



Polímeros: Ciência e Tecnologia

ISSN: 0104-1428

abpol@abpol.org.br

Associação Brasileira de Polímeros

Brasil

dos S. Vianna, Ardson; Biscalia, Evaristo C.; Pinto, José Carlos
Flutuações estocásticas para a distribuição de tempos de residência em um reator tubular de
polimerização
Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 16, núm. 1, janeiro-março, 2006, pp. 19-25
Associação Brasileira de Polímeros
São Paulo, Brasil

Disponível em: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=47016107>

- ▶ Como citar este artigo
- ▶ Número completo
- ▶ Mais artigos
- ▶ Home da revista no Redalyc

redalyc.org

Sistema de Informação Científica

Rede de Revistas Científicas da América Latina, Caribe , Espanha e Portugal
Projeto acadêmico sem fins lucrativos desenvolvido no âmbito da iniciativa Acesso Aberto

Flutuações Estocásticas para a Distribuição de Tempos de Residência em um Reator Tubular de Polimerização

Ardson dos S. Vianna Jr.
Departamento de Engenharia Química, IME

Evaristo C. Biscaia Jr.
Programa de Engenharia Química, COPPE, UFRJ

José Carlos Pinto
Programa de Engenharia Química, COPPE, UFRJ

Resumo: A caracterização da fluidodinâmica de um reator tubular de polimerização foi realizada através da técnica de resposta a estímulo, sendo usada a perturbação com traçador. As curvas obtidas ($F(t)$) como respostas às perturbações tipo degrau com traçador indicam que pode ocorrer comportamento fluidodinâmico complexo com modos aleatórios, pois são observadas oscilações da resposta $F(t)$ em torno do valor 1, mesmo quando se mantêm as mesmas condições experimentais. Para explicar o comportamento oscilatório na segunda parte de $F(t)$ foi proposto um modelo estocástico. Três são os parâmetros que compõem o modelo: a espessura da camada estagnada junto ao reator; representada pela posição radial no reator em que se posiciona a camada (ϕ); o intervalo de tempo em que ocorrem mudanças aleatórias na velocidade: (Δt); e a velocidade máxima de escoamento que a camada lenta pode alcançar junto à parede: (v_{m2}). O modelo estocástico representa bem os dados experimentais obtidos, com conjuntos de parâmetros semelhantes nos vários experimentos, fatos que validam o modelo.

Palavras-chave: *Modelo estocástico, distribuição de tempo de residência, reator tubular, polimerização.*

Stochastic Fluctuations of Residence Time Distributions in a Tubular Polymerization Reactor

Abstract: The fluid dynamics of a tubular polymerization reactor is evaluated by tracer perturbation. The residence time distribution ($F(t)$) obtained experimentally seems to be governed by stochastic phenomena, since $F(t)$ oscillations that cannot be explained by experimental errors are observed around the value 1. In order to explain the oscillatory behavior of $F(t)$, a stochastic model was proposed. The model depends on three distinct parameters: the thickness of the stagnant layer placed near the reactor walls ($1-\phi$); the characteristic time interval of the random fluctuations, Δt ; and the maximum flow velocity of the stagnant layer, v_{m2} . It is shown that the stochastic model represents the experimental data quite well and that similar parameters can be used to describe the results observed in all experiments.

Keywords: *Stochastic model, residence time distribution, tubular reactor, polymerization.*

Introdução

A indústria de polímeros teve grande impulso após a segunda Guerra Mundial, em função da necessidade de substituir materiais naturais (borracha natural e lã) e matérias primas básicas (aço). O desenvolvimento da indústria de polímeros é devido em grande parte ao fato dos materiais poliméricos apresentarem ampla faixa de propriedades, o que torna possível uma ampla gama de aplicações. No entanto, essa versatilidade cria também a necessidade natural de controlar ou projetar um material com características bem específicas. Isto é particularmente importante porque, ao contrário das moléculas que possuem propriedades químicas e físicas bem definidas, a estrutura

molecular dos materiais poliméricos depende da forma como estes materiais são produzidos. A engenharia dos reatores de polimerização depende de inúmeros aspectos, como da cinética de polimerização (mechanismo de reação), das propriedades físicas de transporte (transferência de calor e massa, misturação), da configuração do reator e das condições de operação do reator. Dependendo desses fatores, são definidas a arquitetura macromolecular e as propriedades morfológicas do produto final^[1].

O reator tubular é um equipamento simples onde não se encontram partes móveis. A eficiência de troca térmica é maior que num tanque agitado, por conta da maior relação área/volume. Contudo, desenvolve-se um perfil de velocidades ao longo do reator. Se o processo de polimerização é

Autor para correspondência: José Carlos Pinto, Programa de Engenharia Química, COPPE, UFRJ, Cidade Universitária, CEP: 21945-970, Rio de Janeiro, RJ. E-mail: pinto@peq.coppe.ufrj

realizado em massa ou em solução, é possível observar o aumento pronunciado da viscosidade com o aumento da conversão. A viscosidade dificulta o escoamento do meio reacional, sendo este efeito mais crítico na região próxima da parede. Isto causa distorção pronunciada do perfil de velocidades e redução da troca térmica^[2]. O perfil de velocidades desenvolvido no reator de polimerização acentua as diferenças nos tempos de residência, resultando na produção de material polimérico bastante heterogêneo^[3,4].

