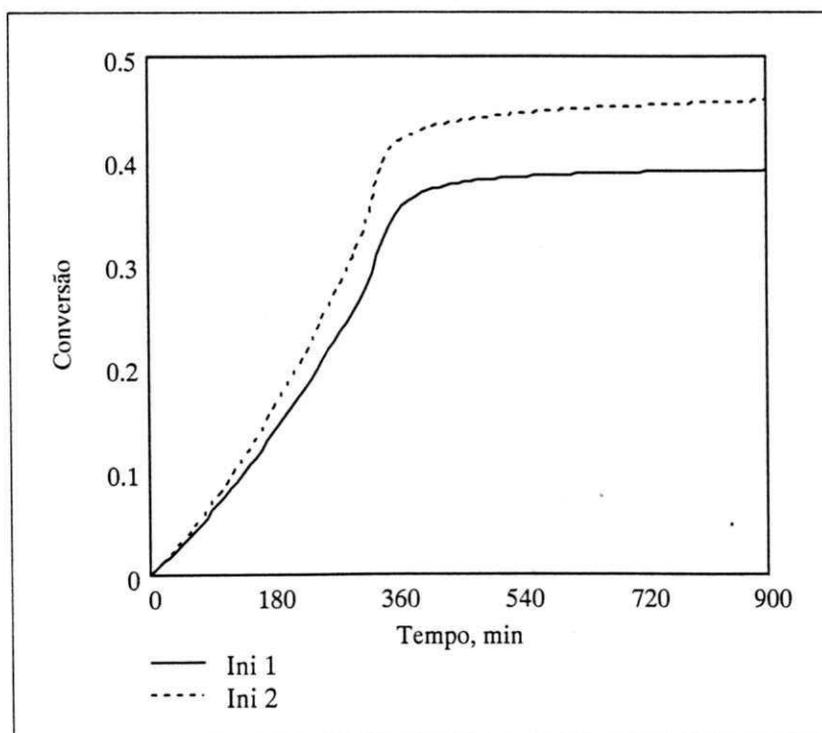


Figura 11-30: Impacto sobre a conversão

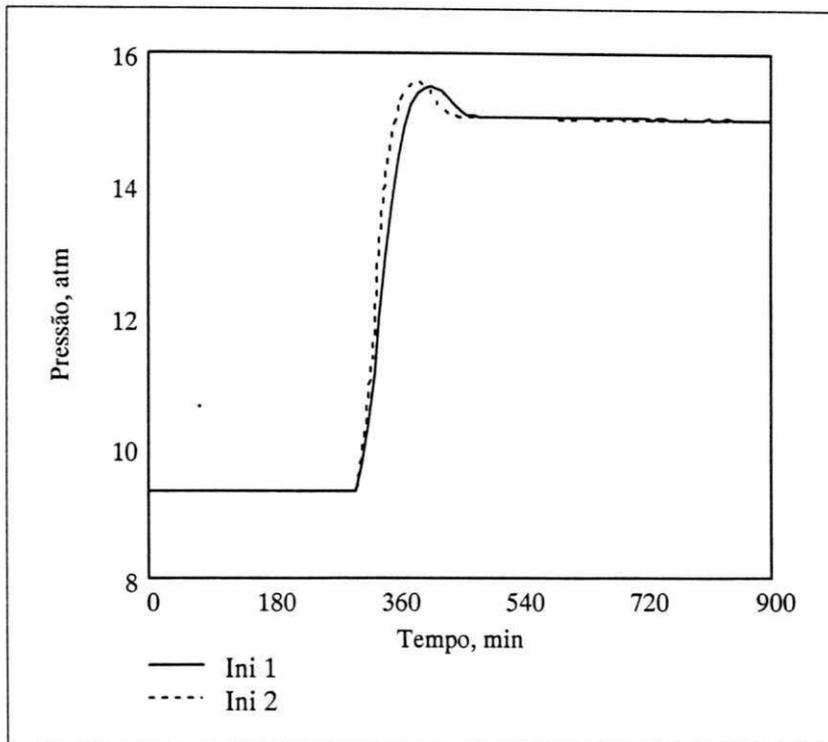


Figura 11-31: Impacto sobre a pressão

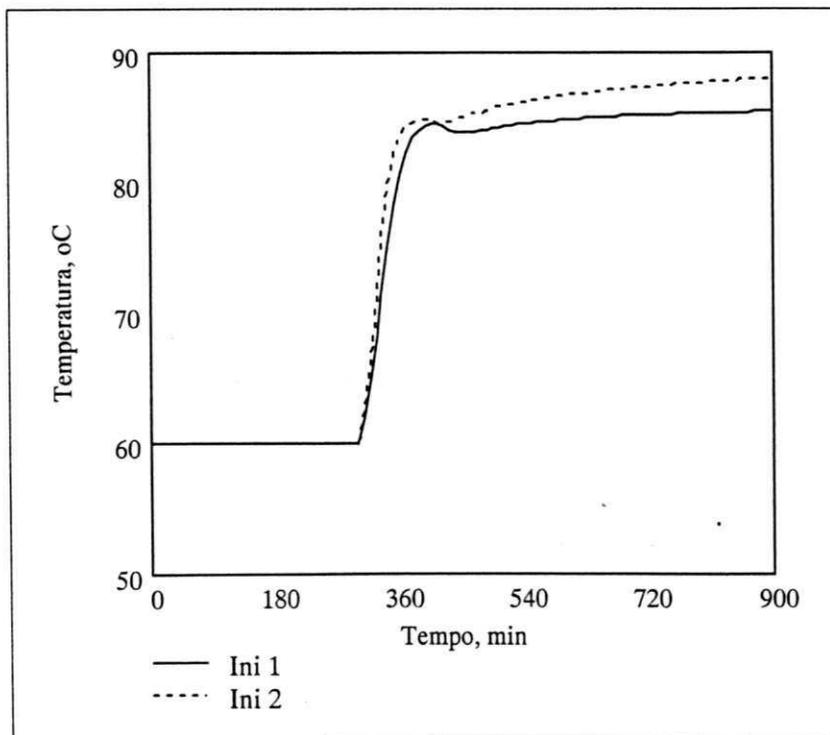


Figura 11-32: Impacto sobre a temperatura

