

OTIMIZAÇÃO DE REATOR DE POLIMERIZAÇÃO

Aluno: Fernanda G. Piedade (fefegp@hotmail.com); Lara C. S. Camilo (lara_Cristina@hotmail.com); Matheus M. B. Prevedel (matheusprevedel@hotmail.com); Natália B. Nascimento (natbravin@gmail.com)

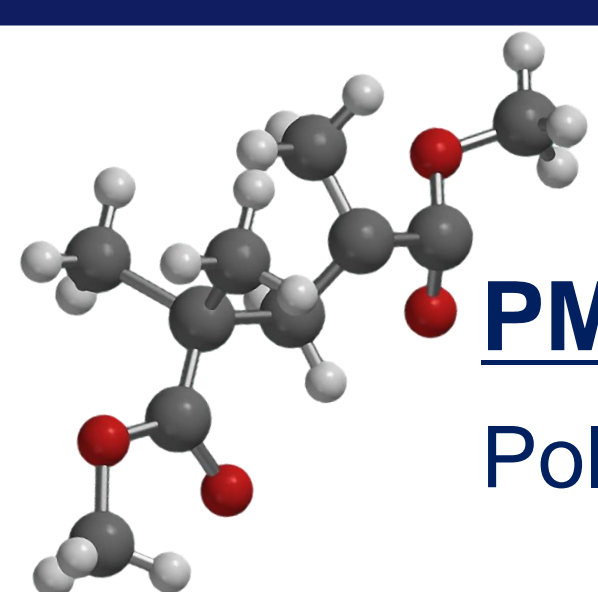
Orientador: Luís Fernando Novazzi (lnovazzi@fei.edu.br)

RESUMO

Este trabalho de conclusão de curso propõe a otimização de um reator de polimerização de PMMA de uma indústria química brasileira a partir da redução do tempo de operação do reator semi-batelada. Como principais resultados têm-se a redução máxima de 1h do tempo total do processo, apresentando resultados de conversão de 97,73% e peso molecular médio ponderal de 65700 g/mol.

OBJETIVO

O principal objetivo deste projeto é otimizar as condições de operação de um reator de polimerização de metacrilato de metila (MMA), a partir do estudo das leis cinéticas e da modelagem matemática encontradas em literatura. Como objetivos específicos, foi realizado o ajuste dos parâmetros cinéticos e realizadas avaliações das condições de operação do reator por meio de simulações no software *Matlab*.



PMMA OU ACRÍLICO:

Polímero termoplástico rígido, transparente com alta resistência mecânica que é aplicado principalmente na indústria de tintas e vernizes.

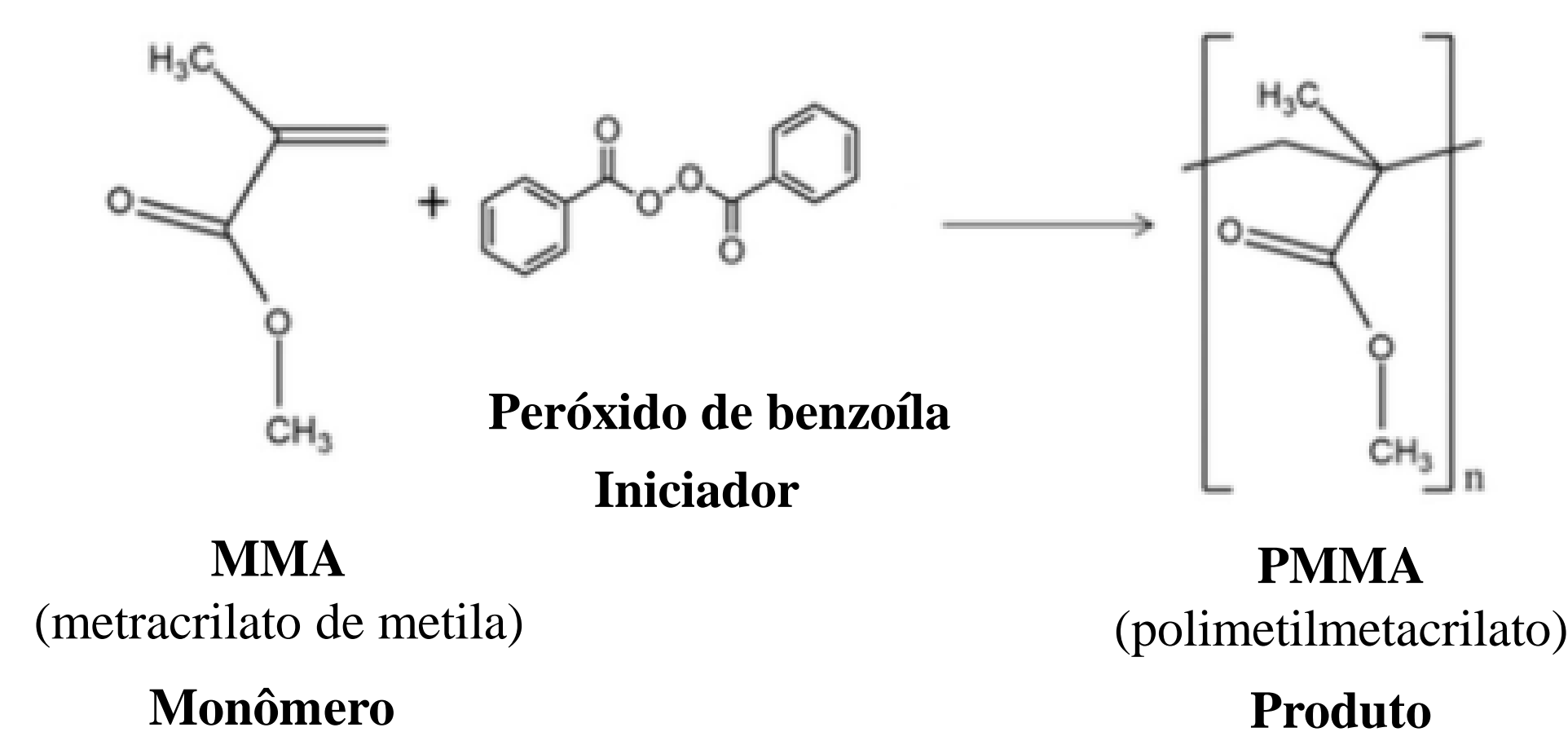


INTRODUÇÃO

REAÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO:

O PMMA é formado pela reação de poliadição do metacrilato de metila (MMA) e é dividida em três principais etapas:

