



PIBIC/CNPq/UFPG-2009

MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE UM REATOR DE CLORAÇÃO DE ETENO PARA PRODUÇÃO DE EDC

Angela Lucínia Urtiga Vasconcelos¹, José Jailson Nicácio Alves²

RESUMO

Neste trabalho simulou-se um reator de cloração de eteno para produção de EDC, utilizado na indústria de produção de polímeros, aplicando técnicas da fluidodinâmica computacional (CFD). Utilizou-se o software CFX-1 nas simulações juntamente com planejamento fatorial na definição da nova geometria do distribuidor. Os resultados da simulação são úteis na definição de novas condições operacionais para o reator bem como no projeto da geometria do distribuidor de eteno no sentido de minimizar a perda de eteno. Como estudo de caso utilizou-se o reator de cloração de eteno da Unidade de Cloro-Soda da BRASKEM, localizada em Maceió, Brasil.

Palavras-chave: Modelagem, Simulação Numérica, EDC, Eteno, Fluidodinâmica Computacional, Reator.

MODELING AND SIMULATION OF A REACTOR FOR CHLORINATION OF ETHYLENE TO PRODUCE EDC

ABSTRACT

In this work a reactor for chlorination of ethylene to produce EDC, used in the polymer industry, was simulated by using techniques of computational fluid dynamics (CFD). The CFX-10 software was used in the simulations and factorial planning to define the new distributor geometry. The results of simulations may be useful in defining new operating conditions for the reactor as well as in the design of a new geometry for the distributor of ethylene, in order to minimize the loss of ethylene. The reactor for ethylene chlorination of the Chlorine – Soda's BRASKEM unit, located in Maceió, Brazil was used as case study.

Keywords: Modeling, Numerical Simulation, EDC, Ethylene, Computational Fluid Dynamics, Reactor.

INTRODUÇÃO

Quando não se dispõe de um modelo matemático validado de determinado equipamento, como é o caso do reator de coluna de bolhas de $C_2H_4Cl_2$ da BRASKEM, a operação é basicamente realizada com base no julgamento de engenharia, ou seja, na experiência adquirida ao longo dos anos de operação, através da análise dos sintomas e efeitos de cada modificação sobre o processo. No caso do reator de coluna de bolhas de $C_2H_4Cl_2$ da BRASKEM, cada alteração realizada pode acarretar em perdas de produtividade e/ou Qualidade do produto final.

A disponibilidade do processo de cozimento totalmente modelado teoricamente, com a análise dos efeitos de cada parâmetro de processo conhecidos conjunta e isoladamente, faz com que o resultado de uma modificação operacional seja previamente conhecido: fração volumétrica do gás, fluxo de velocidade em cada fase, etc. O resultado final é a redução dos efeitos negativos que essas alterações poderiam trazer quando feitas de maneira empírica, assim elas permitem a identificação de oportunidades para obtenção de melhor rendimento do processo.

¹ Aluna de Curso de Engenharia Química, Depto. de Engenharia Química, UFPG, Campina Grande, PB, E-mail: angelalucinia@yahoo.com.br

² Engenheiro Químico, Prof. Doutor, Depto. de Engenharia Química, UFPG, Campina Grande, PB, E-mail: jailson@deq.ufcg.edu.br

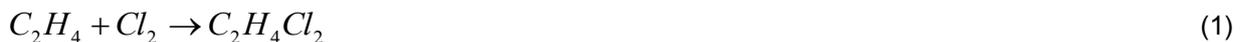
Caracterização do Problema

Atualmente durante o Processo de Cloração de Eteno nos Reatores de EDC que é utilizado na indústria de produção de polímeros, verifica-se que existe a perda de eteno não reagido no topo do reator..

Alterações da geometria dos distribuidores de eteno como o número de furos dos distribuidores, o diâmetro dos furos e a posição dos furos em relação ao eixo central podem ser variados de forma a obter-se um melhor rendimento do processo e minimizar a perda de eteno não reagido. Neste trabalho, estas variações serão feitas via simulação numérica.

Descrição do Processo de Obtenção do EDC

A maioria das tecnologias que foram desenvolvidas para obtenção do monômero cloreto de vinila faz uso de um processo a partir de eteno (C_2H_4) e cloro (Cl_2), onde a reação de cloração direta de eteno é empregada para produzir 1,2-dicloroetano (EDC).



A reação de cloração direta de eteno ocorre no reator de EDC no qual está acoplado um trocador de calor montado na vertical.

O reator consiste de um tubo cilíndrico vertical em aço carbono com 13,5m de altura e 1,70m de diâmetro, que se comunica com o trocador de calor, de cascos e tubos, através do topo do reator, na parte superior, e pelo "U" de reação na parte inferior como mostrado na figura 1.

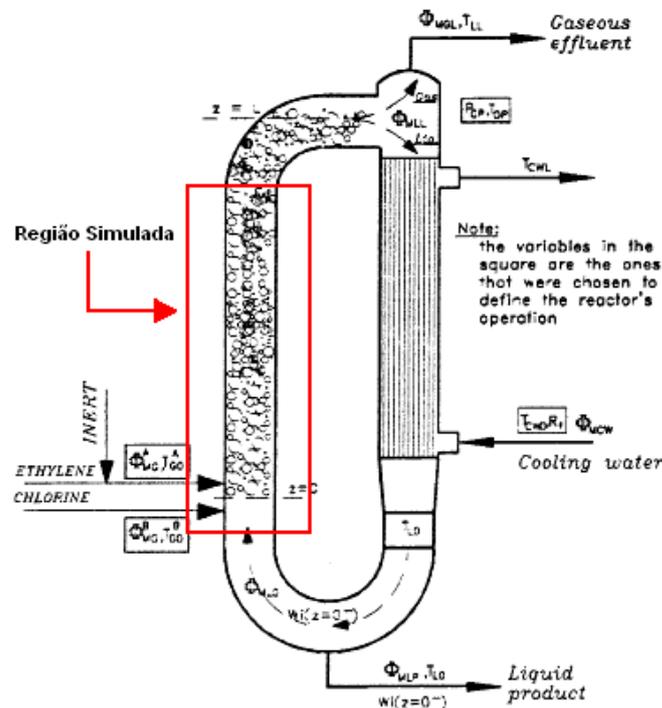


Figura 1 – Esquema do reator de bolhas.

Com a finalidade de facilitar o contato entre o cloro, o eteno e o catalisador é necessário que antes de entrar e operação todo o sistema reator e trocador de calor estejam cheios de EDC líquido até nível normal de operação. A massa líquida circula continuamente entre o reator e o trocador de calor não sendo necessário bombeamento mecânico pois tal circulação tem como agente propulsor o efeito termosifão formado pela diferença de temperatura e conseqüente diferença de densidade entre a parte mais quente (mais leve) e a mais fria (mais pesada).

A reação ocorre através da cloração direta do eteno petroquímico, a baixa temperatura e pressão, sendo o cloro alimentado no estado líquido e o eteno no estado gasoso.

O cloro entra no sistema de reação pela parte horizontal do "U" de reação, e o eteno pela parte vertical "perna de reação".

A reação de adição de cloro no eteno é catalisada por cloreto férrico anidro ($FeCl_3$). O cloro entra no reator através de 5 espargidores de 3" de diâmetro contendo um total de 298 furos de 8 mm de diâmetro orientados em co-corrente ao fluxo do reator.

A entrada de eteno no reator é feita através de 3 espargidores de 4" de diâmetro que contém um total de 204 furos de 6 mm de diâmetro distribuídos uniformemente e orientados no mesmo sentido do fluxo de massa circulante de EDC.

Neste trabalho não foi considerada a reação química, apenas a dissolução do eteno (C_2H_4) e cloro (Cl_2) no EDC ($C_2H_4Cl_2$). O reator em questão tem capacidade de 19 m³ e capacidade de produção de 54000 ton de EDC ($C_2H_4Cl_2$) por ano. As simulações foram feitas apenas na região heterogênea destacada em vermelho na Figura 1.

