

12º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Influência do perfil de temperatura em um reator autoclave para produção de polietileno de baixa densidade (PEBD)

AUTORES:

Arthur Lobato Silva Carvalho
Dirceu Noriler

INSTITUIÇÃO:

Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)

INFLUÊNCIA DO PERFIL DE TEMPERATURA EM UM REATOR AUTOCLAVE PARA PRODUÇÃO DE POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE (PEBD)

Resumo

O mercado de produtos refinados tradicionais, especialmente combustíveis de transporte, está em declínio devido à substituição por biocombustíveis e opções de baixo carbono. Como resposta à redução na atividade de refino, as refinadoras estão se voltando cada vez mais para a integração petroquímica. Dentro desse contexto, o polietileno se destaca como um material petroquímico importante, sendo o polímero com maior produção global, superando 84 milhões de toneladas anualmente. O polietileno é produzido industrialmente a partir do etileno em altas pressões (400 a 3400 bar), utilizando radicais livres como iniciadores e sem a necessidade de catalisadores. Este estudo analisa o impacto do perfil de temperatura no volume de um reator autoclave na produção de polietileno de baixa densidade (PEBD) por meio de fluidodinâmica computacional e acoplamento de equação de balanço populacional com o método dos momentos. As equações de continuidade e movimento foram resolvidas em 3 dimensões, utilizando uma malha de cerca de 1,8 milhões de elementos. A turbulência foi modelada com o método RANS e o modelo $k-\epsilon$, e a rotação dos impelidores foi tratada pelo MRF, considerando zonas fluidas rotativas ao redor dos impelidores. A geometria do reator, um cilindro com entrada superior para etileno e ativador (DTBP) e saída inferior, inclui 4 impelidores para macromistura. Simulações foram realizadas no software ANSYS Fluent, e a equação de balanço populacional foi acoplada via UDF (User-Defined Function). Foram analisados três perfis de temperatura: o perfil 1 com temperaturas entre 460K e 540K, o perfil 2 com temperaturas entre 380K e 460K, e o perfil 3 com temperaturas entre 540K e 620K. Os resultados mostraram que os perfis 1 e 3 apresentaram maior eficiência de conversão, com frações mássicas de produto na saída do reator variando entre 10-11%, enquanto o perfil 2 resultou em uma fração de cerca de 0,5%. A análise dos contornos de concentração de monômero indicou deficiências no processo em temperaturas mais baixas, relacionadas à decomposição do iniciador e iniciação de cadeia. Em contraste, as distribuições de massas molares mostraram que, com temperaturas mais baixas, a distribuição se desloca para a direita, indicando cadeias mais longas no produto.

Palavras-chave: Fluidodinâmica Computacional, Polietileno, Balanço Populacional.

Abstract

The market for traditional refined products, especially transportation fuels, is in decline due to replacement by biofuels and low-carbon options. In response to the reduction in refining activity, refiners are increasingly turning to petrochemical integration. Within this context, polyethylene stands out as an important petrochemical material, being the polymer with the largest global production, exceeding 84 million tons annually. Polyethylene is produced industrially from ethylene at high pressures (400 to 3400 bar), using free radicals as initiators and without the need for catalysts. This study analyzes the impact of the temperature profile on the volume of an autoclave reactor in the production of low-density polyethylene (LDPE) through computational fluid dynamics and coupling the population balance equation with the method of moments. The continuity and motion equations were solved in 3 dimensions, using a mesh of around 1.8 million elements. Turbulence was modeled with the RANS method and the $k-\epsilon$ model, and impeller rotation was treated by MRF, considering rotating fluid

zones around the impellers. The reactor geometry, a cylinder with a top inlet for ethylene and activator (DTBP) and a bottom outlet, includes 4 impellers for macromixing. Simulations were carried out in the ANSYS Fluent software, and the population balance equation was coupled via UDF (User-Defined Function). Three temperature profiles were analyzed: profile 1 with temperatures between 460K and 540K, profile 2 with temperatures between 380K and 460K, and profile 3 with temperatures between 540K and 620K. The results showed that profiles 1 and 3 presented higher conversion efficiency, with product mass fractions at the reactor exit varying between 10-11%, while profile 2 resulted in a fraction of around 0.5%. Analysis of monomer concentration contours indicated deficiencies in the process at lower temperatures, related to initiator decomposition and chain initiation. In contrast, molar mass distributions showed that at lower temperatures the distribution shifts to the right, indicating longer chains in the product.

Keywords: Computational Fluid Dynamics, Polyethylene, Population Balance.