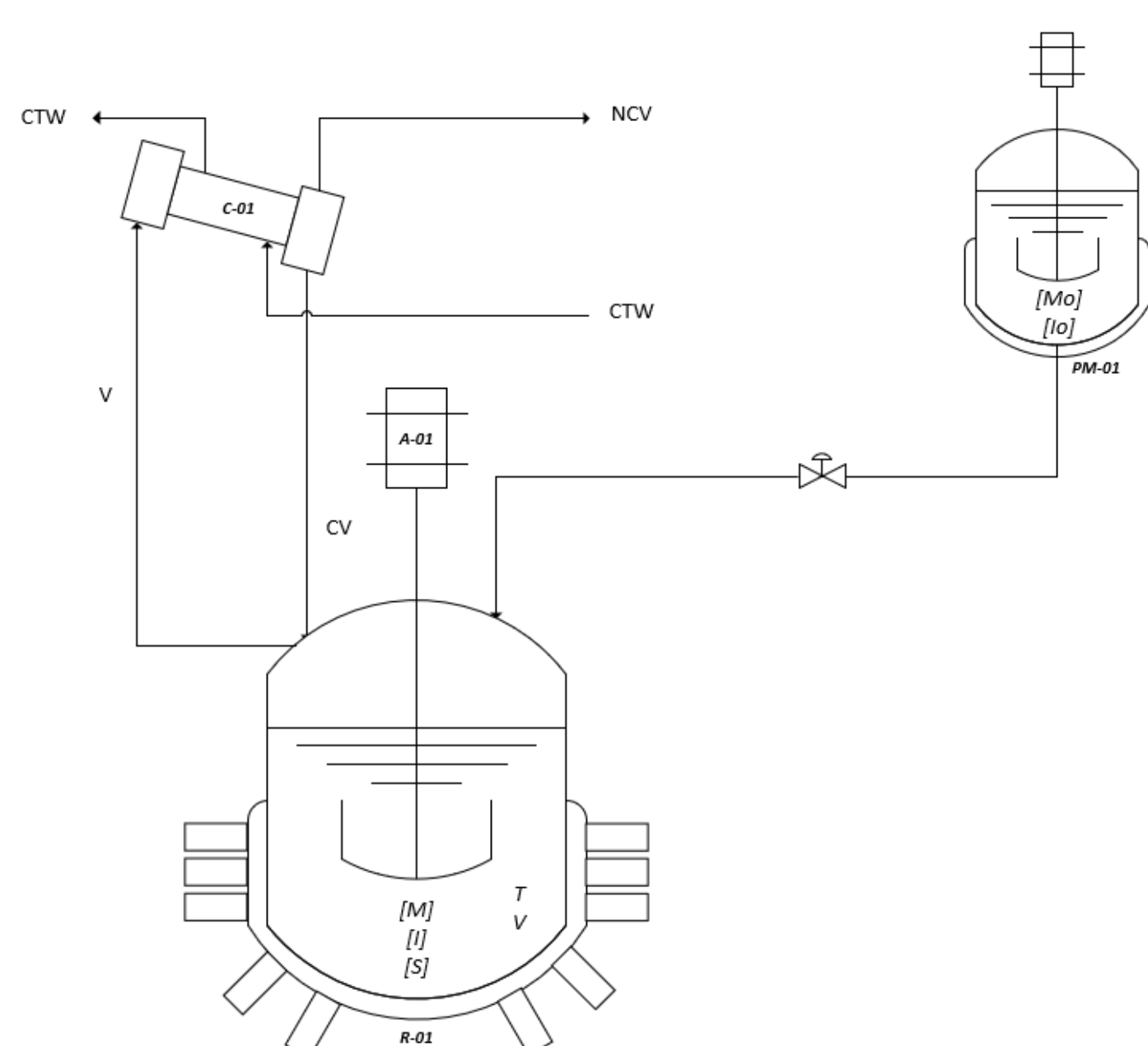
- 1) Iniciação: na qual radicais livres são formados a partir da decomposição do iniciador (peróxido de benzoíla);
- 2) Propagação: na qual os radicais livres interagem com o monômero (MMA) gerando outros radicais que reagem sucessivamente com outras moléculas de monômero (MMA);
- 3) Terminação: na qual os radicais se ligam ou a outro radical ou um hidrogênio de outro radical finalizando o crescimento de cadeia.



METODOLOGIA

REATOR DE POLIMERIZAÇÃO:

- Operação semi – batelada: nas primeiras 3 horas ocorre a alimentação do reator com monômero (MMA) e iniciador (peróxido de benzoíla) e nas últimas 2 horas a alimentação é cessada;
- Volume inicial do reator industrial: 5,12 m³ de solvente (xileno);
- Temperatura de operação: 116 °C;
- Razão molar de monômero / iniciador: 486,68.



OTIMIZAÇÃO

Para otimizar o processo o projeto propõe que seja minimizado o tempo total de polimerização, a partir da redução do tempo total de polimerização. Além disso, é necessário respeitar as seguintes restrições: calor gerado (Q), peso molecular médio ponderal (\bar{M}_w) e conversão (X).

Parâmetros	Valor mínimo	Valor máximo	Referência
Q / W	-	4,5.10 ⁵	BIAGGI, 2021
\bar{M}_w / (g/mol)	57800	78200	BIAGGI, 2021
X	0,97	1,0	BIAGGI, 2021

LEI CINÉTICA E MODELAGEM MATEMÁTICA:

- A velocidade de propagação da reação (Rp) depende das concentrações de monômero [M] e de radicais livres [R •] (equações (1) a (3)). Além disso, dependem das constantes de velocidade de cada etapa da polimerização (k_x) que são calculadas pela equação de Arrhenius (equação (4)).
- Os balanços molares para o monômero (N_M), iniciador (N_I) e concentração de radical ([R]) dependem da velocidade de propagação da reação, das vazões de monômero e iniciador (no caso do início do processo), além das constantes cinéticas (k_x) e dos volumes do reator (V) e volume livre do meio reacional (V_l). Elas são descritas pelas equações (5) a (7) respectivamente.

$$R_p = k_p \cdot [M] \cdot [R \cdot] \quad (1)$$

$$[R \cdot] = \left(\frac{2 \cdot f \cdot k_d \cdot [I]}{k_t} \right)^{0.5} \quad (2)$$

$$R_p = k_p \cdot [M] \cdot \left(\frac{2 \cdot f \cdot k_d \cdot [I]}{k_t} \right)^{0.5} \quad (3)$$

$$k_x = k_{x,0} \cdot \exp\left(-\frac{E_x}{R \cdot T}\right) \quad (4)$$

$$\frac{dN_M}{dt} = F_{M,in} - R_p \cdot V \quad (5)$$

$$\frac{dN_I}{dt} = F_{I,in} - k_d \cdot [I] \cdot V \quad (6)$$

$$\frac{d[R]}{dt} = 2fk_d[I] - k_i \frac{[R] \cdot [M]}{V_l} \quad (7)$$

OTIMIZAÇÃO DE REATOR DE POLIMERIZAÇÃO

Aluno: Fernanda G. Piedade (fefegp@hotmail.com); Lara C. S. Camilo (lara_Cristina@hotmail.com); Matheus M. B. Prevedel (matheusprevedel@hotmail.com); Natália B. Nascimento (natbravin@gmail.com)