A caracterização da fluidodinâmica de reatores pode ser feita através da técnica de perturbação com traçador^[5]. Esta técnica tem sido amplamente utilizada e tem possibilitado, inclusive, observar comportamentos estocásticos nas curvas de Distribuição de Tempos de Residência (DTR)^[6-11]. Neste trabalho, foram feitas perturbações tipo degrau com traçador em um reator tubular de polimerização (com razão entre comprimento (L) e diâmetro (D) igual a L/D=3000; e com número de Reynolds (Re) característico do escoamento igual a Re≈20) com o objetivo de analisar o comportamento fluidodinâmico desses sistemas de reação. As perturbações degraus são feitas variando-se abruptamente e permanentemente as concentrações do traçador na mistura de alimentação. As curvas de concentração de traçador na corrente de saída obtidas como respostas ao degrau - F(t) - apresentaram oscilações em torno do valor 1. Além disso, diferentes respostas às perturbações foram observadas em condições experimentais similares. Os resultados podem ser interpretados em termos de um perfil de velocidades que apresenta componentes aleatórios. A análise do erro experimental da curva F(t) parece confirmar esse comportamento aleatório. Isso indica que a interpretação das respostas dinâmicas de reatores tubulares pode ser bastante influenciada por modos aleatórios de oscilação, o que torna a análise dinâmica desses sistemas ainda mais complexa.

Fundamentos teóricos

O PFR (*plug flow reactor*) e o reator batelada são os modelos de reatores ideais em que se admite que todas as moléculas permanecem o mesmo tempo dentro do reator. Nos modelos para reatores reais, cada molécula permanece um tempo característico distinto dentro do reator, resultando numa Distribuição de Tempos de Residência (DTR).

A DTR pode ser obtida experimentalmente através de uma perturbação que é inserida na corrente de entrada do sistema por meio de um traçador. A curva de resposta da concentração de traçador- C(t) - obtida na saída para uma perturbação pulso na corrente de alimentação é exatamente a curva de DTR. Como à princípio não existe restrição quanto à concentração do pulso, a DTR é representada como a distribuição C(t) normalizada para área 1. No entanto, a perturbação da alimentação do meio pode ser feita de diversas outras formas, sendo as mais comuns o pulso, o degrau e as perturbações oscilatórias. A função F(t), obtida como resposta a uma perturbação degrau de concentração de alimentação do traçador, pode ser definida de acordo com a normalização apresentada na Equação 1^[5]:

$$F(t) = \frac{C_{saída}(t) - C_{\infty}}{C_0 - C_{\infty}} \quad (1)$$

onde C₀ é a concentração do traçador na corrente de alimentação, C_∞ é a concentração de traçador na corrente de saída quando o sistema estabiliza na nova condição de alimentação e F(t) é fração de moléculas que deixa o sistema com tempo de residência menor ou igual a t.

Como se tem uma distribuição de tempos de residência, é possível definir os momentos da distribuição como na Equação (2):

$$\mu_n = n \int_0^{\infty} t^{n-1} (1 - F(t)) dt \quad (2)$$

O primeiro momento da DTR é o próprio tempo de residência médio (Equação 3)^[12]:

$$\bar{t} = \int_0^{\infty} (1 - F(t)) dt \quad (3)$$

Também é interessante calcular o momento com relação à média (Equação 4):

$$\mu'_n = \int_0^{\infty} (t - \bar{t})^n \frac{dF(t)}{dt} dt \quad (4)$$

O segundo momento com relação à média é a variância da distribuição, definida como na Equação (5):

$$\sigma_t^2 = \mu'_2 = \int_0^{\infty} (t - \bar{t})^2 \frac{dF(t)}{dt} dt = \mu_2 - \bar{t}^2 \quad (5)$$

Os dados experimentais e as simulações aqui apresentados serão analisados nas formas propostas pelas Equações (1-5).

Experimental

Apresentam-se a seguir os materiais utilizados e a sistemática da experimentação^[12]. Descrevem-se os reagentes, a unidade experimental e as condições de operação. O material e os equipamentos foram usados para realizar a síntese de poliestireno em solução de tolueno, iniciado com peróxido de benzoíla.

Reagentes

Os reagentes usados foram os seguintes: monômero estireno proveniente da Nitriflex (pureza de 99,5%, contendo cerca de 20 ppm de p-terc-butil-catecol como estabilizante); tolueno proveniente da Vetec (grau P.A.); iniciador peróxido de benzoíla fornecido pela Reagen (pureza de 99,9%); nitrogênio proveniente da AGA (pureza 99%); cicloexano proveniente da VETEC (grau P.A.); benzeno proveniente da VETEC (grau P.A.). Todos os reagentes foram usados como recebidos, sem qualquer purificação adicional, o que está compatível com a prática industrial.