Introdução

O Polietileno (PE) é o polímero mais produzido do mundo com mais de 84 milhões de toneladas por ano, fazendo parte da composição de embalagens de alimentos, brinquedos de crianças, sacolas de lixo, tanques de armazenamento, entre outros. A estrutura molecular do polietileno consiste na repetição de um único monômero (etileno) ao longo da cadeia (DOBBIN, 2017).

Uma forma de avaliar a qualidade do polietileno produzido é por meio da distribuição de massas molares, ou Molecular Weight Distribution (MWD), em que, a partir de diferentes tipos de médias de massas molares calculadas, obtém-se uma curva de distribuição que permite prever o comportamento e a utilização prática do polímero (CANEVAROLO, 2020).

As médias de massas molares são matematicamente correlacionáveis com o balanço populacional das cadeias, aplicáveis em sistemas de polimerização com o intuito de simular esse comportamento sem a utilização de metodologias experimentais. Em termos gerais, um balanço populacional é classificado como a análise da densidade de uma variável extensiva de uma população de partículas, sendo assim aplicável em qualquer processo que contenha fase dispersa (análise em meso-escala), porém, essa metodologia também pode ser utilizada em escala molecular considerando o comprimento das cadeias poliméricas como coordenadas internas a serem avaliadas. Diante disso, a fluidodinâmica computacional (CFD) pode ser adicionada ao estudo da polimerização pelo acoplamento das equações de balanço de massa, momento e energia à equação de balanço populacional, sendo assim possível uma análise multi-escala do processo de produção correlacionando efeitos da fluidodinâmica dentro do reator com o mecanismo de reação de polimerização (RAMKRISHNA, 2000; SHIN et al., 2022).

A principal forma de se resolver a equação de balanço populacional é fazendo o uso do método dos momentos, que se baseia no conceito de momento estatístico de uma distribuição, exposto na Equação 1.

$$\mu_i = \int_{-\infty}^{+\infty} x^i f(x) \quad (1)$$

Em que i é a ordem do momento, x o tamanho da cadeia (em número de meros) e f a função densidade numérica da população.

Neste trabalho, o mecanismo de síntese de polietileno em altas pressões estudado por Ghiass e Hutchinson (2003) é aplicado para descrever a dinâmica populacional baseando-se na cinética de radicais livres. A Tabela 1 apresenta as reações que fazem parte do processo, em que I_2 é o iniciador (DTBP), A o iniciador ativado, M o monômero (etileno), R o polímero vivo (cadeias com centro ativo) e D os polímeros mortos (polietileno).

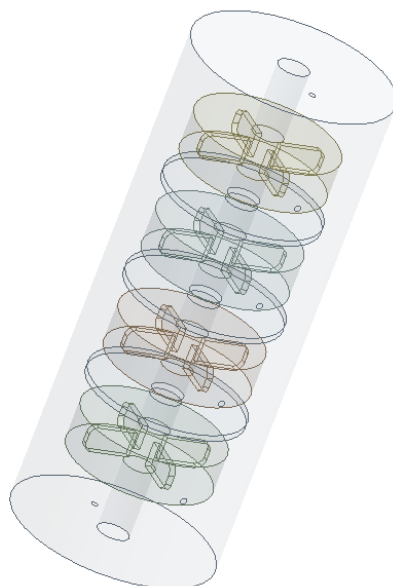
Tabela 1 - Mecanismo de Radicais Livres (GHIASS e HUTCHINSON, 2003).

Etapa	Reação
Decomposição	$I_2 \xrightarrow{k_i} 2A$
Iniciação	$A + M \xrightarrow{k_{ii}} R_1$
Propagação	$R_x + M \xrightarrow{k_p} R_{x+1}$
Terminação por combinação	$R_x + R_y \xrightarrow{k_{tc}} D_{x+y}$
Terminação por desproporcionamento	$R_x + R_y \xrightarrow{k_{td}} D_x + D_y^-$
Transferência de cadeia para monômero	$R_x + M \xrightarrow{k_{ctm}} D_x^- + R_1$

Metodologia

A geometria é adaptada de Zhou et al. (2001) e representa um reator cilíndrico do tipo autoclave com 4 impelidores de mistura. O tanque tem 1,59 metros de altura e um diâmetro de 0,64 metros. enquanto a entrada (no topo do reator) e a saída (no fundo do reator) têm diâmetros de 0,02 metros. Os impelidores tem um diâmetro de 0,4 metros e uma altura de 0,08 m, além de uma espessura de 0,02 m, a Figura 1 ilustra o volume considerado.