Orientador: Luís Fernando Novazzi (lnovazzi@fei.edu.br)

METODOLOGIA

- Os volumes são função das concentrações de monômero [M] e de solvente [S], além das densidades do monômero, do polímero e do solvente. Outras variáveis que necessárias para esses cálculos são o fator de contração (ϵ) e a conversão (X). As equações (8) a (10) mostram esses cálculos.
- A conversão deve ser calculada tanto para a operação semi-batelada (equação (11)) quanto para a operação em batelada (equação (12)) e ambas dependem quantidade de monômero no meio.
- Por fim, o calor gerado é definido pela reação de polimerização que é dependente da velocidade de propagação da reação, da entalpia de reação e do volume do reator (equação (13)).

$$V_i = \frac{[S] \cdot (Mw_s)}{\rho_s} + \frac{[M] \cdot (Mw_m)}{\rho_m} + \frac{(\zeta_m - [M]) \cdot (Mw_m)}{\rho_p} \quad (8)$$

$$\epsilon = \left(\frac{\rho_m}{\rho_p} - 1 \right) \quad (9)$$

$$V = V_{t-1} (1 + \epsilon X) + V_s \quad (10)$$

$$X_{bat.} = \frac{N_{M,in} - N_M}{N_{M,in}} \quad (11)$$

$$X_{semi} = \frac{F_{M,in} t_{ad} - N_M}{F_{M,in} t_{ad}} \quad (12)$$

$$Q = R_p \cdot (-\Delta H) \cdot V \quad (13)$$

$$\frac{d\mu_0}{dt} = \left(\frac{1}{2} k_{tc} + k_{td} \right) \frac{\lambda_0^2}{V_i} + \frac{(k_f \cdot [M] + k_s \cdot [S]) (\lambda_0)}{V_i} \quad (14)$$

$$\frac{d\mu_1}{dt} = k_t \frac{\lambda_0 \cdot \lambda_1}{V_i} + \frac{(k_f \cdot [M] + k_s \cdot [S]) (\lambda_1)}{V_i} \quad (15)$$

$$\frac{d\mu_2}{dt} = k_{tc} \frac{\lambda_1^2}{V_i} + k_t \frac{\lambda_0 \cdot \lambda_2}{V_i} + \frac{(k_f \cdot [M] + k_s \cdot [S]) (\lambda_2)}{V_i} \quad (16)$$

$$\frac{d\lambda_0}{dt} = k_i \frac{[R] \cdot [M]}{V_i} - k_t \frac{\lambda_0^2}{V_i} \quad (17)$$

$$\frac{d\lambda_1}{dt} = k_i \frac{[R] \cdot [M]}{V_i} + k_p \cdot [M] \cdot \frac{\lambda_0}{V_i} - k_t \frac{\lambda_0 \cdot \lambda_1}{V_i} + \frac{(k_f \cdot [M] + k_s \cdot [S]) (\lambda_0 - \lambda_1)}{V_i} \quad (18)$$

$$\frac{d\lambda_2}{dt} = k_i \frac{[R] \cdot [M]}{V_i} + k_p \cdot [M] \cdot \frac{\lambda_0 + 2\lambda_1}{V_i} - k_t \frac{\lambda_0 \cdot \lambda_2}{V_i} + \frac{(k_f \cdot [M] + k_s \cdot [S]) (\lambda_0 - \lambda_2)}{V_i} \quad (19)$$

$$\overline{M_w} = Mw_m \cdot \frac{\mu_2}{\mu_0} \quad (20)$$

$$\overline{M_n} = Mw_m \cdot \frac{\mu_1}{\mu_0} \quad (21)$$

$$P = \frac{\overline{M_w}}{\overline{M_n}} \quad (22)$$

MÉTODO DOS MOMENTOS:

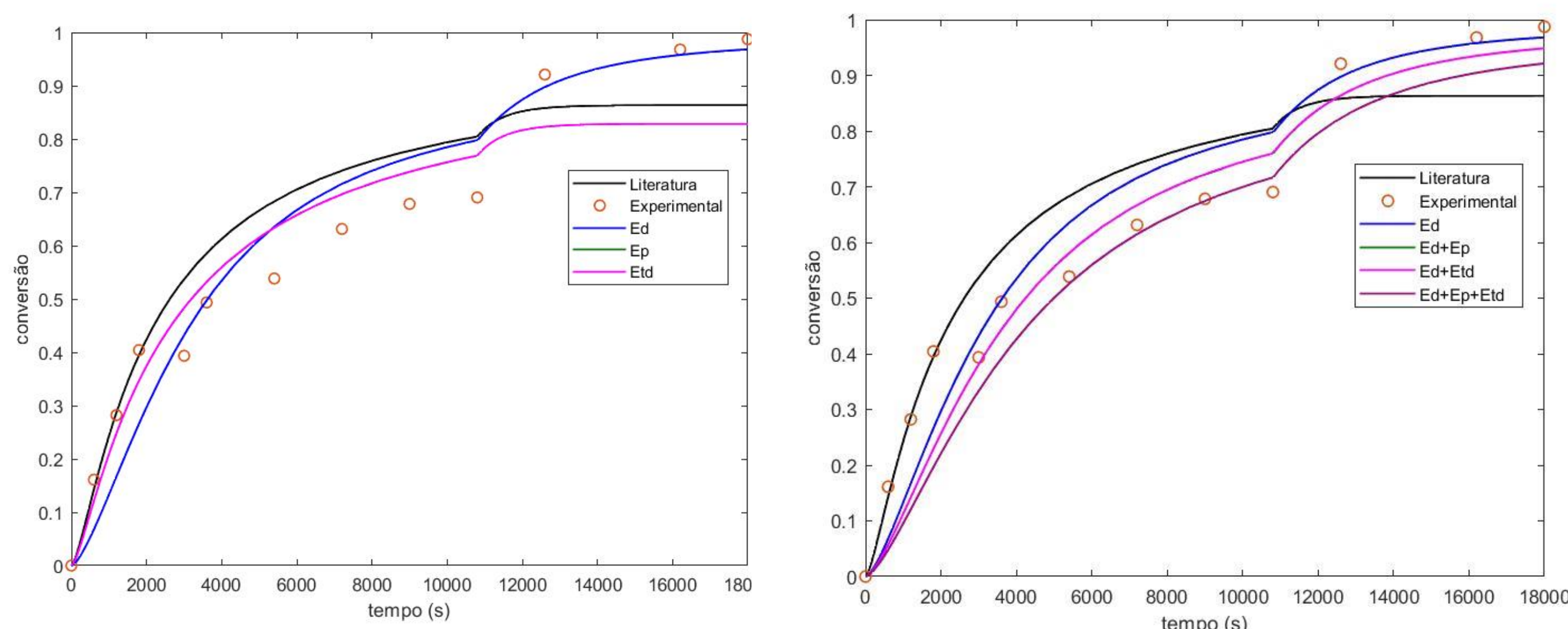
- Para determinar o peso molecular médio do polímero, foi aplicado o método dos momentos. Este método inclui momentos de radicais vivos (equações (14) a (16)) e momentos de radicais mortos (equações (17) a (19)). Eles dependem de concentrações de radicais, monômero e solvente no meio, bem como do volume e das constantes cinéticas das etapas de polimerização.