Modelagem Matemática

A modelagem da coluna de bolhas de $C_2H_4Cl_2$ da BRASKEM baseia-se na aplicação dos princípios de conservação da massa, energia e quantidade de movimento e está sendo desenvolvida usando fluidodinâmica computacional (CFD).

O modelo matemático baseia-se nas equações de conservação da quantidade de movimento e da massa para cada fase no reator. O processo foi considerado isotérmico.

Quantidade de Movimento

$$\frac{\partial [f_\alpha \rho_\alpha \vec{v}_\alpha]}{\partial t} + \nabla \cdot [f_\alpha (\rho_\alpha \vec{v}_\alpha \vec{v}_\alpha - \mu_{eff_\alpha} (\nabla \vec{v}_\alpha + \nabla \vec{v}_\alpha^T))] = f_\alpha (\rho \vec{g} - \nabla P) \quad (2)$$

Onde v é velocidade, P é a pressão, ρ é a densidade, μ_{eff} é a viscosidade efetiva do meio e f é a fração volumétrica. O subscrito α -gás (g) ou líquido (L) identifica a fase no reator.

Continuidade

$$\frac{\partial [f_\alpha \rho_\alpha]}{\partial t} + \nabla \cdot [f_\alpha \rho_\alpha \vec{v}_\alpha] = R_\alpha \quad (3)$$

R é a taxa de formação da fase α . R é positivo para o líquido (absorção do eteno) e negativa para a fase líquida EDC.

Energia Cinética Turbulenta e Taxa de Dissipação da Fase Contínua

$$\frac{\partial [f_L \rho_L \varepsilon]}{\partial t} + \nabla \cdot [f_L \vec{v}_L \rho_L \varepsilon - f_L D_{\varepsilon_L}^{eff} \nabla \rho_L \varepsilon] = f_L G_K \quad (4)$$

Onde ε é a energia cinética turbulenta do líquido, D_{ε}^{eff} é o coeficiente de difusão da energia cinética turbulenta e G_K taxa de geração de energia cinética turbulenta no líquido.

$$\frac{\partial [f_L \rho_L T_\varepsilon]}{\partial t} + \nabla \cdot [f_L \vec{v}_L \rho_L T_\varepsilon - f_L D_{T_\varepsilon}^{eff} \nabla \rho_L T_\varepsilon] = f_L G_{TK} \quad (5)$$

Onde T_ε é a taxa de dissipação de energia cinética turbulenta do líquido, $D_{T_\varepsilon}^{eff}$ é o coeficiente de difusão da taxa de dissipação de energia cinética turbulenta e G_{TK} é o termo fonte da taxa de dissipação de energia cinética turbulenta no líquido.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Conforme informações passadas pela BRASKEM as características geométricas do Reator de EDC são as seguintes:

- Diâmetro do Reator de EDC = 1,7 m
- Altura do Reator de EDC = 13,5 m
- Diâmetro dos espargidores de Eteno = 0,1016 m
- Distância entre os espargidores = 0,37 m
- Número de furos em cada distribuidor = 68
- Diâmetro dos furos = 0,006 m

A Figura 2 mostra a geometria do Reator de Cloração de Eteno onde pode ser observado um corte na direção axial. A região de estudo consiste de um tubo cilíndrico uniforme. Por sua vez a Figura 3 mostra a geometria dos espargidores de Eteno. Os espargidores são formados por tubos cilíndricos posicionados transversalmente ao corpo do reator. Nas paredes dos espargidores existem diversos furos distribuídos em função de permitir uma melhor dispersão dos componentes do reator. Para diminuir o tempo de simulação foi considerada a simetria do reator.

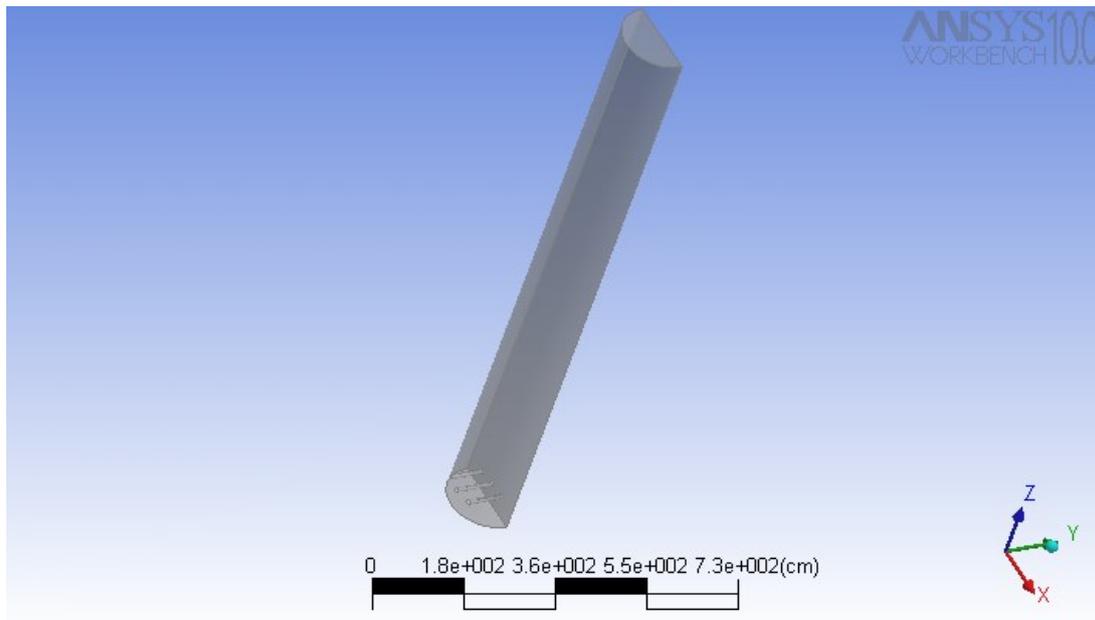


Figura 2. Geometria do Reator de Cloração de Eteno.

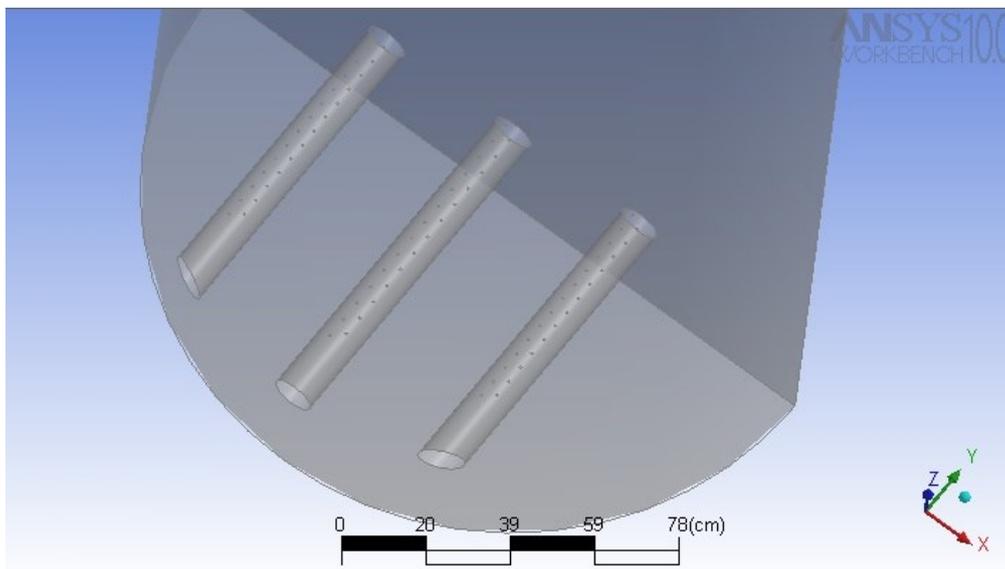


Figura 3. Geometria dos espargidores de Eteno.