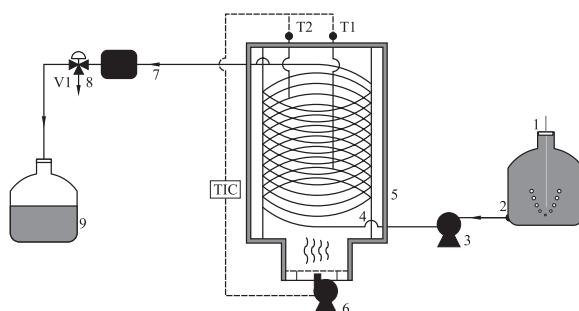


Figura 1. Unidade experimental. (1) Borbulhador de nitrogênio; (2) Reservatório de alimentação; (3) Bomba de alimentação; (4) Reator tubular; (5) Invólucro isolante; (6) Sistema de aquecimento (triac, resistência elétrica e soprador); (7) Densímetro digital Anton Paar; (8) Linha de amostragem; (9) Reservatório de descarte; (T1, T2) Termopares; (V1) Válvula abre-fecha de três vias.

Condições de reação

As corridas de polimerização foram feitas a duas temperaturas distintas, 70 e 85 °C. A corrente de alimentação do reator era composta de 40% em volume do monômero estireno, 60% em volume do solvente tolueno e 1% em massa do iniciador peróxido de benzoila. A vazão de alimentação utilizada foi de 2,0 mL/min.

Equipamento

A unidade de polimerização (Figura 1) é composta por uma seção de alimentação, uma seção de reação, um sistema de aquecimento e equipamentos para realização de análises em linha. A seção de alimentação é constituída por um tanque de alimentação (4,0 L de capacidade) e uma bomba peristáltica. A mistura reacional - contendo estireno, tolueno e peróxido de benzoila em concentrações específicas e mantida sob atmosfera inerte de N₂ - é bombeada para o reator com auxílio de uma bomba Masterflex modelo 7550-62. A vazão é monitorada e controlada por computador.

O sistema de aquecimento é composto por um soprador, uma resistência, um Variac e dois termopares. Os termopares são usados para registrar a temperatura da superfície externa do reator e permitir o controle de temperatura através do Variac que alimenta a resistência elétrica.

O reator é de aço inox, tendo 12 m de comprimento, 1/4 de polegada (0,632 mm) de diâmetro externo e 0,4 mm de diâmetro interno. O reator é isolado termicamente por um invólucro de alumínio corrugado recoberto por lã de vidro e amianto. O isolamento permite o controle apropriado da temperatura do reator em tempo real. A análise em linha da densidade é feita por um densímetro mPDS-2000 da Paar. O densímetro está alinhado com a saída do reator, fornecendo uma medida de densidade do material efluente do reator. A conversão pode ser estimada por uma correlação empírica^[4], que também considera a influência da temperatura na medida, na forma da Equações (6) e (7):

$$\rho_{26} = 0,87733 + 0,058 X \quad (6)$$

$$\frac{1}{\rho_{26}} = \frac{1}{\rho} - 0,00127(T - 26) \quad (7)$$

onde ρ é a massa específica (g/cm^3) medida pelo densímetro na temperatura T ($^\circ\text{C}$), X é a conversão de monômero e ρ_{26} é a massa específica padrão (g/cm^3) na temperatura de calibração do instrumento (26 $^\circ\text{C}$).

Perturbação com Traçador

A caracterização da DTR do reator é feita por experiência com traçador, através de perturbação do tipo degrau. Primeiramente, a reação é estabelecida para as condições desejadas. Depois de caracterizado o estado estacionário (estabilização da densidade da corrente efluente), perturba-se o sistema com a introdução de um degrau na composição de traçador de alimentação, que consiste em adicionar um volume de traçador equivalente a 10% do volume reacional restante no tanque de alimentação. O procedimento em todos os experimentos foi o mesmo.

Para determinar a concentração de cicloexano ou benzeno na corrente de saída eram seguidos os mesmos passos do experimento padrão. Adicionava-se à amostra do material efluente uma quantidade conhecida (60,0 mL) de etanol. Admitia-se que todo o benzeno ou cicloexano eram extraídos da massa polimérica pelo solvente. A monitoração da concentração do cicloexano ou benzeno na corrente de saída era então feita fora de linha, em cromatógrafo gasoso Autosystem, com coluna capilar de sílica fundida Carbowax 20 M com 50 m de comprimento e diâmetro interno de 0,25 mm. O gás de arraste usado nas análises cromatográficas era o hélio. A temperatura do cromatógrafo era mantida em 50 $^\circ\text{C}$ por 4 minutos, sendo depois imposta uma taxa de aquecimento de 6 $^\circ\text{C}/\text{min}$ até que se alcançassem 140 $^\circ\text{C}$. O detector usado era o de ionização de chama.