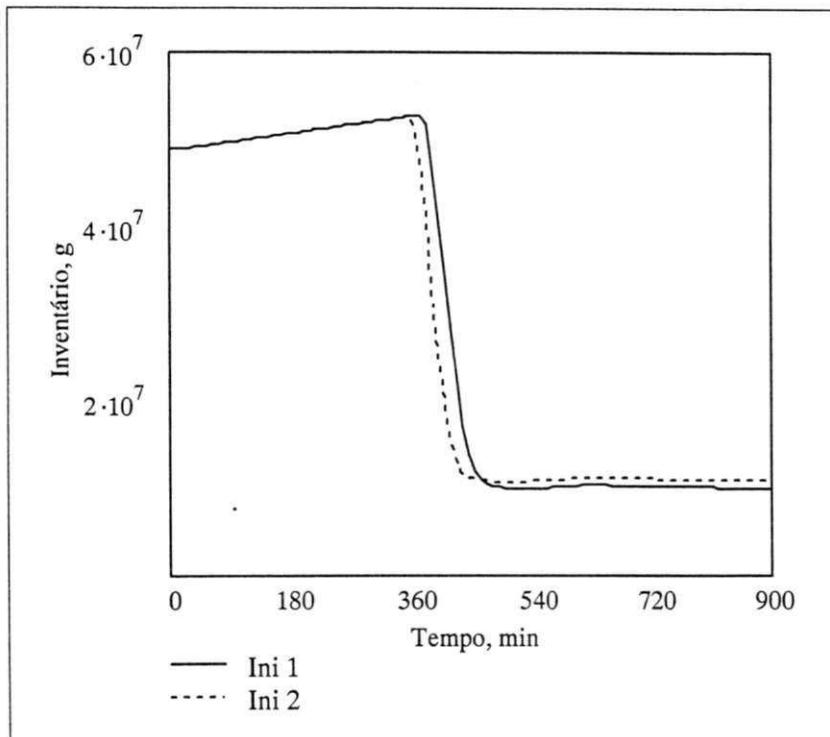


Figura 11-33: Impacto sobre o inventário

12 VALIDAÇÃO DO MODELO

Até então observa-se que o modelo responde muito bem qualitativamente em todas situações de uso previsto. A