O Planejamento Fatorial foi utilizado neste trabalho, pois os níveis das variáveis e suas combinações foram investigadas. O Planejamento Fatorial adotado foi o 2^3 que tem três fatores cada um em dois níveis. Os três fatores utilizados foram o número de furos de cada espargidor, o diâmetro dos furos e a posição dos furos em relação ao eixo central

A Tabela 1 mostra os valores das variáveis de interesse consideradas na simulação em três níveis. As simulações foram realizadas, seguindo o planejamento fatorial mostrado na Tabela 2.

Tabela 1. Variáveis

Variáveis	Nível -1	Nível 0	Nível +1
Nº de furos	54	68	82
Diâmetro (cm)	0,48	0,6	0,72
Posição	16°	20°	24°

Tabela 2. Planejamento Fatorial

Experimento	Nº de furos	Diâmetro	Posição
1	-1	-1	-1
2	+1	-1	-1
3	-1	+1	-1
4	-1	-1	+1
5	+1	+1	-1
6	-1	+1	+1
7	+1	-1	+1
8	+1	+1	+1
9	0	0	0

As Figuras 4 a 6 representam o perfil da fração volumétrica de eteno em três posições para o plano XZ do Reator de EDC com as condições consideradas como referência, ou seja, sem nenhuma modificação, o experimento 9 do Planejamento Fatorial. A Figura 7 mostra o resultado da fração volumétrica de eteno em seis posições no plano XY.

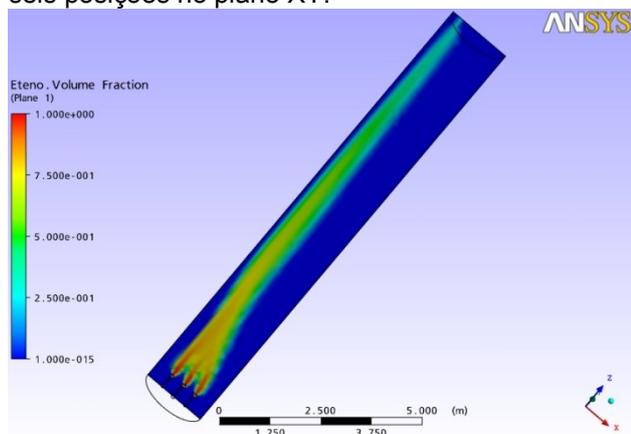


Figura 4. Perfil da Fração Volumétrica de Eteno posição 1 no plano XZ.

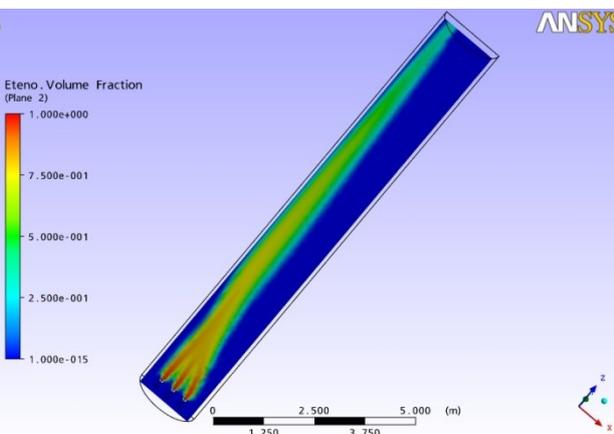


Figura 5. Perfil da Fração Volumétrica de Eteno posição 2 no plano XZ.

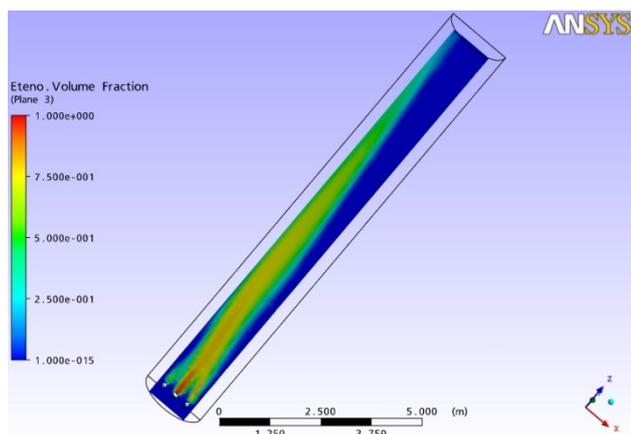


Figura 6. Perfil da Fração Volumétrica de Eteno posição 3 no plano XZ.

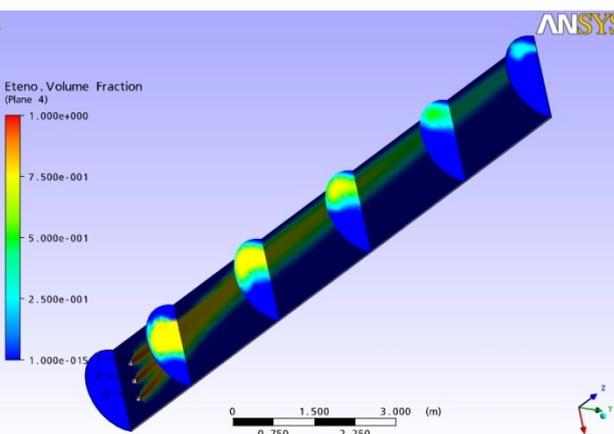


Figura 7. Perfil da Fração Volumétrica de Eteno em seis posições no plano XY.

Resultados da simulação para o experimento 1

As Figuras 8 a 10 mostram o resultado da fração volumétrica de eteno em três posições no plano XZ do experimento 2 do planejamento fatorial. A Figura 11 mostra o resultado da fração volumétrica de eteno em seis posições no plano XY do experimento 1 do planejamento fatorial.

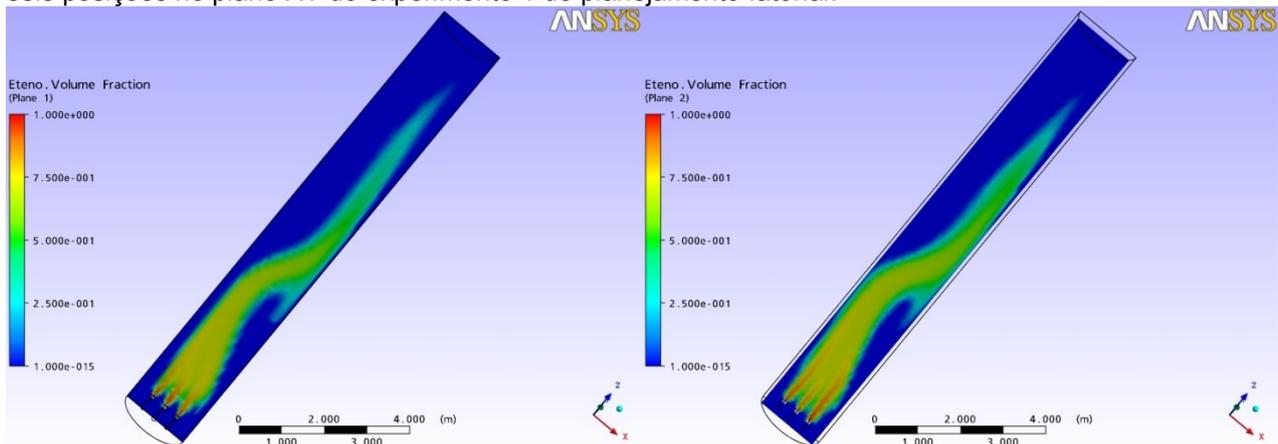


Figura 8. Perfil da Fração Volumétrica de Eteno posição 1 no plano XZ.

Figura 9. Perfil da Fração Volumétrica de Eteno posição 2 no plano XZ.