Meio Inerte

Foram também realizados estudos de traçador em meio inerte, na ausência de reação. O meio inerte utilizado neste trabalho foi a própria corrente efluente do reator obtida a partir de experimentos com reação, tendo-se o cuidado de adicionar algum inibidor (cerca de 100 ppm de hidroquinona) para prevenir a polimerização. Nos experimentos realizados em meio inerte era também necessário de um período de estabilização do sistema, para garantir a estabilização da temperatura e da vazão de operação.

Resultados

As curvas F(t) obtidas como resposta às perturbações degraus são representadas na forma normalizada, apresentando, assim, valores entre 0 ($C=0$) e 1 ($C=C_\infty$). Nas curvas experimentais obtidas e analisadas aqui, os valores de F(t) não tenderam a um valor fixo após tempos suficientemente longos de operação, fato que indica a possível existência de fenômeno estocástico. Por isso, foi admitido aqui que a concentração C_∞ usada para fins de normalização era a maior concentração encontrada ao longo do experimento, de forma que os valores F(t) não fossem nunca superiores a 1. As respostas obtidas para os experimentos realizados com

perturbação degrau na concentração de alimentação estão mostradas nas Figuras 2, 3, 4 e 5.

Os dados experimentais obtidos mostram que as medidas de concentração do traçador no reator, quando é utilizado apenas solvente, são estáveis e reprodutíveis – curva BV70 na Figura 3 e curva BV85 na Figura 4. No entanto, na presença de material polimérico, as curvas F(t) apresentam com-

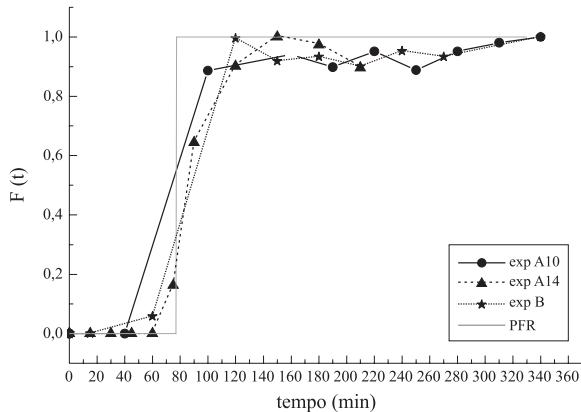


Figura 2. Respostas ao degrau de traçador cicloexano a 70 °C: em reação (expA10 e A14), em inerte (exp B), modelo PFR.

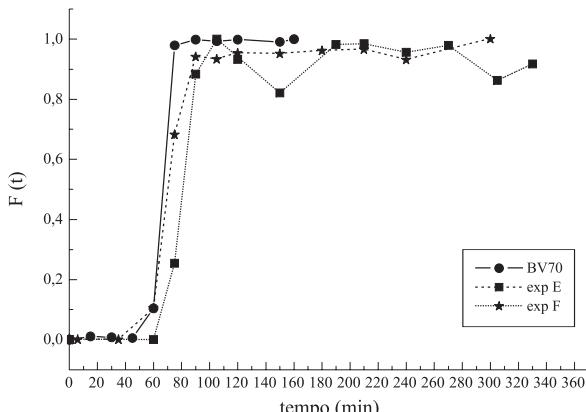


Figura 3. Respostas ao degrau de traçador benzeno a 70 °C: em solvente (BV70), em reação (exp E), em inerte (exp F).

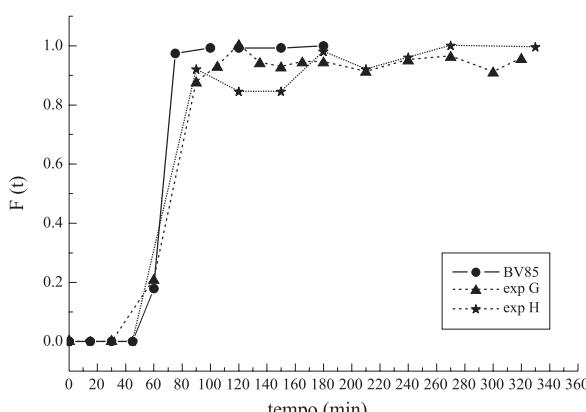


Figura 4 - Respostas ao degrau de traçador benzeno a 85 °C: em solvente (BV85), em reação (exp G), em inerte (exp H).

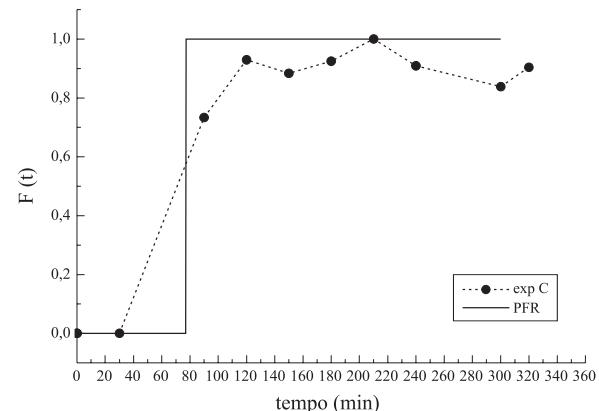


Figura 5. Respostas ao degrau de traçador a 85 °C: cicloexano com reação (exp C), modelo PFR.