seguir, apresentamos alguns resultados comparativos com os dados experimentais de Xie *et alli* (1991).

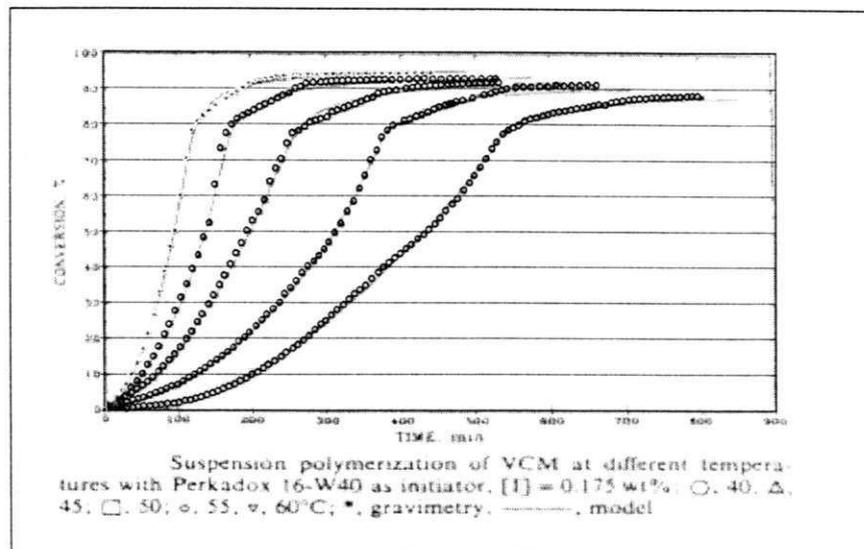


Figura 12-1: Perkadox-16 (0,175% p/p), valores experimentais. Fonte: Xie *et alli* (1991)