PESOS MOLECULARES MÉDIOS E POLIDISPERSIVIDADE:

- O peso molecular médio ponderal ($\overline{M_w}$) e o peso molecular médio numérico ($\overline{M_n}$) dependem dos momentos calculados e do peso molecular do monômero (Mw_m). Já a polidispersividade (P), trata-se da razão entre esses pesos moleculares médios respectivamente. As equações (20) a (22) descrevem esses parâmetros.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

AJUSTE PARÂMETROS CINÉTICOS:



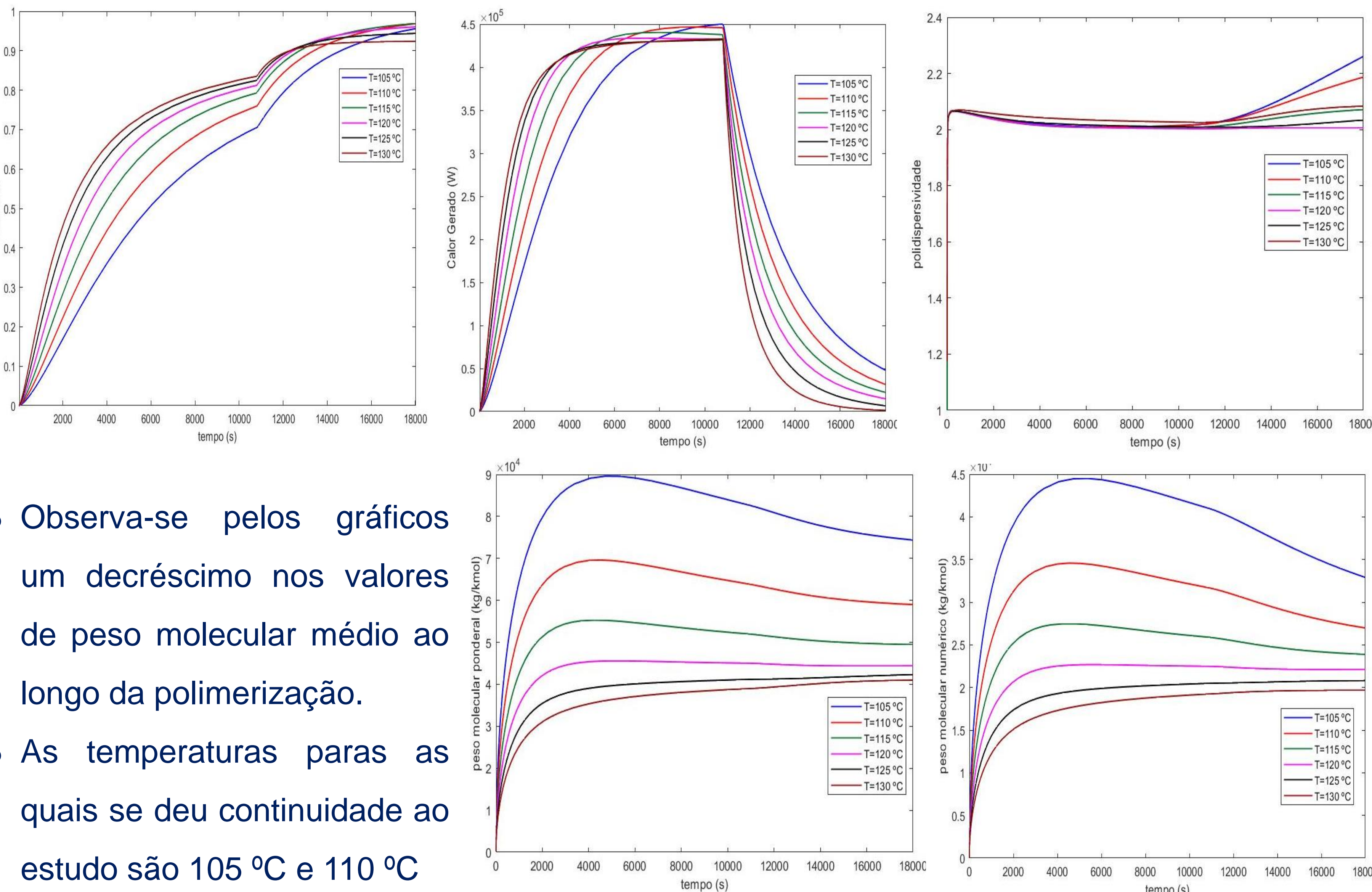
$$f = \sum_{i=0}^n (X_{exp} - X_{mod})^2 \quad (23)$$

Ajuste	Erro quadrático (10 ⁴)
Literatura	1215,2
Ed	808,8
Ep	1005,1
Etd	1005,1
Ed + Ep	823,4
Ed + Etd	823,3
Ed + Ep + Etd	1199,7

- Os testes foram realizados utilizando-se a função *fmincom* do *Matlab*. Com ela foi possível calcular o erro quadrático da conversão real e prevista pelo modelo.

- O ajuste da energia de ativação de decomposição do iniciador (Ed) apresentou menor erro, sendo a mais adequada para o modelo apresentado. Valor corrigido de 125,4 kJ/mol para 131,87 kJ/mol.

ESTUDO DA TEMPERATURA DO MEIO REACIONAL:



- A temperatura influencia de maneira positiva a conversão, devido ao aumento das constantes de velocidades das etapas da polimerização.
- A partir de 120 °C a conversão final passa a cair, por conta da acelerada taxa decomposição do iniciador no início da polimerização.
- Para todas as temperaturas, os valores de calor gerado são inferiores ou iguais a essa restrição energética da planta (450 kW).
- Para temperaturas mais baixas a polidispersividade no final do processo aumenta.