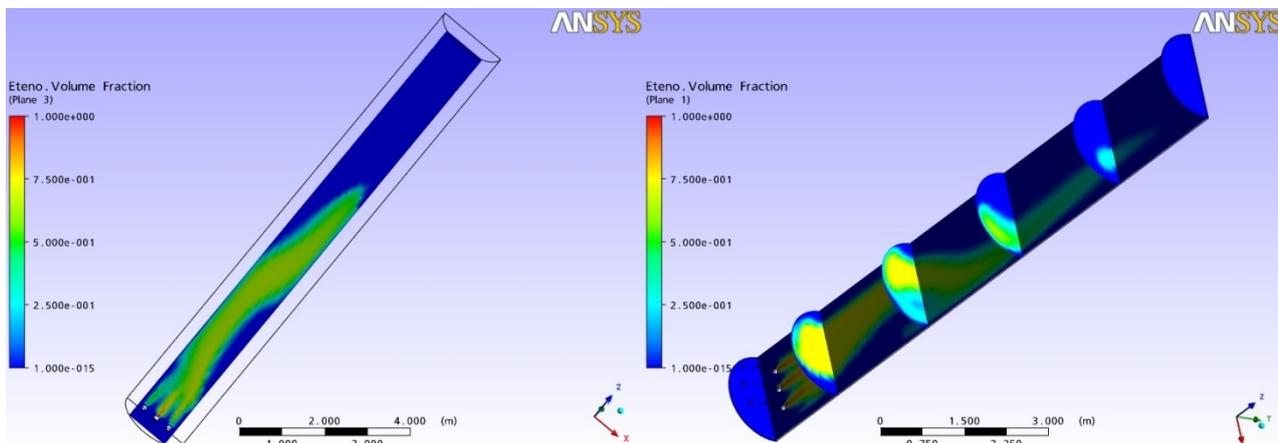


Figura 10. Perfil da Fração Volumétrica de Eteno posição 3 no plano XZ.

Figura 11. Perfil da Fração Volumétrica de Eteno em seis posições no plano XY.

Efeito da alteração do número de furos do espargidor

As Figuras 12 a 14 mostram o resultado da fração volumétrica de eteno em três posições no plano XZ do experimento 2 do planejamento fatorial. A Figura 15 mostra o resultado da fração volumétrica de eteno em seis posições no plano XY do experimento 2 do planejamento fatorial.

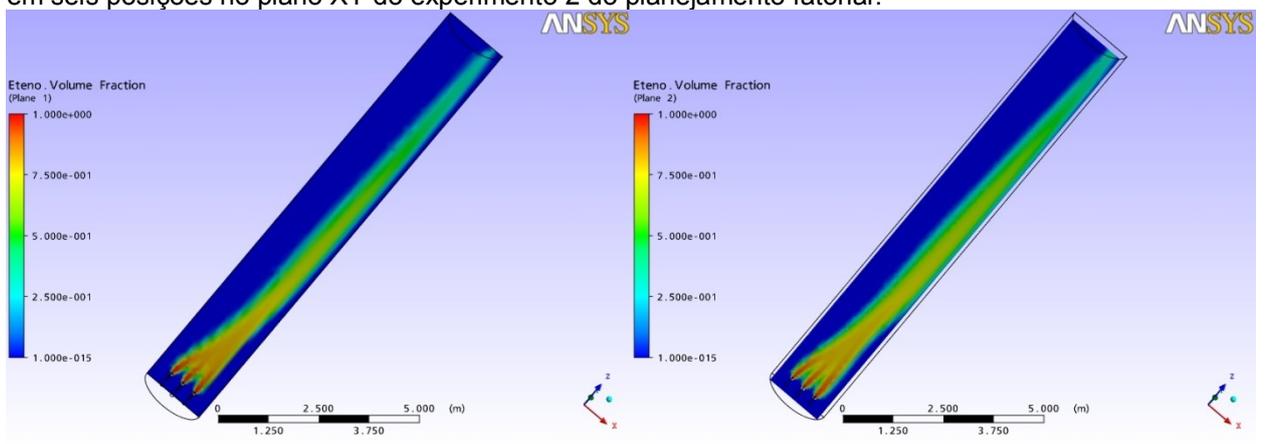


Figura 12. Perfil da Fração Volumétrica de Eteno posição 1 no plano XZ.

Figura 13. Perfil da Fração Volumétrica de Eteno posição 2 no plano XZ.

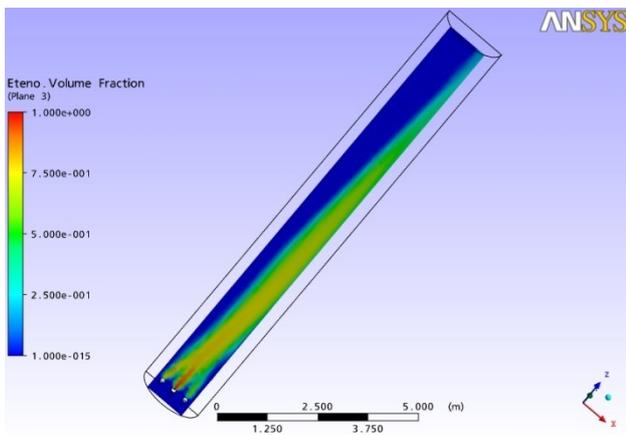


Figura 14. Perfil da Fração Volumétrica de Eteno posição 3 no plano XZ.

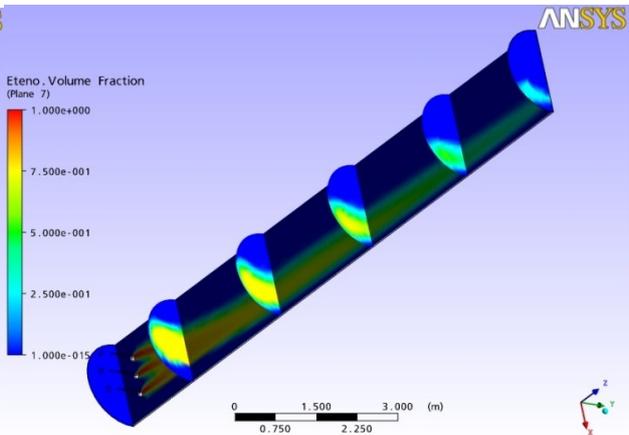


Figura 15. Perfil da Fração Volumétrica de Eteno em seis posições no plano XY.

Tomando o experimento 1 como base e comparando-se os resultados dos experimentos 1 e 2 verifica-se que o aumento do número de furos dos espargidores aumenta a perda de Eteno no topo do reator. Isto se deve ao fato de que o aumento do número de furos faz com que a velocidade superficial média do gás eteno aumente provocando a coalescência das bolhas e então a diminuição da área interfacial diminuindo a transferência de massa e aumento da fração volumétrica de eteno no topo do reator. Este fenômeno acontece, pois as bolhas ao se coalescerem aumentam de tamanho fazendo com que subam ao topo com velocidade maior do que bolhas menores.

Tomando o experimento 2 como base e comparando seus resultados aos do experimento 1 verifica-se o inverso, ou seja, a diminuição do número de furos dos espargidores provoca a diminuição da velocidade superficial média do gás eteno e conseqüentemente o aumento da transferência de massa entre o Eteno e o EDC não havendo perdas significativas de eteno no topo do reator.

Efeito da alteração do diâmetro dos furos do espargidor

As Figuras 16 a 18 mostram o resultado da fração volumétrica de eteno em três posições no plano XZ do experimento 3 do planejamento fatorial. A Figura 19 mostra o resultado da fração volumétrica de eteno em seis posições no plano XY do experimento 3 do planejamento fatorial.