Figura 1 - Reator considerado nas simulações.



Uma malha tridimensional com aproximadamente 1,8 milhões de elementos do tipo poly-hexcore foi construída para realizar as simulações considerando um índice de convergência de malha (GCI) de 0,0587% e uma ordem de erro aparente estimada em 11,2557. Diante disso, para a entrada do reator, tem-se uma mistura de etileno e DTBP com uma fração mássica de iniciador de $1,2 \times 10^{-5}$ e a pressão de operação do processo é considerada como 2000 bar. Dessa forma, três simulações com três perfis de temperatura distintos foram realizadas, estando os perfis expostos nas Figuras 2, 3 e 4, sendo o perfil 1 extraído diretamente do trabalho de Zhou et al. (2001) e os perfis 2 e 3 faixas de temperatura mais brandas e mais agudas, respectivamente, simuladas com o intuito de testar o desempenho do iniciador e, conseqüentemente, o rendimento do processo em si em diferentes faixas de temperatura.

Figura 2 - Perfil de temperatura 1.

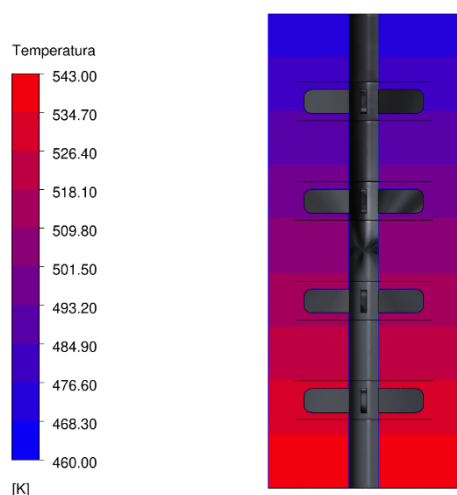


Figura 3 - Perfil de temperatura 2.

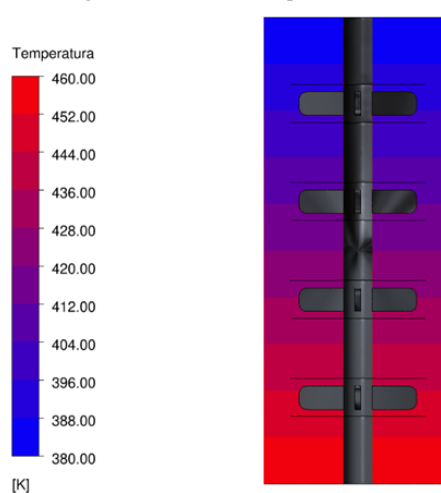
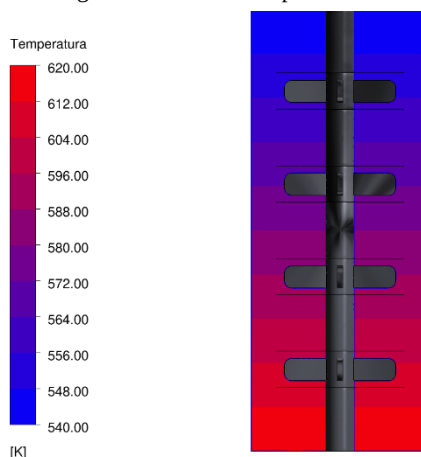


Figura 4 - Perfil de temperatura 3.



Foram resolvidas as equações de continuidade e quantidade de movimento nas 3 dimensões no software comercial ANSYS Fluent 23.2 e para a turbulência utilizou-se a metodologia RANS com modelo de fechamento k-ε. A rotação dos impelidores foi modelada por MRF (Multiple Reference Frame) definindo zonas rotativas ao redor dos impelidores. A simulação foi realizada em regime estacionário e o domínio foi preenchido de modo a considerar a mistura como uma única fase.