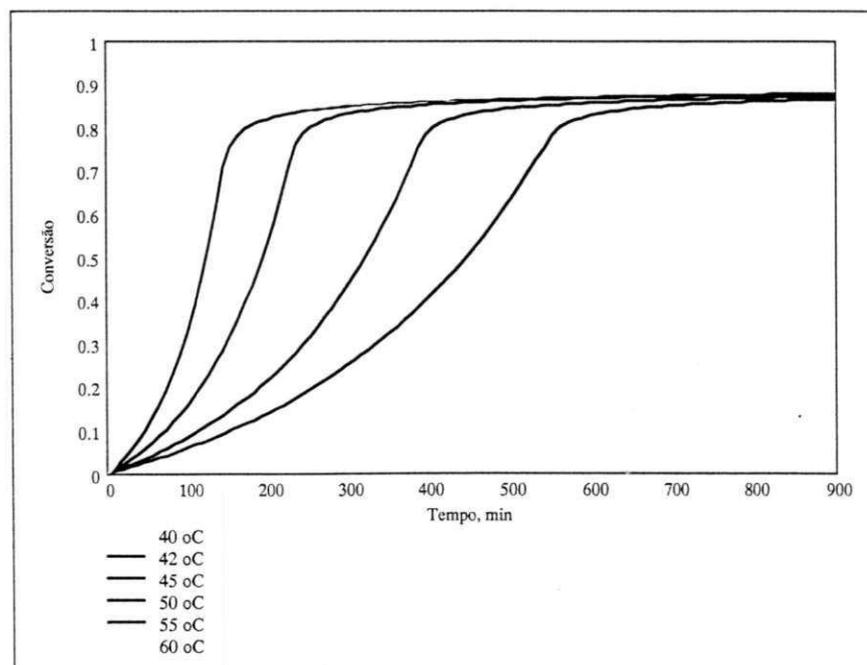


Figura 12-2: Perkadox-16 (0,175% p/p) , resultados deste modelo.

Percebe-se, claramente, que há grande divergência entre os valores experimentais e os calculados por este modelo, assim como grande sensibilidade à temperatura de reação, acima da que apresentam os dados experimentais.

Foi realizada então uma verificação parcial dos dados apresentados por Xie *et alli* (1991).

Conforme apontado por Talamini (1996) e por Abdel-Alim e Hamielec (1972), para formulações com um único iniciador, a uma mesma temperatura, a Eq. 39, durante a etapa em que a fase gel está saturada, reduz-se a um termo função da conversão e outro função do tempo:

$$\frac{d}{dt}M_p := K_1 \sqrt{\frac{\sum (2 K_d f I)}{(V_1 + K_I V_2)}} (M_1 + P M_2) \quad \text{Eq. 39}$$

Que pode ser simplificada para

$$\frac{d}{dt}M_p := K \left(\sqrt{I_0} e^{-\frac{K_d}{2} t} \right) \left(\frac{M_1 + P M_2}{\sqrt{V_1 + K_I V_2}} \right) \quad \text{Eq. 78}$$

Onde K e P são função exclusivamente da temperatura e do tipo de iniciador, enquanto a fase gel estiver saturada.

Integrando-se a Eq. 78, temos

$$F(M_p) := K'' \left(\sqrt{I_0} e^{-\frac{K_d}{2} t} \right) \quad \text{Eq. 79}$$

Onde K'' é função exclusivamente da temperatura e do tipo de iniciador.

Portanto, se forem plotados valores experimentais de Conversão x $\left(\sqrt{I_0} e^{-\frac{K_d}{2} t} \right)$, para um mesmo iniciador e uma mesma temperatura de reação, os pontos devem colocar-se sob uma mesma curva enquanto a fase gel estiver saturada.

A Figura 12-3 apresenta dados experimentais de Xie *et alli* (1991), no formato original. Na Figura 12-4, onde os mesmos dados são apresentados com a abcissa transformada para $\left(\sqrt{I_0} e^{-\frac{K_d}{2} t} \right)$, percebe-se grande divergência mesmo na região de saturação (conversão abaixo de 75%). Uma avaliação preliminar mostrou que mesmo alterando-se o valor de Kd por um fator

de 0,001 a 100, não há redução significativa na divergência observada entre as curvas, portanto erro no valor de K_d não deve ser a causa da divergência.