portamento oscilatório bastante complicado. Primeiramente, há um crescimento aparentemente mais lento da concentração do traçador, indicando a existência de modos de mistura mais intensos. Esses modos de mistura podem indicar, por exemplo, a existência de perfis deformados de velocidades, como reportado por Vega et al^[4]. Mas a característica mais marcante dessas curvas é o aparente comportamento oscilatório das concentrações de traçador. Essas flutuações não podem ser creditadas a erros experimentais de análise, já que as medidas de concentração em solvente são estáveis e as medidas de concentração de amostras coletadas no mesmo momento são muito semelhantes. Portanto, as oscilações refletem de fato um comportamento fluidodinâmico mais complexo do sistema experimental.

Discussão

Análise dos resultados

As oscilações nas curvas F(t) podem ser resultado de 1) erros experimentais; 2) erros no processo de análise da concentração de traçador; 3) comportamento fluidodinâmico do meio polimérico. O erro experimental obtido a partir de réplicas (quatro amostras) de medidas de concentração tomadas num mesmo instante de reação e estimado como quatro vezes o desvio padrão é igual a 0,03. O erro experimental para a medida de F(t) foi estimado a partir da transformação^[13]:

$$\sigma_F^2 = \frac{\sigma_C^2}{(C_\infty - C_0)^2} \quad (8)$$

O erro experimental estimado para a curva F(t), com 95% de confiança, é apresentado como erros intervalares para os experimentos A10, A14, B e E, respectivamente, na Figura 6. A Figura 6 mostra o comportamento oscilatório das concentrações de traçador. Estas flutuações não podem ser creditadas aos erros experimentais de análise, já que as oscilações possuem amplitudes que superaram bastante o erro experimental. O erro também não foi resultado do processo de quantificação do traçador, porque isto também seria obser-

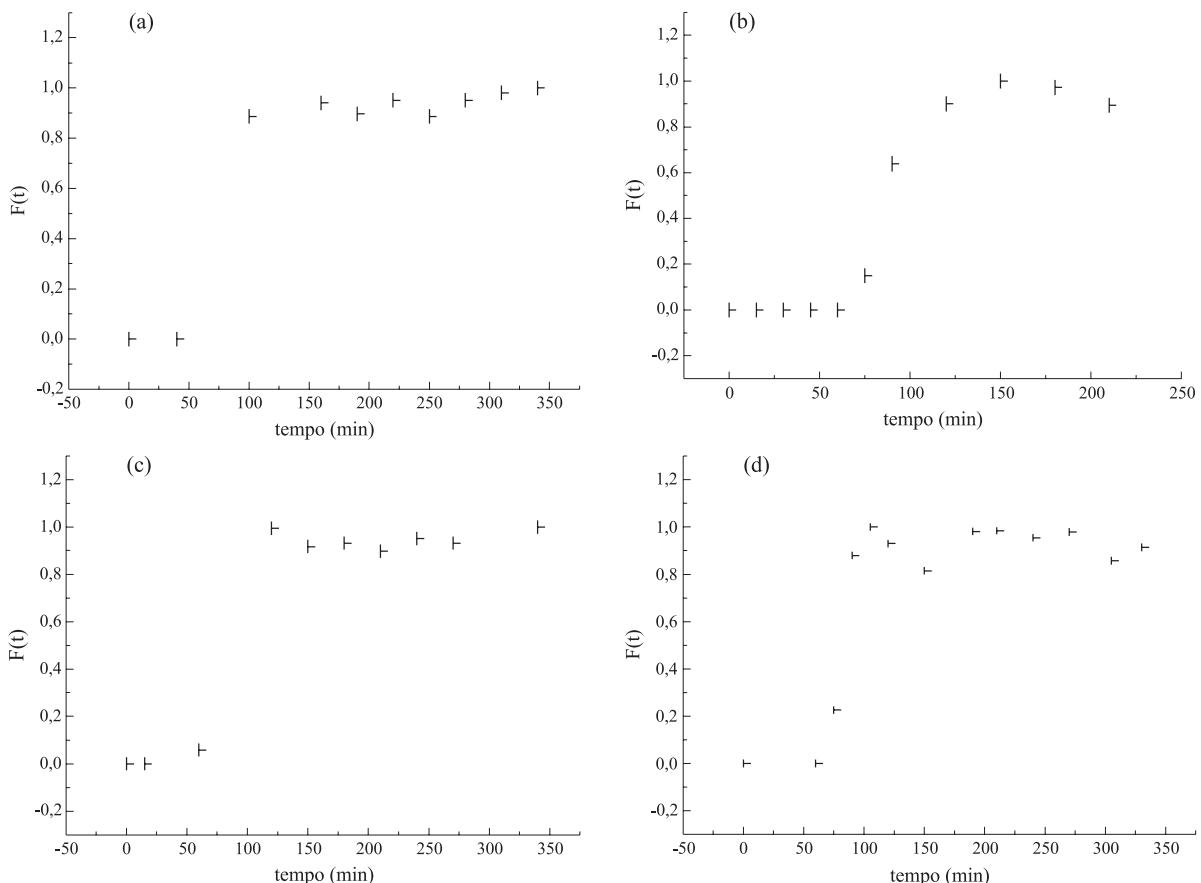


Figura 6. Erros intervalares para experimentos a 70 °C: (a) A10 - traçador cicloexano com reação; (b) A14 - traçador cicloexano com reação; (c) B - traçador cicloexano em inerte; (d) E - traçador benzeno em reação.