O mecanismo de reações de polimerização exposto na Tabela 1 foi aplicado na equação de balanço populacional para os momentos de ordem 0, 1 e 2 dividindo as cadeias em vivas (radical) e mortas (polímero). Sendo assim, os termos-fonte do sistema de equações obtidos são definidos nas Equações de 2 a 7 (GHIASS e HUTCHINSON, 2003; PLADIS e KIPARISSIDIS, 1998).

$$S_{\lambda_0} = 2 f k_d [I_2] - \left(\frac{1}{2} k_{tc} + k_{td} \right) \lambda_0^2 \quad (2)$$

$$S_{\lambda_1} = 2 f k_d [I_2] - k_{ctm} [M] \lambda_1 + k_p [M] \lambda_0 - \left(\frac{1}{2} k_{tc} + k_{td} \right) \lambda_0 \lambda_1 \quad (3)$$

$$S_{\lambda_2} = 2 f k_d [I_2] - k_{ctm} [M] \lambda_2 + k_p [M] (\lambda_0 + 2 \lambda_1) - \left(\frac{1}{2} k_{tc} + k_{td} \right) \lambda_0 \lambda_2 \quad (4)$$

$$S_{\mu_0} = k_{ctm} [M] \lambda_0 + \left(\frac{1}{2} k_{tc} + k_{td} \right) \lambda_0^2 \quad (5)$$

$$S_{\mu_1} = k_{ctm} [M] \lambda_1 + \left(\frac{1}{2} k_{tc} + k_{td} \right) \lambda_0 \lambda_1 \quad (6)$$

$$S_{\mu_2} = k_{ctm} [M] \lambda_2 + \left(\frac{1}{2} k_{tc} + k_{td} \right) \lambda_0 \lambda_2 + k_{tc} \lambda_1^2 \quad (7)$$

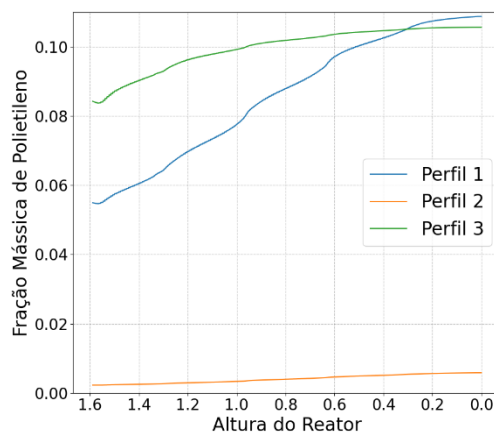
Além dos termos-fonte para as equações de momentos, também são necessários termos-fonte para cada um dos componentes da mistura. O termo do iniciador é equivalente à taxa de reação dos mecanismos de decomposição e iniciação, o do monômero corresponde à taxa de propagação, enquanto o termo dos radicais é o próprio termo-fonte de λ_0 e o dos polímeros referente ao termo de μ_0 . Os parâmetros para a equação de Arrhenius das constantes de reação usadas nas simulações são como as

presentes em Zhou et al. (2001). Todos os termos-fonte e outras customizações foram adicionadas ao sistema utilizando UDF's (User-Defined Functions).

Resultados e Discussão

Os resultados de frações mássicas de polietileno ao longo do reator para os perfis de temperatura 1, 2 e 3 estão expostos na Figura 5, onde os perfis 1 (10,88% na saída) e 3 (10,57% na saída) obtiveram conversões significativamente maiores do que o perfil 2 (0,58% na saída), o que faz sentido com a natureza do iniciador (iniciador de altas temperaturas).

Figura 5 - Comparação da distribuição de fração mássica de polietileno para os perfis de temperatura 1, 2 e 3.



Outro fator relevante de ser discutido é o fato de o perfil 3 não se sobressair ao perfil 1 em termos de quantidade de produto formado, isso pode ser explicado pela influência da temperatura em outras etapas da polimerização além da iniciação, uma vez que as etapas de terminação de cadeia também são favorecidas pelo aumento da temperatura do processo.

As distribuições de massas molares para os 3 perfis demonstraram grandes diferenças e podem ser visualizadas nas Figuras 6 e 7. A princípio constata-se que quanto mais baixo o perfil de temperatura, mais a distribuição é deslocada para a direita, isto é, mais longas tendem a ser as cadeias dispostas no produto. Além disso, a Figura 7 mostra como os perfis 1 e 2 têm distribuições mais largas em comparação ao 3. Somado a isto, estimando-se a polidispersividade do produto, os valores 2,1572, 2,1561 e 2,0938 foram obtidos na saída do reator para os perfis 1, 2 e 3, respectivamente, estando na faixa estabelecida por Shrivastava (2018) (entre 1,5 e 20) para esse tipo de processo, no entanto, estima-se que com a adição de outras etapas de transferência de cadeia, a polidispersividade tenderá a valores mais altos pela maior quantidade de ramificações no polímero.

Figura 6 - Comparação da distribuição de massa molares para os perfis de temperatura 1, 2 e 3 (eixo x logarítmico).