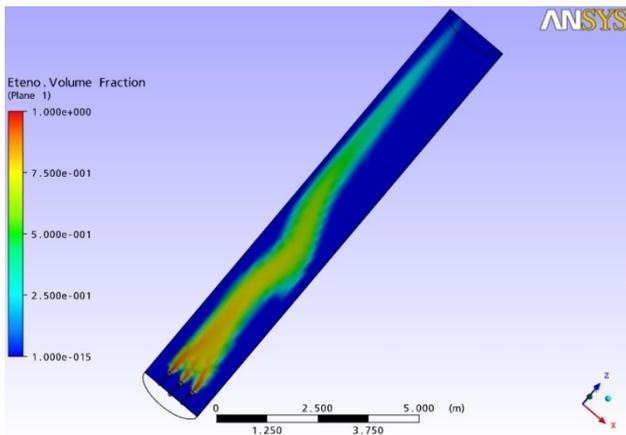


Figura 16. Perfil da Fração Volumétrica de Eteno posição 1 no plano XZ.

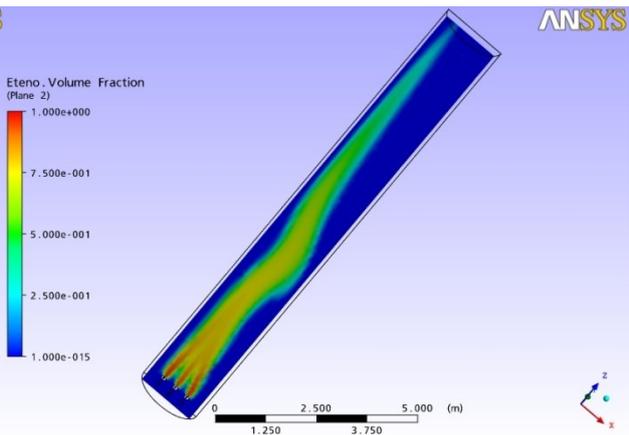


Figura 17. Perfil da Fração Volumétrica de Eteno posição 2 no plano XZ.

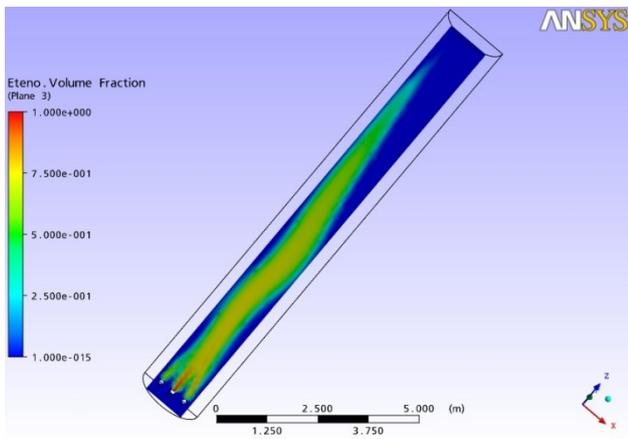


Figura 18. Perfil da Fração Volumétrica de Eteno posição 3 no plano XZ.

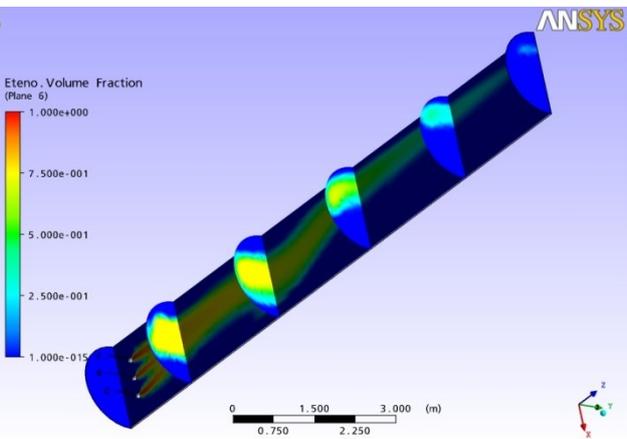


Figura 19. Perfil da Fração Volumétrica de Eteno em seis posições no plano XY.

Tomando o experimento 1 como base e comparando-se os resultados dos experimentos 1 e 3 verifica-se que o aumento do diâmetro dos furos dos espargidores aumenta a perda de Eteno no topo do reator. O aumento do diâmetro dos furos provoca a diminuição da velocidade superficial média de Eteno e então a diminuição da turbulência e conseqüentemente a diminuição da transferência de massa entre o Eteno e o EDC.

Tomando o experimento 3 como base e comparando seus resultados aos do experimento 1 verifica-se o inverso, ou seja, a diminuição do diâmetro dos furos dos espargidores provoca o aumento da velocidade superficial média de Eteno e conseqüentemente o aumento da turbulência e portanto o aumento da transferência de massa entre o Eteno e o EDC não havendo perdas significativas de eteno no topo do reator.

Efeito da alteração da posição dos furos em relação ao eixo central do espargidor

As Figuras 20 a 22 mostram o resultado da fração volumétrica de eteno em três posições no plano XZ do experimento 4 do planejamento fatorial. A Figura 23 mostra o resultado da fração volumétrica de eteno em seis posições no plano XY do experimento 4 do planejamento fatorial.

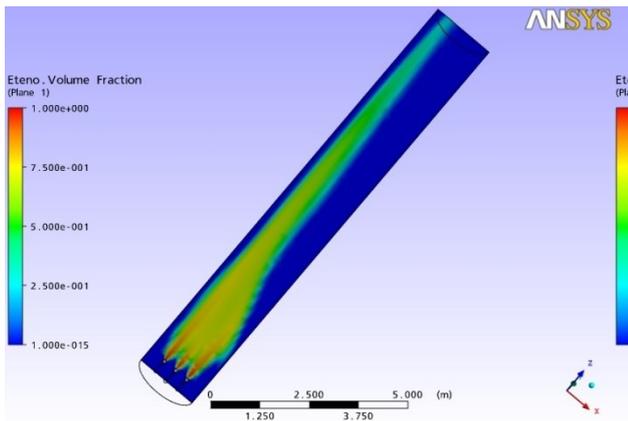


Figura 20. Perfil da Fração Volumétrica de Eteno posição 1 no plano XZ.

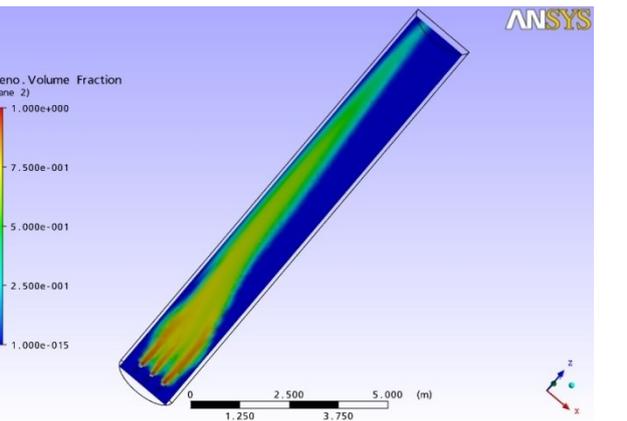


Figura 21. Perfil da Fração Volumétrica de Eteno posição 2 no plano XZ.

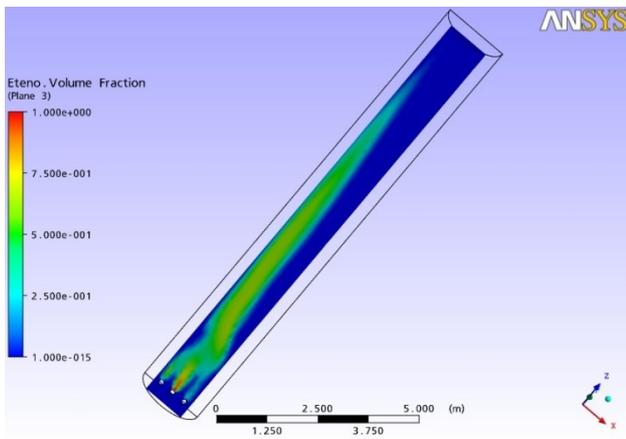


Figura 22. Perfil da Fração Volumétrica de Eteno posição 3 no plano XZ.