vado no experimento onde só estavam presentes o traçador e o solvente da reação de polimerização (branco). Como já relatado não houve oscilação nesses experimentos (Figura 3, BV70). Portanto, as curvas $F(t)$ refletem um comportamento fluidodinâmico complexo. A aparente inexistência de um padrão regular de oscilação nos vários experimentos sugere a existência de um fenômeno estocástico. O experimento A14 (Figura 6 (b)) não foi realizado em tempo suficientemente longo para que se observe o fenômeno aleatório, mas é clara a função de $F(t)$. Nos demais experimentos, realizados por tempos mais longos, não foi possível observar um padrão de comportamento.

Modelo estocástico

Uma proposta simples^[12] para explicar essas flutuações observadas na curva $F(t)$ é admitir a existência de regiões distintas de escoamento, como em dois tubos concêntricos. Admite-se que a camada externa próxima da parede e que flui a baixas velocidades tem porções de massa eventualmente arrastadas pela parte central, que flui a velocidades maiores^[12]. A camada externa constitui assim uma camada quase estagnada, que escoa a baixas velocidades, e é periodicamente (e de forma aleatória) arrastada pelas tensões induzidas pela camada central. Os três parâmetros do modelo surgem natu-

ralmente da sua implementação. Considerando que não há contração de volume:

$$A_1 v_{m1} + A_2 v_{m2} = A_T v_m \quad (9)$$

onde A_i são as áreas transversais de escoamento dos tubos concêntricos hipotéticos, sendo o índice 1 referente ao tubo interno e o índice 2 referente à camada próxima da parede. V_i são as velocidades médias do meio reacional nestes tubos. Rearranjando:

$$v_m = \frac{A_1}{A_T} \cdot v_{m1} + \frac{A_2}{A_T} \cdot v_{m2} = \varphi_1 v_{m1} + \varphi_2 v_{m2} \quad (10)$$

Portanto, $\varphi = \varphi_1$ é a fração da área do tubo referente à camada que flui mais rapidamente, parâmetro que caracteriza o comportamento fluidodinâmico. A velocidade do escoamento na camada externa (lenta) não excede o valor da velocidade média v_m . Logo, calcula-se a velocidade junto à parede como sendo uma fração da velocidade média. Essa fração é um número aleatório entre 0 e 1, gerado por um algoritmo padrão^[15]. Este é o segundo parâmetro do modelo, que é a velocidade máxima de escoamento que a camada lenta pode alcançar junto à parede: (v_{m2}). Assim, se r é o número aleatório gerado,