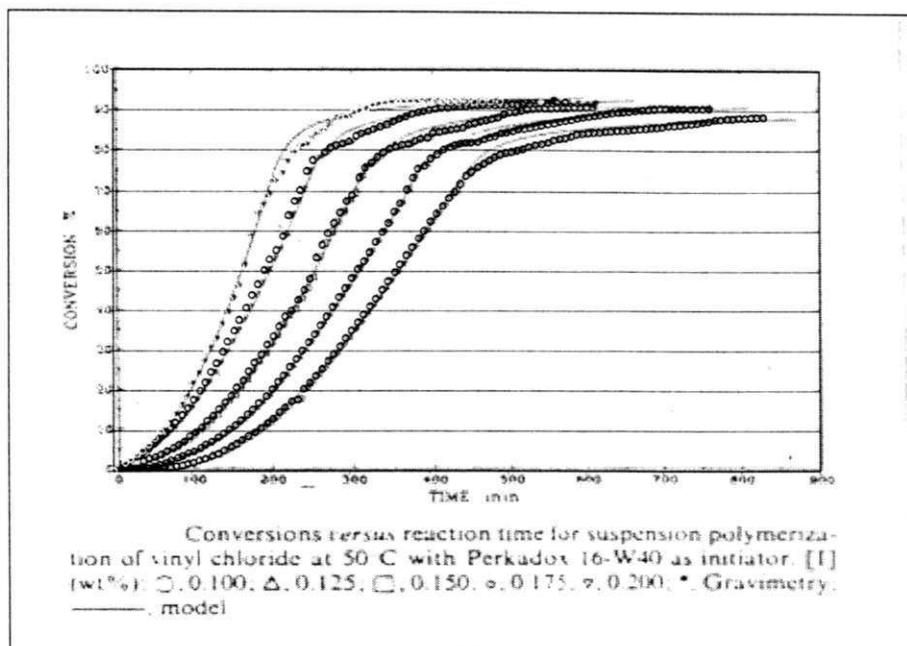


Figura 12-3: Perkadox-16 a 50°C. Xie *et alli* (1991)

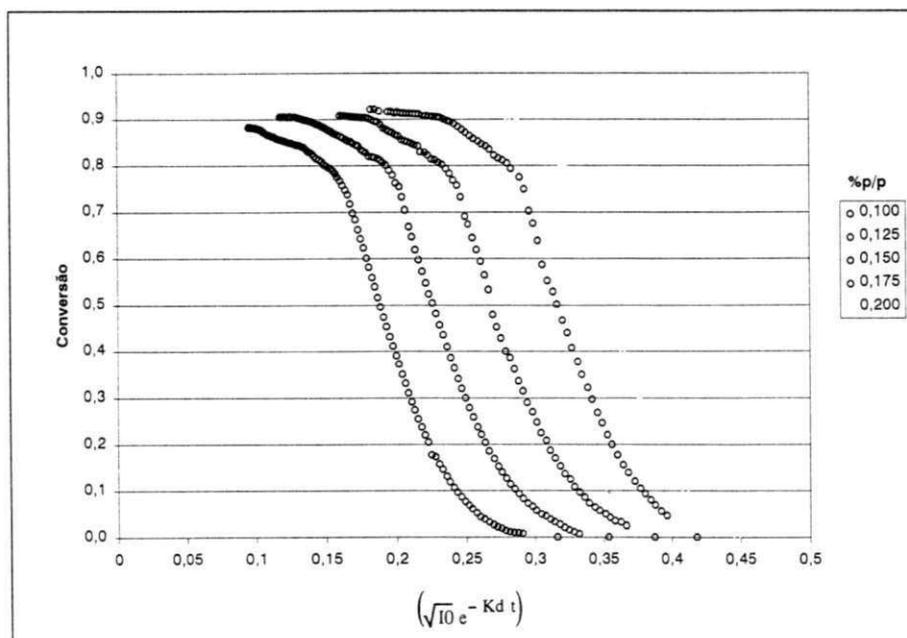


Figura 12-4: Perkadox-16 a 50°C. Verificação dos dados de Xie *et alli* (1991)

13 CONCLUSÃO

O modelo implementado reproduz qualitativamente os eventos esperados, sem maiores problemas computacionais. É uma aplicação não encontrada na literatura aberta pesquisada, no sentido de acoplar um modelo cinético a um modelo de escoamento bifásico, e no sentido também de aplicação para dimensionamento de sistemas de segurança.

A implementação do modelo, já incluindo técnicas de semi-batelada e programação de temperatura, permite que seja facilmente utilizado na indústria.

O modelo de escoamento também é fruto de pelo menos 25 anos de extensos estudos pelo DIERS/AIChE, está em aplicação na sua forma preliminar pelo menos desde 1992 (Fisher *et alli*) e, no seu formato de Método Ômega, já atingiu *status* de norma (API RP-520, 2000).