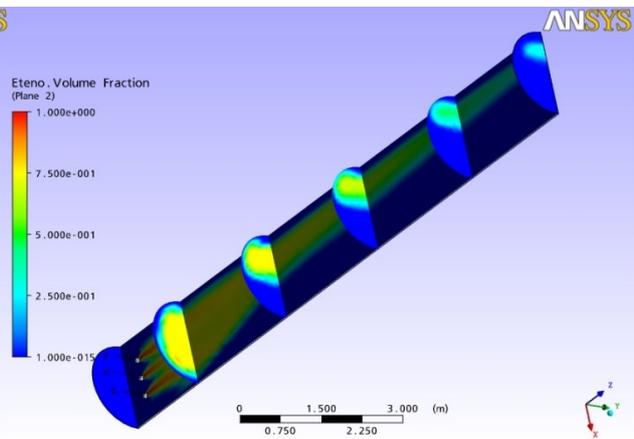


Figura 23. Perfil da Fração Volumétrica de Eteno em seis posições no plano XY.

Tomando o experimento 1 como base e comparando-se os resultados dos experimentos 1 e 4 verifica-se que o aumento da posição dos furos em relação ao eixo central dos espargidores aumenta a perda de Eteno no topo do reator. Assim como o aumento dos furos dos espargidores o aumento da posição dos furos em relação ao eixo central provoca o aumento da velocidade superficial média do Eteno favorecendo o fenômeno da coalescência entre as bolhas diminuindo a área interfacial e conseqüentemente a transferência de massa entre o gás eteno e o EDC líquido fazendo com que ocorra perda de Eteno no topo do reator.

Tomando o experimento 4 como base e comparando seus resultados aos do experimento 1 verifica-se o inverso, ou seja, a diminuição da posição dos furos em relação ao eixo central dos espargidores diminui a perda de Eteno no topo do reator, pois diminui a velocidade superficial média do gás Eteno e o efeito da coalescência portanto aumenta a transferência de massa.

Efeito da alteração do número e do diâmetro dos furos dos espargidores

As Figuras 24 a 26 mostram o resultado da fração volumétrica de eteno em três posições no plano XZ do experimento 5 do planejamento fatorial. A Figura 27 mostra o resultado da fração volumétrica de eteno em seis posições no plano XY do experimento 5 do planejamento fatorial.

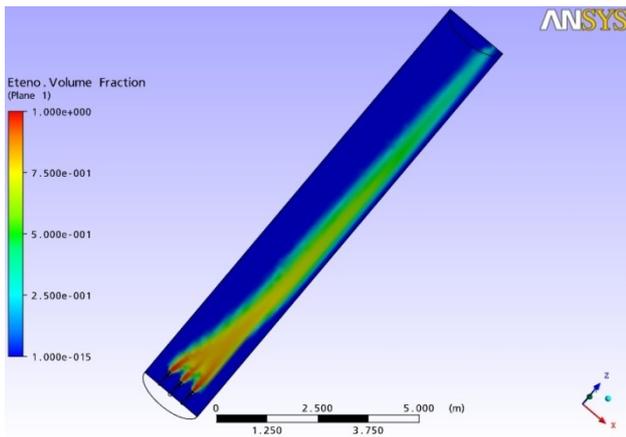


Figura 24. Perfil da Fração Volumétrica de Eteno posição 1 no plano XZ.

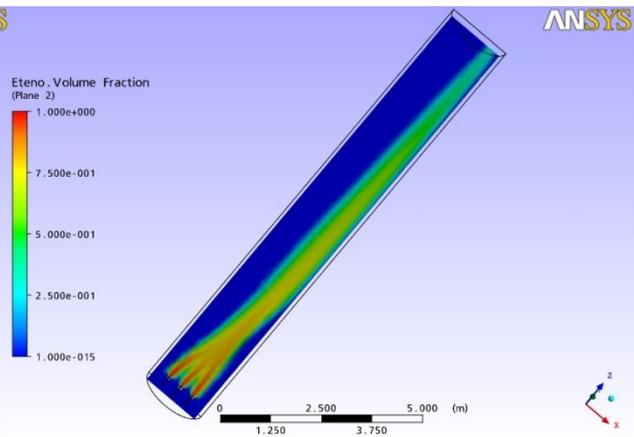


Figura 25. Perfil da Fração Volumétrica de Eteno posição 2 no plano XZ.

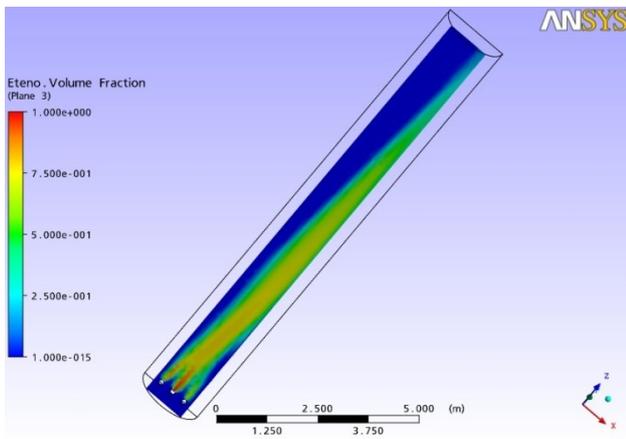


Figura 26. Perfil da Fração Volumétrica de Eteno posição 3 no plano XZ.

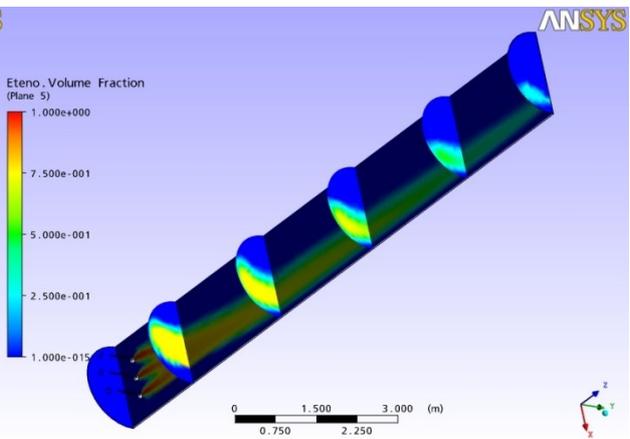


Figura 27. Perfil da Fração Volumétrica de Eteno em seis posições no plano XY.

Observando-se os resultados do experimento 5 verifica-se que o perfil da fração volumétrica de eteno é muito parecido com os resultados do experimento 2 onde deste difere apenas no diâmetro dos furos dos espargidores, portanto a influência que o diâmetro dos furos exerce sobre a fração volumétrica de eteno no topo do reator esta limitada pelo número de furos dos espargidores, ou seja, acima de algum valor limite do número de furos o diâmetro dos furos deixa de influenciar na fração volumétrica de eteno no topo do reator e passa somente a influenciar a velocidade do eteno.

Efeito da alteração do número e do diâmetro dos furos dos espargidores

As Figuras 28 a 30 mostram o resultado da fração volumétrica de eteno em três posições no plano XZ do experimento 6 do planejamento fatorial. A Figura 31 mostra o resultado da fração volumétrica de eteno em seis posições no plano XY do experimento 6 do planejamento fatorial.