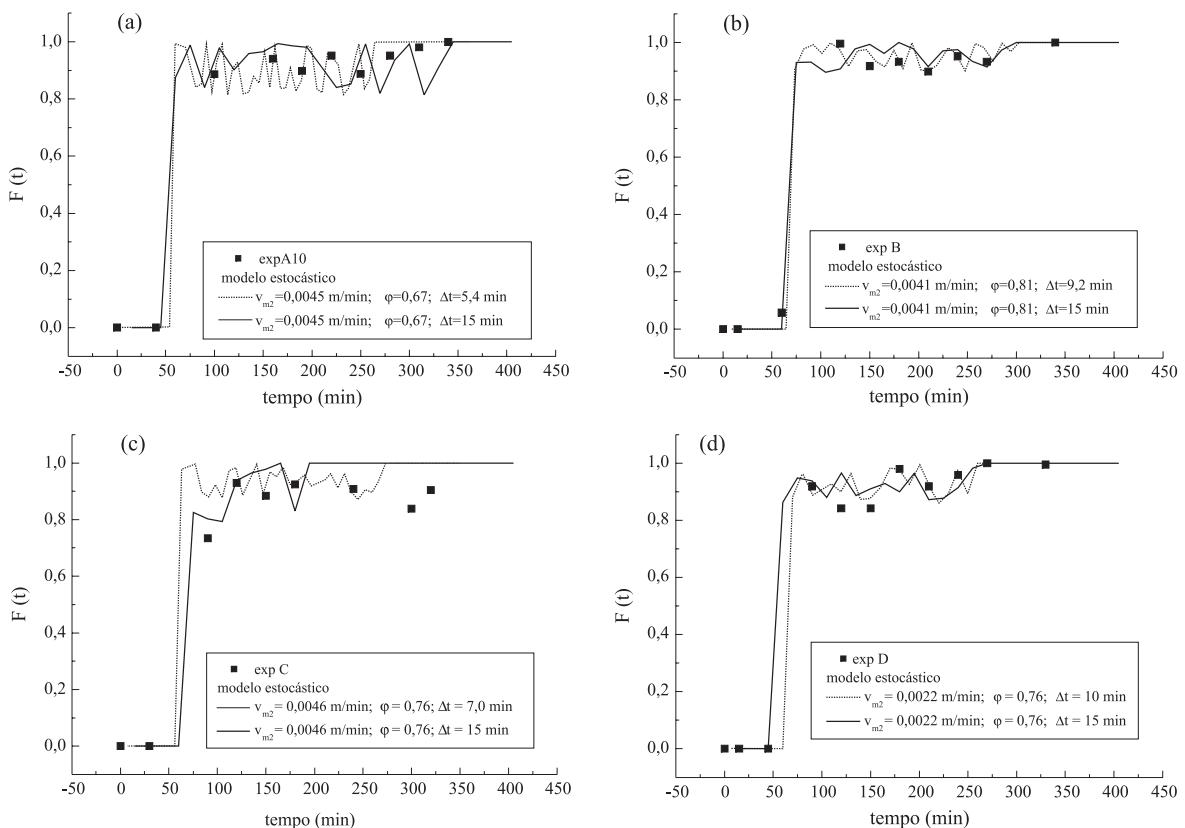


Figura 7. Desempenho do modelo estocástico para os experimentos com traçador cicloexano: (a) A10 - em reação a 70 °C; (b) B - em inerte a 70 °C; (c) C - em reação a 85 °C; (d) D - em inerte a 85 °C.

$$v_{m1} = \frac{v_m - (1-\varphi)r v_{m2}}{\varphi} \quad (11)$$

O último parâmetro é a freqüência característica com que ocorrem mudanças aleatórias na velocidade do escoamento, representada na forma do intervalo característico de flutuação: (Δt).

Observa-se facilmente que cada característica da curva simulada $F(t)$ está associada a um parâmetro específico do modelo. As amplitudes das oscilações estão relacionadas primariamente com o parâmetro φ ; quanto maior φ , maiores são as oscilações. Esse resultado é facilmente compreendido em função do aumento do volume da camada estagnada, à medida que φ diminui. O tempo característico em que se observam oscilações está relacionado com a velocidade máxima de escoamento admitida para a camada estagnada junto à parede; quanto menor v_{m2} , maior o tempo total da oscilação. Esse resultado é facilmente compreendido, já que as menores velocidades de escoamento da camada estagnada necessariamente prolongam a dinâmica característica das perturbações. A freqüência da oscilação está obviamente relacionada com Δt .

As oscilações de $F(t)$ estão claramente limitadas a uma faixa relativamente próxima do valor 1, independentemente da condição analisada. A faixa de flutuações é bastante reproduzível de experimento para experimento, como mostram as Figuras 2, 3, 4 e 5. O tipo de traçador utilizado não parece influenciar a análise dos dados experimentais, como mostram essas quatro figu-

ras. É interessante ressaltar que nenhum modelo regular de fluxo laminar é capaz de explicar o comportamento observado para as curvas $F(t)$. Qualquer modelo de fluxo que admita variação contínua e decrescente de campo de velocidades do centro para a parede do tubo resulta em um perfil regular e crescente de $F(t)$. Portanto, as distribuições de tempo de residência $F(t)$ parecem ser regidas por fenômenos estocásticos.

A Tabela 1 apresenta parâmetros estimados para os vários experimentos, admitindo como válido o modelo estocástico. A Figura 7 ilustra graficamente a qualidade do ajuste. Vê-se que o modelo é capaz de justificar bem o comportamento quantitativo do sistema e que os parâmetros obtidos apresentam uma boa consistência. Isso parece indicar que o tratamento fluidodinâmico desses reatores pode apresentar de fato modos aleatórios, o que complica sobremaneira a interpretação de respostas dinâmicas desses sistemas a perturbações das condições de operação.

A avaliação dos parâmetros do modelo aleatório aqui proposto pode ajudar na compreensão do comportamento do sistema. A velocidade v_{m2} da camada junto à parede do reator é duas ordens de grandeza menor que a velocidade média total (ver Tabela 1). Portanto, esta camada pode ser considerada como estagnada a todo instante, fato que coaduna com trabalhos anteriores^[2,3].