T (°C)	X (%)	Q (kW)	$\overline{M_w}$ (g/mol)	$\overline{M_n}$ (g/mol)	P
105	95,57	450	74400	32900	2,2608
110	96,86	447	59000	27000	2,187
115	96,93	440	49500	23900	2,0712
120	96,05	434	44400	22100	2,0069
125	94,38	432	42300	20800	2,0338
130	92,36	433	41000	19700	2,0835

OTIMIZAÇÃO DE REATOR DE POLIMERIZAÇÃO

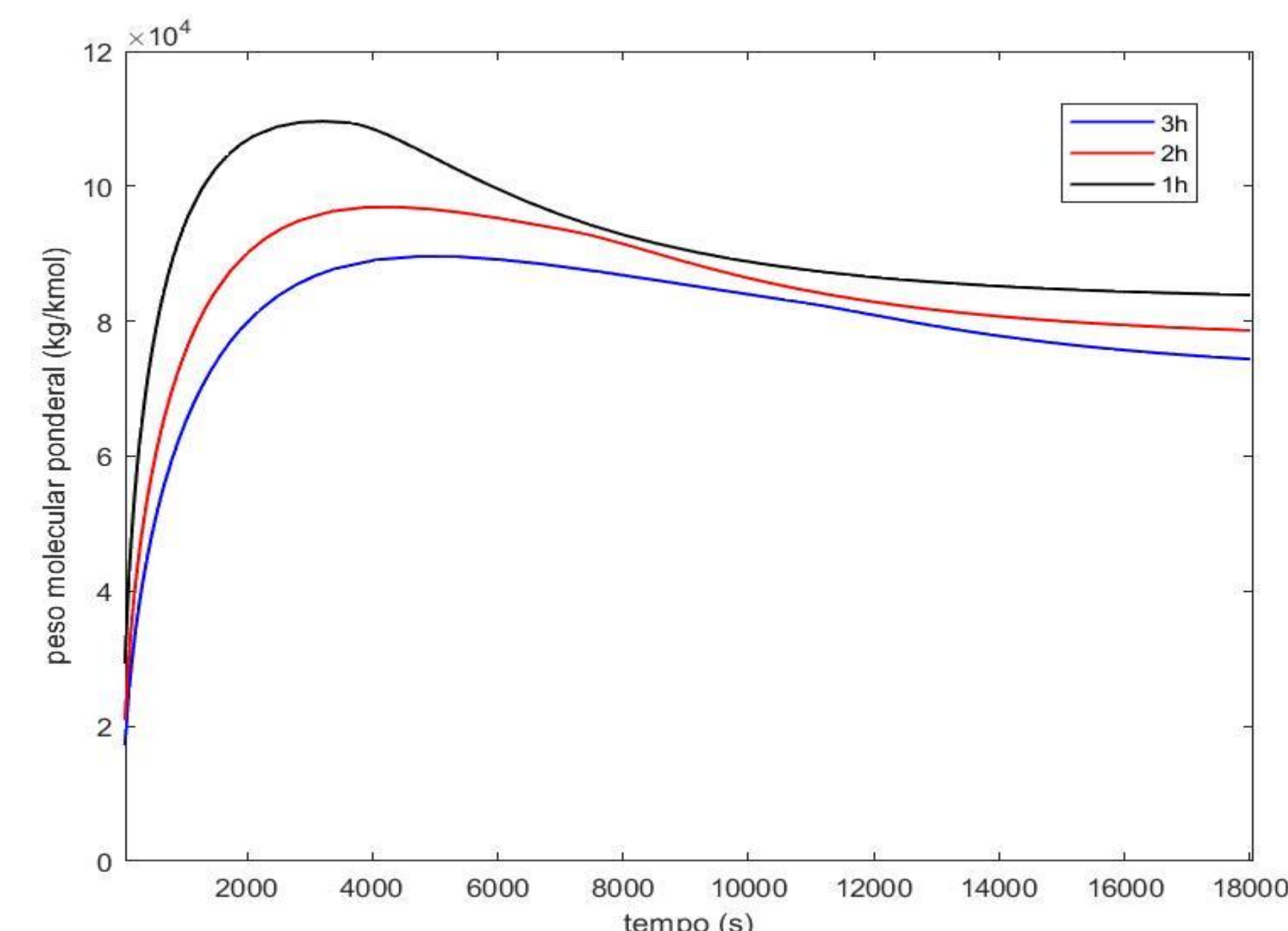
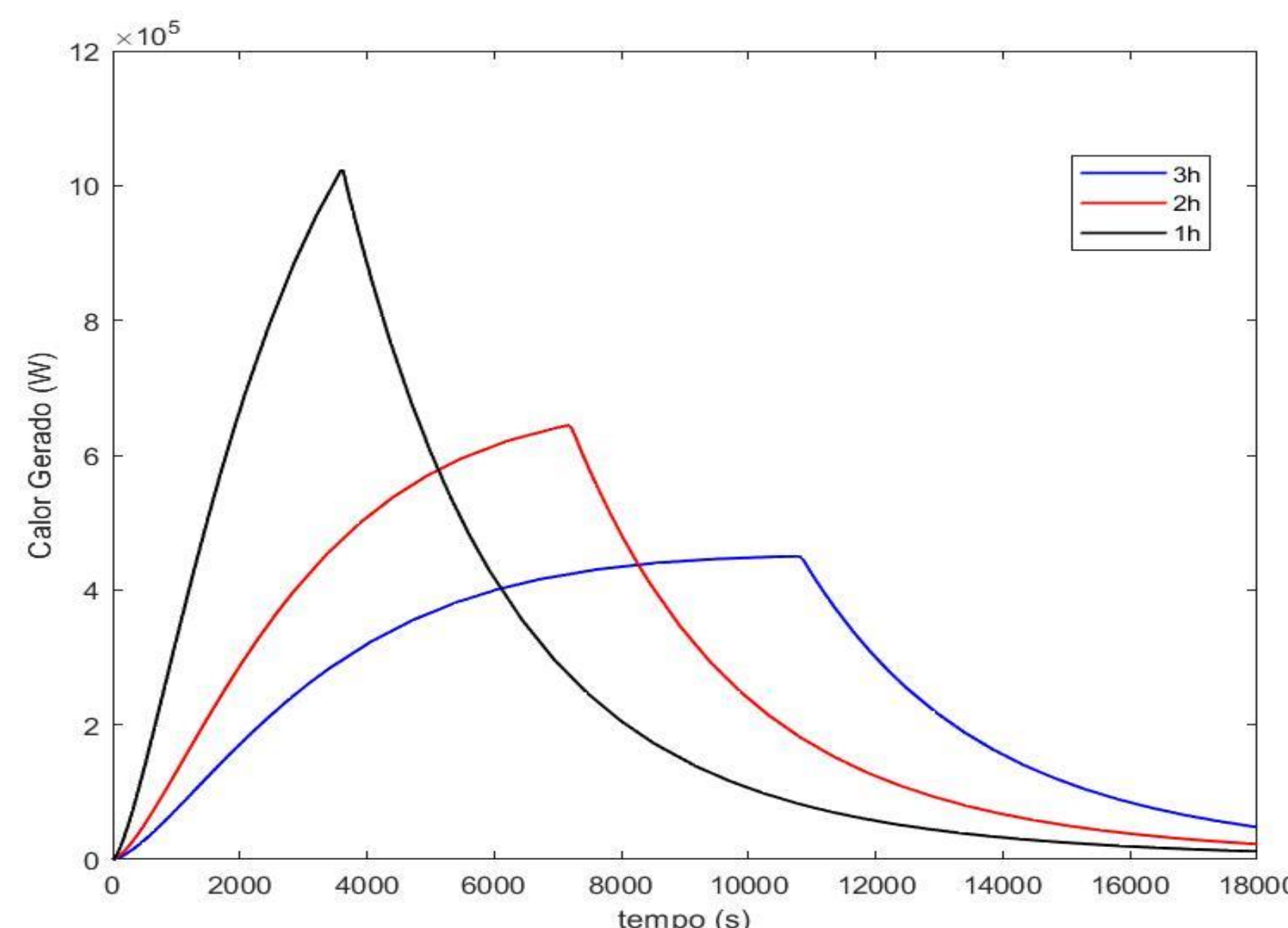
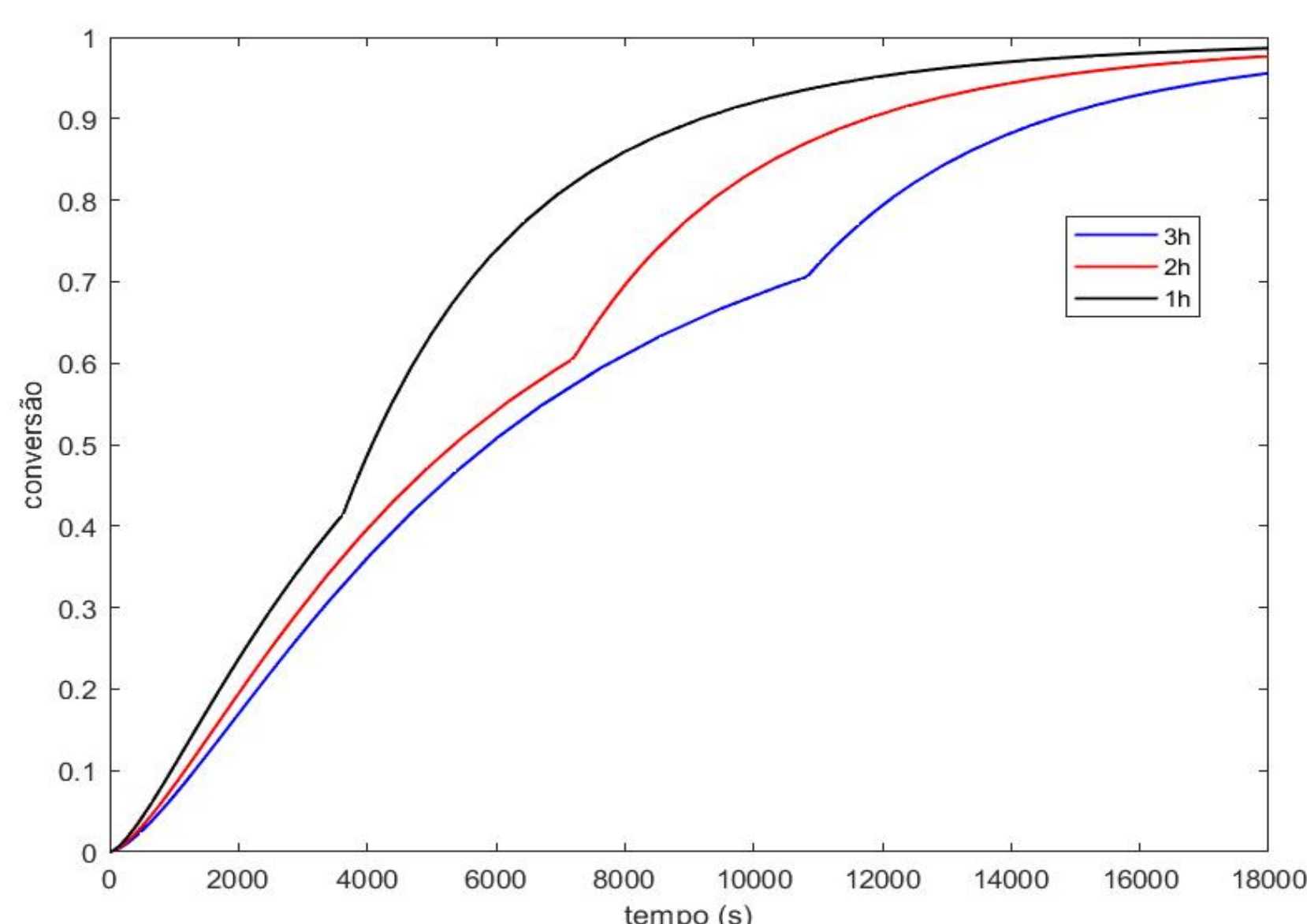
Aluno: Fernanda G. Piedade (fefegp@hotmail.com); Lara C. S. Camilo (lara_Cristina@hotmail.com) ; Matheus M. B. Prevedel (matheusprevedel@hotmail.com); Natália B. Nascimento (natbravin@gmail.com)