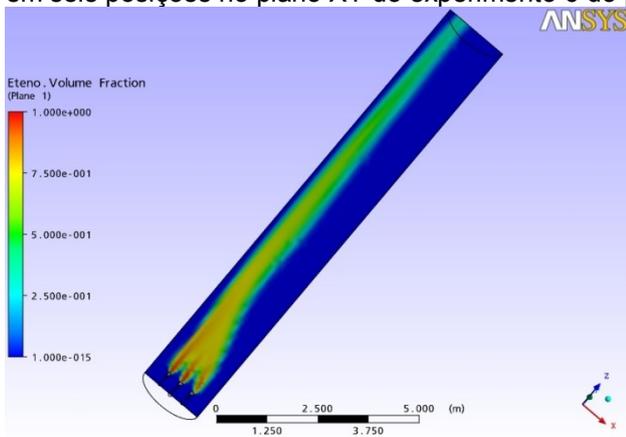


Figura 28. Perfil da Fração Volumétrica de Eteno posição 1 no plano XZ.

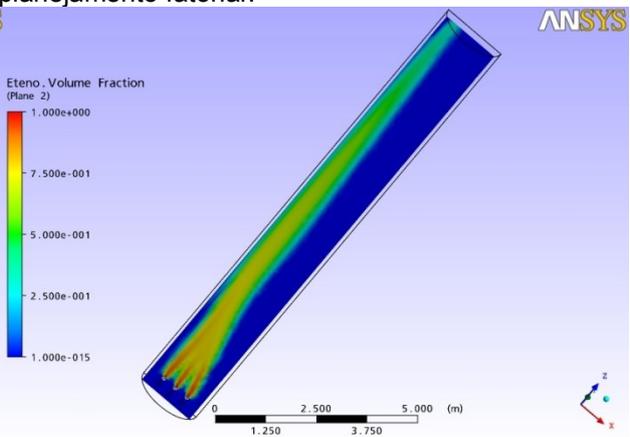


Figura 29. Perfil da Fração Volumétrica de Eteno posição 2 no plano XZ.

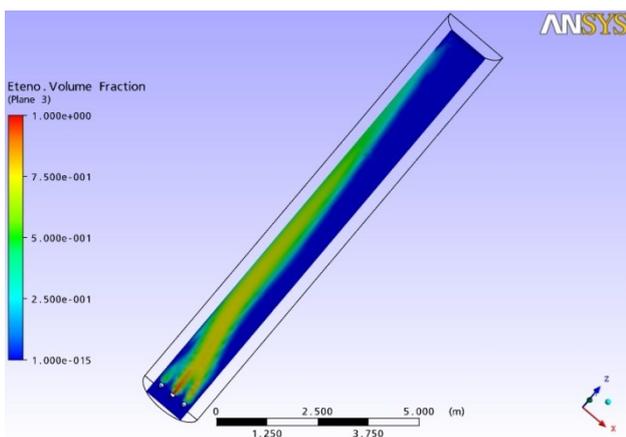


Figura 30. Perfil da Fração Volumétrica de Eteno posição 3 no plano XZ.

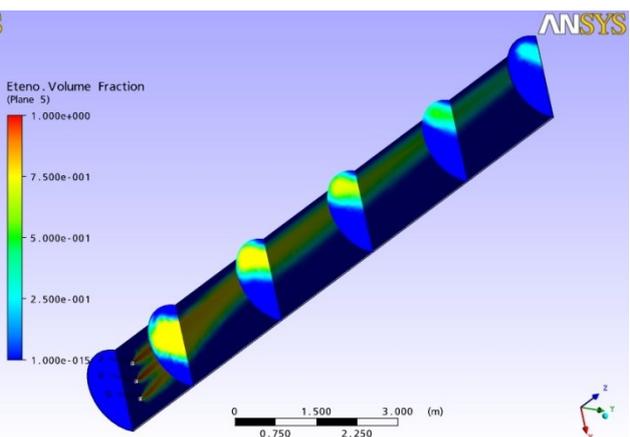


Figura 31. Perfil da Fração Volumétrica de Eteno em seis posições no plano XY.

O Perfil da Fração Volumétrica de Eteno deste experimento 6 é muito parecido com o obtido no experimento 4.

Efeito da alteração do número e da posição dos furos dos espargidores

As Figuras 32 a 34 mostram o resultado da fração volumétrica de eteno em três posições no plano XZ do experimento 7 do planejamento fatorial. A Figura 35 mostra o resultado da fração volumétrica de eteno em seis posições no plano XY do experimento 7 do planejamento fatorial.

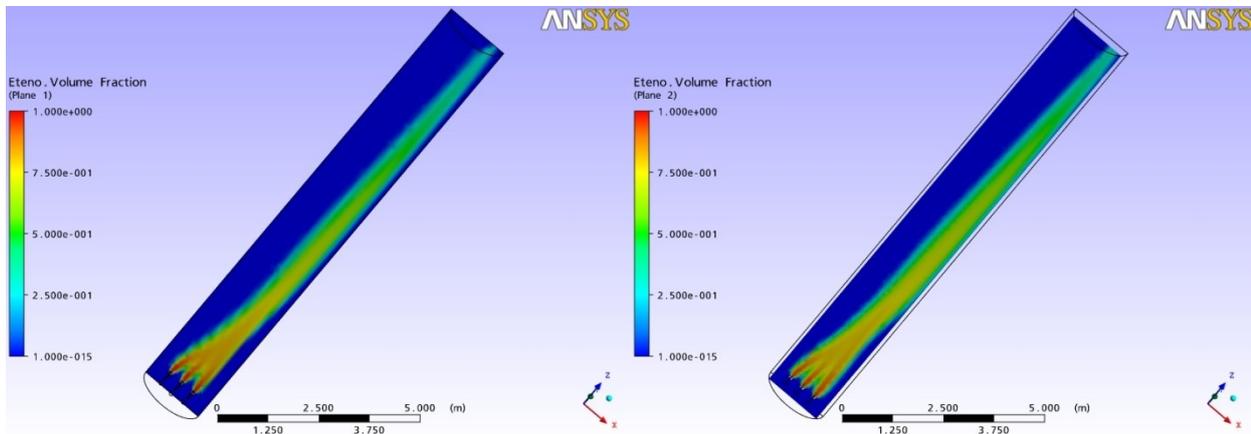


Figura 32. Perfil da Fração Volumétrica de Eteno posição 1 no plano XZ.

Figura 33. Perfil da Fração Volumétrica de Eteno posição 2 no plano XZ.

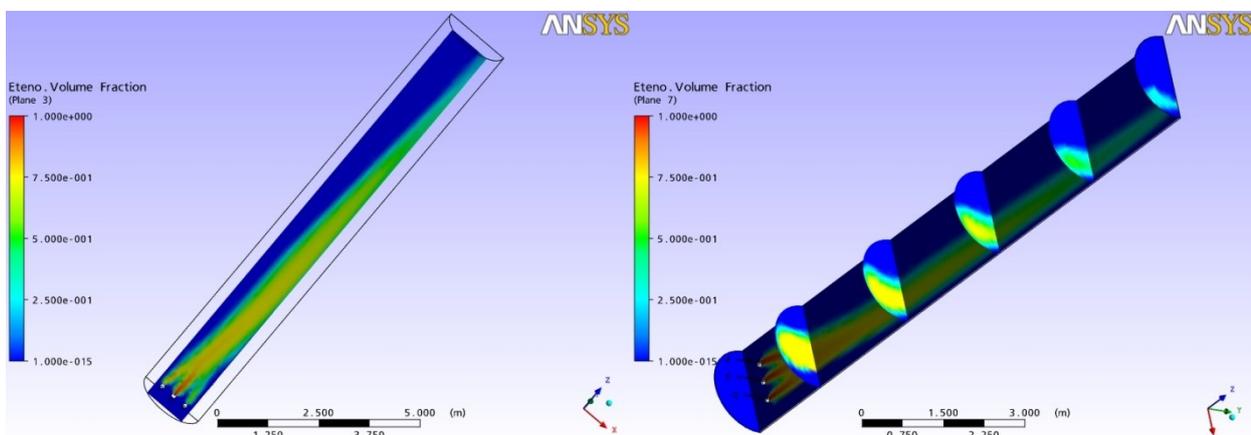


Figura 34. Perfil da Fração Volumétrica de Eteno posição 3 no plano XZ.