O parâmetro φ indica que percentual da posição radial é ocupado pela camada central; ou seja, a camada estagnada

Tabela 1. Parâmetros para o modelo aleatório

Experimento	$v_{m2} \cdot 10^2 / v_m$	ϕ	Δt (min)
A10	2,85	0,67	5,4
B	2,57	0,81	9,2
C	4,26	0,76	7
D	1,39	0,76	10
E	3,34	0,75	15
F	1,69	0,93	4
G	3,43	0,84	14

ocupa $1 - \phi$. Os valores de ϕ aqui obtidos estão na faixa de 0,67 a 0,93, logo 0,13 e 0,07 do raio do reator estão estagnados. Como o reator é cilíndrico, o volume reacional estagnado fica na faixa de $(1-0,67)^2 = 0,5511$ e $(1-0,93)^2 = 0,1351$; ou seja, o volume morto ocupado pela camada estagnada varia de 13 a 55 % nas condições experimentais analisadas. Isso é bastante significativo e parece justificar o emprego de elementos de mistura no sistema. Nos gráficos $F(t)$, Figura 7, ϕ parece estar relacionado com a amplitude das oscilações, sendo que quanto maior a camada estagnada (menor valor de ϕ) maior é a amplitude das oscilações em $F(t)$. Esse resultado parece estar perfeitamente de acordo com a interpretação proposta para as oscilações de $F(t)$, dado que maiores oscilações são esperadas quando ocorre o aumento da camada estagnada.

O intervalo de tempo em que ocorrem dois descolamentos de camadas sucessivos é dado por Δt , que para o reator aqui tratado fica na faixa de 4 a 15 minutos. Contudo este tempo também define a inclinação do degrau da curva $F(t)$, sendo maior a inclinação quanto menor é o intervalo Δt .

Conclusões

A caracterização da fluidodinâmica de um reator tubular de polimerização foi realizada através da técnica de resposta a estímulo, sendo usada perturbação com traçador. As curvas obtidas ($F(t)$) como respostas às perturbações tipo degrau com traçador indicam que pode ocorrer comportamento fluidodinâmico complexo com modos aleatórios, pois são observadas oscilações da resposta $F(t)$ em torno do valor 1, mesmo quando se mantêm as mesmas condições experimentais.

Uma análise de erro conduzida para todos as curvas $F(t)$ mostra que as oscilações observadas experimentalmente excedem o intervalo de erro experimental com 95% de confiança. Além disso, não foram observadas flutuações para os experimentos de perturbação realizados só com traçador e solvente (branco). Portanto, tudo indica que estas oscilações são características do meio reacional nos reatores tubulares estudados aqui e não podem ser creditadas a erros experimentais de qualquer natureza.

Para explicar o comportamento oscilatório na segunda parte de $F(t)$ foi proposto um modelo estocástico. Três são os parâmetros que compõem o modelo: a espessura da camada estagnada junto ao reator: representada pela posição radial

no reator em que se posiciona a camada (ϕ); o intervalo de tempo em que ocorrem mudanças aleatórias na velocidade: (Δt); e a velocidade máxima que a camada lenta pode alcançar junto à parede: (v_{m2}). Mostrou-se que o modelo estocástico representa os dados obtidos bastante bem, com conjuntos de parâmetros semelhantes nos vários experimentos. Portanto, tudo parece indicar que a fluidodinâmica desses reatores é de fato controlada por fatores estocásticos.

Referências Bibliográficas

1. Kiparissides, Chem. Eng. Sci., 51, p.1637, (1996).
2. Lynn, S. - AIChE J., 23, no. 3, p.387 (1977).
3. Lynn, S.; Huff, J. E. - AIChE J., 17, p.475 (1971).
4. Vega, M. P.; Lima, E. L. & Pinto, J. C. - Computers Chem. Eng. , 21, p. S1049, (1997).
5. Danckwerts, P. V. - Chem. Eng. Sci., 2, p.1, (1953).
6. Nauman, E. B. - Chem. Eng. Sci., 36, p.957, (1981).
7. Tambe, S. S.; Ravikumar, V.; Kulkarni, B. D. & Doraiswamy, L. K - Chem. Eng. Sci., 40, p.1951, (1985).
8. Call, M.L.; Kadlec, R. H - Chem. Eng. Sci, 44, p.1377, (1991).
9. Fan, L.T.; Chen, B. C. & Chou, S. T. - Chem. Eng. Sci., 50, p.211, (1995).
10. Szépvölgyi, J.; Diaz, E. & Gynis, J. - Chem. Eng. Sci., 38, p.1, (1999).
11. Harris, A.T.; Thorpe, R. B. & Davidson, J. F. - Chem. Eng. Sci., 57, p.4789, (2002).
12. Vianna Jr, A. S. – “Reatores Tubulares para Polimerização: caracterização da fluidodinâmica, modelagem e simulação”, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, (2003).
13. Gibilaro, L. G. - Chem. Eng. Sci., Vol. 34, p. 697-702, (1979).
14. Box, G. E.; Hunter, W. G. & Hunter, J. S. – “Statistics for Experimenters”, Wiley, New York, (1978).
15. Park, M. & Miller, M. - CACM, 31, p.10, (1988).

Notação

D – diâmetro do reator (m)

DTR – distribuição de tempos de residência

L – comprimento do reator (m)

PFR – plug flow reactor – reator com fluxo empistonado

Re – número de Reynolds ($= \frac{\rho \cdot v \cdot D}{\mu}$)

v- velocidade (m/s)

Letras gregas

μ - viscosidade (cP)

ρ - massa específica (kg/m³)

Enviado: 18/08/04

Reenviado: 10/10/05

Aprovado: 31/10/05