O modelo cinético adotado segue uma estrutura já consagrada e aperfeiçoada deste 1966 (Talamini), entretanto não se conseguiu reproduzir os dados experimentais da referência principal (Xie *et alli*, 1991) e verificações preliminares indicam que o modelo também apresenta divergência significativa com relação aos dados industriais. Uma verificação básica (Figura 12-4), indica falta de consistência nos valores experimentais apresentados por Xie *et alli*(1991).

Perspectiva de desenvolvimento futuro, a partir deste trabalho:

- Consolidação dos valores dos parâmetros cinéticos do modelo, seja pela obtenção direta destes valores, seja pela regressão a partir de dados experimentais publicados.
- Inclusão dos modelos de escoamento para as tubulações jusante e montante à PSV.
- Implementação de rotina computacional que calcule o diâmetro mínimo de PSV requerido por uma formulação ou conjunto de formulações.
- Inclusão de variáveis que reflitam a qualidade da resina, conforme aponta Kiparissides *et alli* (1997).
- Otimização das práticas industriais, em termos de segurança, qualidade e produtividade, pela disponibilização deste modelo em formato amigável.

14 BIBLIOGRAFIA

Abdel-Alim, A.; Hamielec, A. E.; *Bulk Polymerization of Vinyl Chloride*; Journal of Applied Polymer Science, vol. 16, pp. 783-799, (1972).

API RP-520; *Sizing, Selection, and Instalation of Pressure-Relieving Devices in Refineries, Part I- Sizing and Selection*; Americam Petroleum Institute, 6th ed (1993).

API RP-521; *Guide for Pressure-Relieving and Depressuring Systems*; Americam Petroleum Institute, 4th ed (1997), in Xie et alli (1991).

Boissel, J.; Fischer, N. J.; J. Macromol. Sci. Chem., 11, 1249, 1977.

Darby, R.; Meiller, P. R.; Stockton, J.; *Relief Sizing for Two-Phase Flow*; 34th Annual Loss Prevention Symposium. Sssion T6004, AIChe Spring Meeting, Atlanta/GA, (March/2000).

Darby, R.; Meiller, P.R.; Stockton, J.; *Select the Best Model for Two-Phase Relief Sizing*; Chemical Engineering Progress, (May/2001).

Darby, R.; Freeman, E. S.; Edwards, V. H.; *Properly Size Pressure-Relief Valves for Two-Phase Flow*; Chemical Engineering, (June/2002).

Davidson, J. A.; Witenhafer, B. F.; *Particle Structure of Suspension Poly(Vinyl Chloride) and Its Origin in the Polymerization Process*; Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition, vol 18, 51-69 (1980).

Fisher, H.G.; Forrest, H. S.; Grossel, S.S.; Huff, J. E.; Muller, A. R.; Noronha, J. A.; Shaw, D. A.; Tilley, B. J.; *Emergency Relief System Design Using DIERS Technology*; DIERS/AIChe (1992).

Hamielec, A.E.; Gomez-Vaillard, R.; Marten, F.L.; *Difusion-Controlled Free radical Polymerization Rate and Molecular Properties of Polyvinyl Chloride*; J. Macromol. SCL-Chem., A17(6), pp. 1005-1020 (1982).

Keissel, D.G.; Maitland, G.C.; in *Polymer Reaction Engineering, Influence of Reactor Engineering on Polymer Properties* (K.H. Reichert; W. Geiseler, eds), Hansen, 1983, in Xie et alli (1991)

Kiparissides, C.; Daskalakis, G.; Achilias, D. S.; Sidiropoulou, E.; *Dynamic simulation of industrial poly(vinyl chloride) batch suspension polymerization reactors*; Ind. Eng. Chem. Res. 36 (4) 1253-1267, (1997)

Kuchanov, S. J.; Bort, D. N.; Polym. Sci. USSR, 15,2712 (1973); in Sidiropoulou e Kiparissides (1990).