Figura 35. Perfil da Fração Volumétrica de Eteno em seis posições no plano XY.

O Perfil da Fração Volumétrica de Eteno deste experimento 7 é muito parecido com o obtido nos experimentos 5 e 2. O que os três experimentos tem em comum é o valor do número de furos dos espargidores, ou seja o numero de furos dos espargidores limita o efeito do diâmetro e da posição dos furos.

Efeito da alteração do número e da posição dos furos dos espargidores

As Figuras 36 a 38 mostram o resultado da fração volumétrica de eteno em três posições no plano XZ do experimento 8 do planejamento fatorial. A Figura 39 mostra o resultado da fração volumétrica de eteno em seis posições no plano XY do experimento 8 do planejamento fatorial.

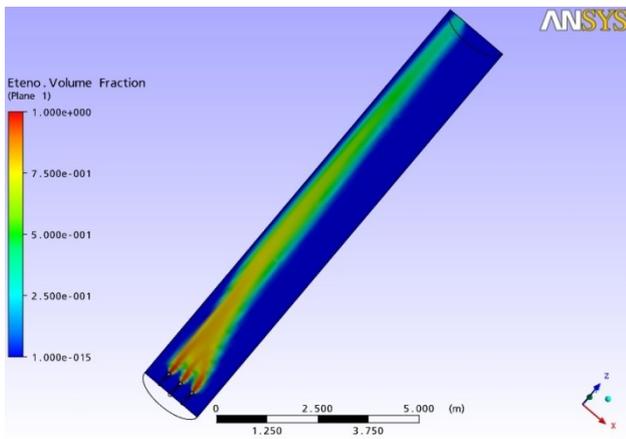


Figura 36. Perfil da Fração Volumétrica de Eteno posição 1 no plano XZ.

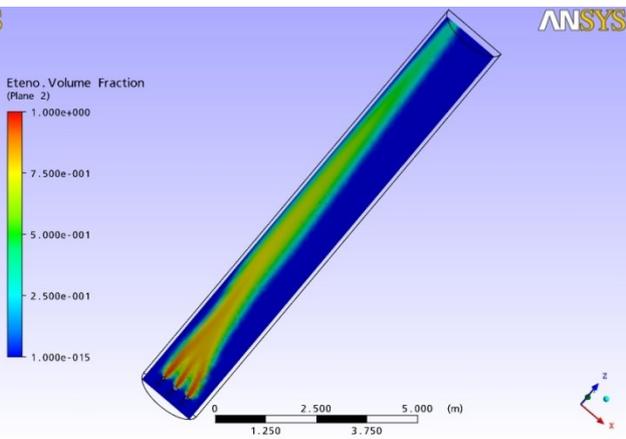


Figura 37. Perfil da Fração Volumétrica de Eteno posição 2 no plano XZ.

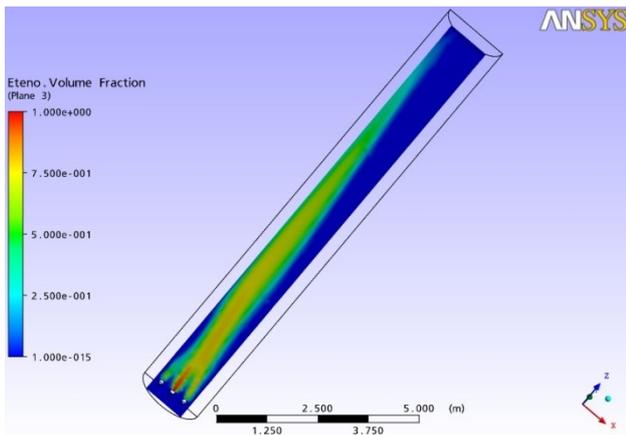


Figura 38. Perfil da Fração Volumétrica de Eteno posição 3 no plano XZ.

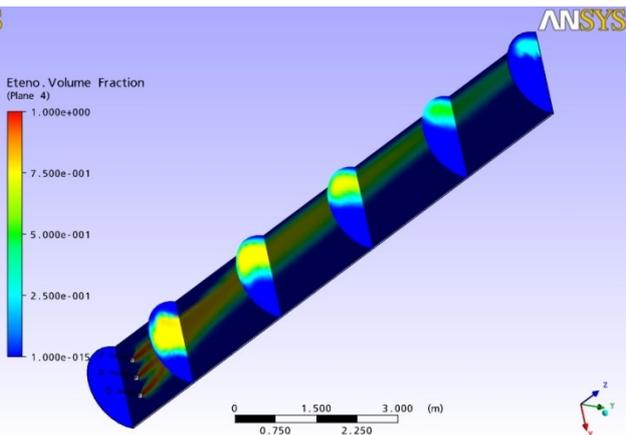


Figura 39. Perfil da Fração Volumétrica de Eteno em seis posições no plano XY.

O Perfil da Fração Volumétrica de Eteno deste experimento 8 é muito parecido com o obtido no experimento 6 e 4. O que os três experimentos tem em comum é o valor da posição de 24° em relação ao eixo central do espargidor, ou seja, este valor limita o efeito do número e do diâmetro dos furos.

CONCLUSÕES

Diante dos resultados obtidos nesta pesquisa, onde se analisou o efeito da geometria dos espargidores no perfil de fração volumétrica de Eteno concluiu-se que:

- O aumento do número de furos aumenta a fração volumétrica no topo do reator e limita o efeito da posição e do diâmetro dos furos dos espargidores no perfil da fração volumétrica de eteno ao longo do reator.
- O aumento do diâmetro aumenta a fração volumétrica de eteno no topo do reator embora diminua a velocidade superficial média do gás eteno.
- O aumento da posição em relação ao eixo central limita o efeito do número e do diâmetro dos furos dos espargidores no perfil da fração volumétrica de eteno.

Os principais fatores que afetam a fração volumétrica do gás e a transferência de massa em um reator de bolhas são: velocidade superficial do gás, dimensões da coluna, geometria do distribuidor, geometria do reator, condições de operação e propriedades da fase líquida. A fração volumétrica do gás e a transferência de massa são muito sensíveis a qualquer alteração destes fatores sendo muito difícil tentar correlacionar as variáveis no reator de bolhas.

O Experimento 1 foi o único que apresentou um bom resultado para a geometria dos distribuidores de eteno visto que não é observada perda de eteno no topo do reator.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pela bolsa de Iniciação Científica e a BRASKEM pelas informações e suporte técnico e financeiro.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Manual de Operação do Programa CFX 10.0

DECKWER, W.D., **Bubble Column Reactors**. Chichester: John Wiley & Sons Ltd., 1992, 532 p.

FORRET, A.; SCHWEITZER, J. M.; GAUTHIER, T.; KRISHNA, R.; SCHWEICHC, D. **Influence of scale on the hydrodynamics of bubble column reactors: an experimental study in columns of 0.1, 0.4 and 1m diameters**, Chemical Engineering Science v. 58, p. 719 – 724, 2003.

ALVES, J. J. N. **Modelagem Fenomenológica e Simulação Bidimensional da Fluidodinâmica de Reatores de Leito Fluidizado Circulante**, Tese de Doutorado, Faculdade de Engenharia Química/UNICAMP, 1998 a.

WILD, G.; PONCIN, S.; LI, H.; OLMOS, E. **Some Aspects of the Hydrodynamics of Bubble Columns**, International Journal Of Chemical Reactor Engineering, v.1 Review R7, 2003.

OREJAS, J. A., **Modelling and Simulation of a Bubble-column Reactor with External Loop: Application to Direct Chlorination of Ethylene**, Chemical Engineering Science, Elsevier, p.p. 5299-5309, 1999.

OREJAS, J. A., **Model Evaluation for an Industrial Process of Direct Chlorination of Ethylene in a Bubble-column Reactor with External Recirculation Loop**, Chemical Engineering Science, Elsevier, p.p. 513-522, 2001.