Orientador: Luís Fernando Novazzi (Inovazzi@fei.edu.br)

ESTUDO DO TEMPO DE ADIÇÃO - PARA 105 °C

- Nota-se que o peso molecular aumenta com a taxa de adição, fazendo com que ultrapasse o limite máximo (78200 g/mol).
- A taxa de liberação de calor da reação pela reação aumenta consideravelmente já que se há um aumento da taxa de polimerização nos primeiros instantes de operação do reator.

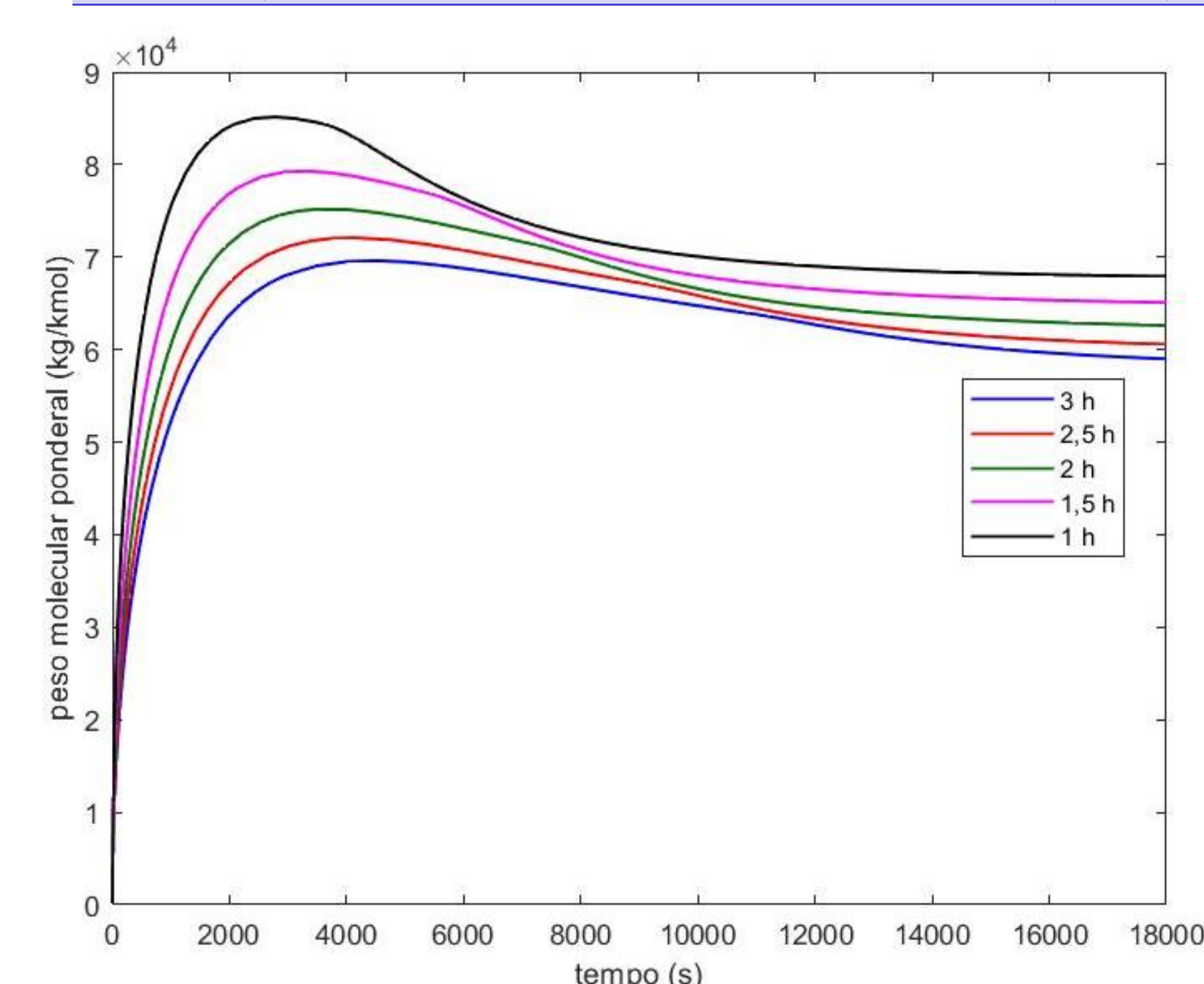
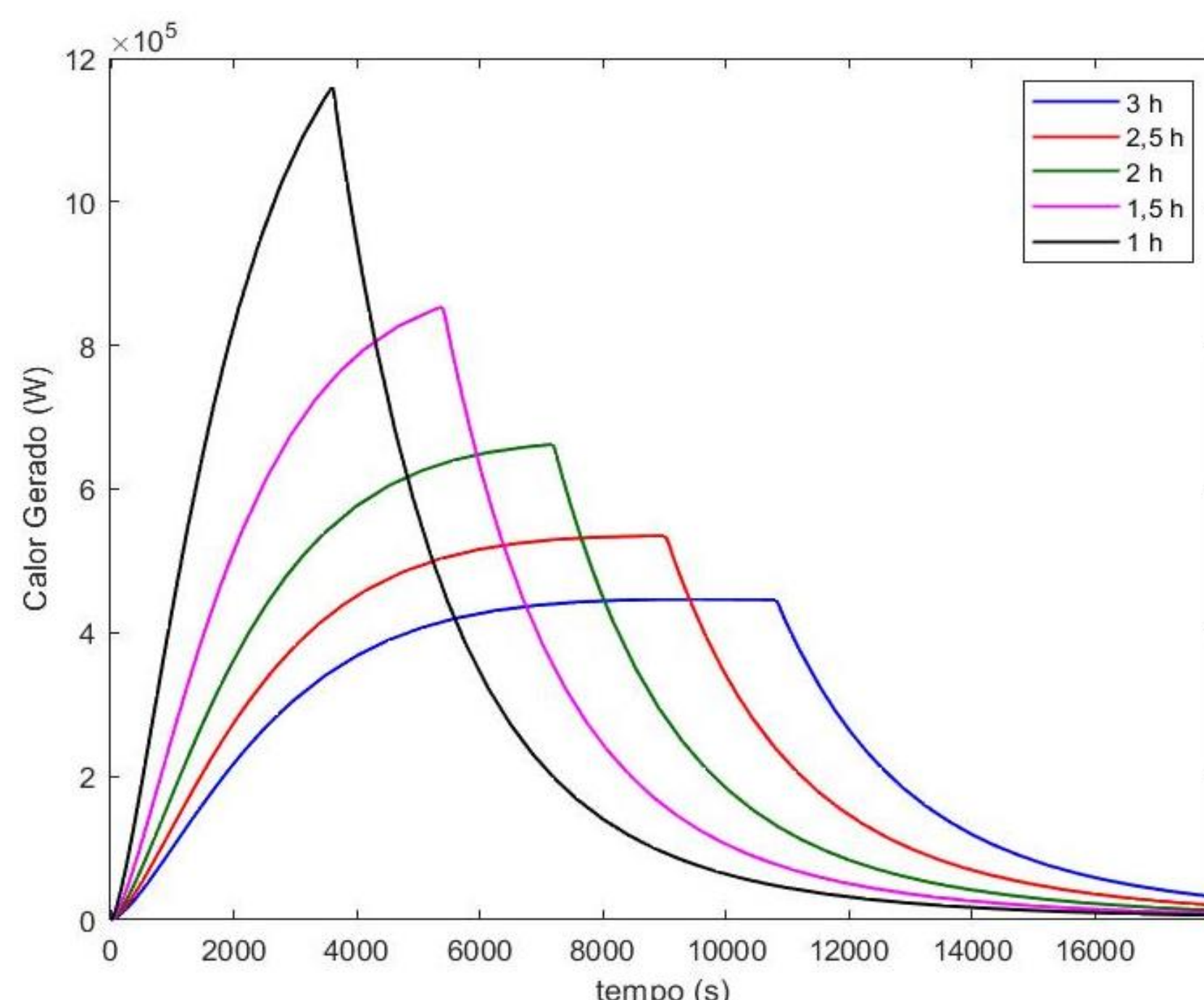
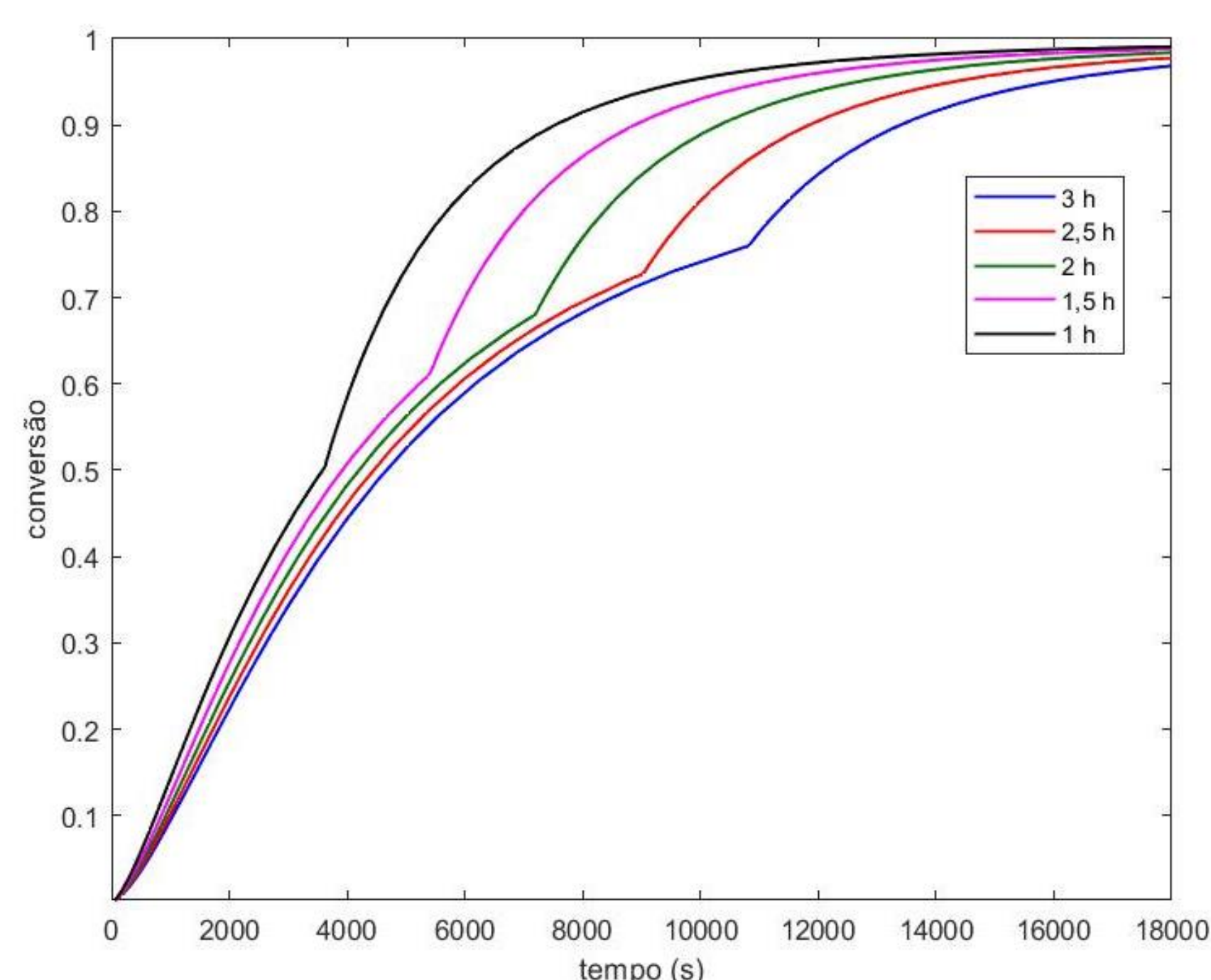
Tempo adição	\bar{M}_w (g/mol)	W (kW)	X (%)
1,0 h	83900	1024	98,65
2,0 h	78600	644	97,67
3,0 h	74400	450	95,57