Lenzing, T.; Friedel, L.; Cremers, J.; Alhusein, M.; *Prediction of the Maximum Full Lift Safety Valve Two-Phase Flow Capacity*; Journal of Loss Prevention in the Process Industries, 11, 307-321, (1998).

Leung, J. C.; *Easily Size Relief Devices and Piping for Two-Phase Flow*; Chemical Engineering Progress, (December/1996).

McIntosh, R.D.; Nolan, P.F.; *Review of the Selection and Design of Mitigation Systems for Runaway Chemical Reactions*; Journal of Loss Prevention in the Process Industries, 14, 27-42 (2001).

Olaj, O.F.; Angew. Makromol. Chem., 1,47 , 1975 in Xie et alli (1991).

Pinto, J.M.; Giudici, R.; Souza Neto, M. J.; *Otimização de um Coquetel de Iniciadores para Polimerização em Suspensão de Cloreto de Vinila em Reator em batelada*; 12º COBEQ (1999).

Saeki, Y.; Emura, T.; *Technical Progress for PVC Production*; Prog. Pol. Sci., 27, 2055-2131 (2002);

Sidiropoulou, E.; Kiparissides, C.; *Mathematical Modeling of PVC Suspension Polymerization: A Unifying Approach and Some New results*; J. Macromol. Sci.-Chem., A27(3), pp. 257-288 (1990).

Talamini, G.; *The Heterogeneous Bulk Polymerization of Vinyl Chloride*; Journal of Polymer Science, vol. 4, pp. 535-537 (1966).

Talamini, G.; Crosato-Arnaldi, A.; Gasparini, P.; Makromol. Chem., 117, 140 (1968); *in* Sidiropoulou e Kiparissides (1990).

Talamini, G.; Visentini, A.; Kerr, J.; *Bulk and Suspension Polymerization of Vinyl Chloride: The Two-Phase Model*; Polymer, vol. 39, n° 10, pp. 1879-1891 (1998a).

Talamini, G.; Visentini, A.; Kerr, J.; *Bulk and Suspension Polymerization of Vinyl Chloride at High Conversion*; Polymer, vol. 39, n° 18, pp. 4379-4384 (1998b).

Ugelstad, J.; Flogstad, H.; Herzberg, T.; Sund, E.; Makromil. Chem., 164,171 (1973); *in* Sidiropoulou e Kiparissides (1990).

Xie, T. Y.; Hamielec, A.E.; Wood, P. E.; Woods, D. R.; *Experimental Investigation of Vinyl Chloride Polymerization at High Conversion: Mechanism, Kinetics and Modelling*; Polymer, vol. 32, n° 3, pp. 537-557, (1991).

Talamini, G.; Crosato-Arnaldi, A.; Gasparini, P.; Makromol. Chem., 117, 140 (1968); *in* Sidiropoulou e Kiparissides (1990).

Talamini, G.; Visentini, A.; Kerr, J.; *Bulk and Suspension Polymerization of Vinyl Chloride: The Two-Phase Model*; Polymer, vol. 39, n° 10, pp. 1879-1891 (1998a).

Talamini, G.; Visentini, A.; Kerr, J.; *Bulk and Suspension Polymerization of Vinyl Chloride at High Conversion*; Polymer, vol. 39, n° 18, pp. 4379-4384 (1998b).

Ugelstad, J.; Flogstad, H.; Herzberg, T.; Sund, E.; Makromil. Chem., 164,171 (1973); *in* Sidiropoulou e Kiparissides (1990).

Xie, T. Y.; Hamielec, A.E.; Wood, P. E.; Woods, D. R.; *Experimental Investigation of Vinyl Chloride Polymerization at High Conversion: Mechanism, Kinetics and Modelling*; Polymer, vol. 32, n° 3, pp. 537-557, (1991).