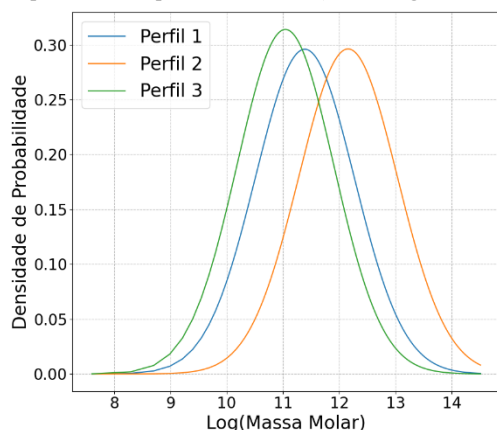
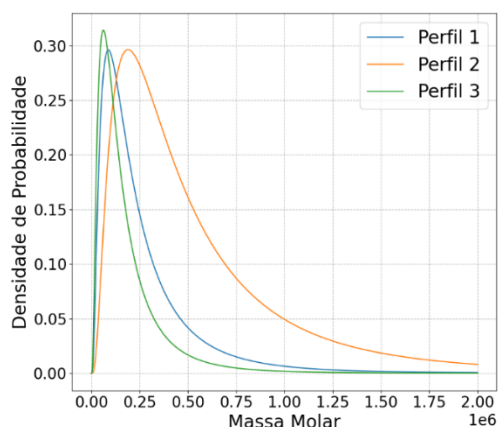


Figura 7 - Comparação da distribuição de massa molares para os perfis de temperatura 1, 2 e 3 (eixo x simples).



Conclusões

A variação do perfil de temperatura utilizado permitiu encontrar valores concretos das frações de polietileno em todo o volume, indicando melhores resultados para os perfis 1 e 3 tendo o DTBP como iniciador. Sendo assim, as simulações demonstraram aderência com a natureza do iniciador e destacaram uma influência relevante de mecanismos de outras etapas além da iniciação de cadeia no processo.

Além disso, os valores de polidispersividade demonstraram-se coerentes com o esperado para processos em autoclave e as distribuições de massas molares registraram significativa diferença entre as simulações, encontrando-se cadeias mais longas e pesadas no perfil com temperaturas mais baixas. Diante disso, a discussão entre perfis empregados de temperatura serve como base para o formato desejado do produto final, de modo que se o processo tiver como objetivo uma MWD com valores mais altos, o perfil 2 é o mais indicado, mesmo com os baixos valores de conversão.

Agradecimentos

Ao Programa de Recursos Humanos (PRH) da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP)

Referências Bibliográficas

DOBBIN, C. An industrial chronology of polyethylene. In: SPALDING, M. A.; CHATTERJEE, A. M. (Ed.). Handbook of industrial polyethylene and technology. 1. ed. Hoboken: Scrivener Publishing, 2017. cap. 1, p. 3–24. ISBN 9781119159780.

CANEVAROLO, S. V. Polymer science: A textbook for engineers and technologists. 1. ed. Munich: Hanser Publications, 2020. ISBN 978-1-56990-725-2.

GHIASS, M.; HUTCHINSON, R. A. Simulation of free radical high-pressure copolymerization in a multizone autoclave: Model development and application. Polymer Reaction Engineering, v. 11, n. 4, p. 989–1015, 2003. DOI: 10.1081/PRE-120026882.

PLADIS, P.; KIPARISSIDIS, C. A comprehensive model for the calculation of molecular weight–long-chain branching distribution in free-radical polymerizations. Chemical Engineering Science, v. 53, n. 18, p. 3315–3333, 1998. DOI: 10.1016/S0009-2509(98)00133-X.

RAMKRISHNA, D. Population balances: Theory and applications to particulate systems in engineering. 1. ed. USA: Academic Press, 2000. ISBN 0-12-576970-9.

SHIN, S. et al. CFD modeling for the prediction of molecular weight distribution in the LDPE autoclave reactor: Effects of non-ideal mixing. Chemical Engineering Journal, v. 427, n. 131829, p. 1–13, 2022. DOI: 10.1016/j.cej.2021.131829.

SHRIVASTAVA, A. Introduction to plastics engineering. 1. ed. Oxford: William Andrew Applied Science Publishers, 2018. p. 238. ISBN 978-0-323-39500-7.

ZHOU, W.; MARSHALL, E.; OSHINOWO, L. Modeling LDPE tubular and autoclave reactors. Industrial Engineering Chemistry Research, v. 40, n. 1, p. 5533–5542, 2001. DOI: 10.1021/ie0010823.