ESTUDO DO TEMPO DE ADIÇÃO - PARA 110 °C

- Observa-se que tanto a conversão quanto o peso molecular médio ponderal possuem resultados adequados as suas respectivas restrições ao contrário do que ocorre para a temperatura de 105 °C.

Tempo adição	\bar{M}_w (g/mol)	W (kW)	X (%)
1,0 h	67900	1160	99,09
1,5 h	65100	854	98,81
2,0 h	62600	662	98,40
2,5 h	60600	535	97,78
3,0 h	59000	445	96,86



REDUÇÃO DO TEMPO DE POLIMERIZAÇÃO

- Tais opções são justificáveis pela boa conversão que atingem, pelo peso molecular encontrar-se com valor intermediário com relação aos extremos desejados e por não necessitarem de uma ampliação térmica tão exacerbada.
- Entretanto, os valores adquiridos só poderão ser colocados em prática no caso de se aumentar a capacidade de resfriamento do reator.

Opção	Tempo de adição (h)	Tempo total (h)	X (%)	\bar{M}_w (g/mol)	W (kW)
1	1,0	4,5	98,40	65300	854
2	1,5	4,0	97,73	65700	854
3	2,0	4,5	97,78	61000	662

CONCLUSÃO

- O estudo cinético permitiu ajustar os parâmetros cinéticos de forma que esses apresentassem uma melhor semelhança ao comportamento do reator. Com isso, foi possível o ajuste da energia de ativação de decomposição do iniciador de 125,4 para 131,87 kJ/mol.
- Realizando análise de temperatura, pode-se concluir que a melhor temperatura para operar o reator e que traz mais oportunidades para otimização do processo é a 110° C;
- Com a melhoria cinética e de temperatura, pode-se reduzir o tempo total do processo em até 1 hora, atingindo uma conversão de 97,73% e peso molecular médio ponderal de 5.700 kg/mol. Entretanto para obter tais resultados é preciso ampliar a capacidade de resfriamento de 450 kW para 854 kW, se fazendo necessária realizar um estudo econômico das possibilidades.

REFERÊNCIAS

- BIAGGI, P. N. Otimização das condições de operação de um reator de polimerização de metacrilato de metila. Orientador: Prof. Dr. Luís Fernando Novazzi, 2021. 90 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro Universitário FEI, São Bernardo do Campo, 2021.
- CHAKRAVARTHY, S. S. S.; SARAF, D. N.; GUPTA, Santosh K. Use of Genetic Algorithms in the Optimization of Free Radical Polymerizations Exhibiting the Trommsdorff Effect. Journal Of Applied Polymer Science. [S. l.], p. 529-548. jan. 1997.
- FERNANDES, F. A. N., LONA, L. M.F., Introdução à modelagem de sistemas de polimerização. São Carlos: Editora Booklink, 2004.
- FRANCO, I. C. Modelagem matemática de polimerização via radical livre controlada usando mecanismo RAFT (transferência de cadeia reversível por adição-fragmentação). Orientador: Prof. Dr. Liliane Maria Farraresco Lona, 2007. 144 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.
- TURTON, R., BAILIE, R. C., WHITING, W. B., SHAEIWITZ, J. A. Analysis, Synthesis and Design of Chemical Process. 3ª ed. Boston: Pearson Education, Inc., 2009. p. 441-442.