

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**Modelagem da Copolimerização de Olefinas:
Estudo da Aplicabilidade de Dados em Fase
Líquida para a Fase Gás**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Tanise Mori Flores

Porto Alegre

2006

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**Modelagem da Copolimerização de Olefinas:
Estudo da Aplicabilidade de Dados em Fase
Líquida para a Fase Gás**

Tanise Mori Flores

Dissertação de Mestrado apresentada como
requisito parcial para obtenção do título de
Mestre em Engenharia

Orientadores:

Prof. Dr. Argimiro Resende Secchi

Prof. Dr. Nilo Sérgio Medeiros Cardozo

Porto Alegre

2006

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação *Modelagem da Copolimerização de Olefinas: Estudo da Aplicabilidade de Dados em Fase Líquida para a Fase Gás*, elaborada por Tanise Mori Flores, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia.

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. João Henrique Zimnoch dos Santos

Dr^a. Márcia Silva Lacerda Miranda

Prof. Dr. Telmo Francisco Manfron Ojeda

Agradecimentos

Primeiramente, gostaria de agradecer aos meus pais, Luiz e Tania, que sempre acreditaram e incentivaram todas as minhas escolhas.

Aos meus orientadores, Nilo e Argimiro, pela paciência, perseverança e todos os conhecimentos compartilhados.

Aos amigos do Departamento de Engenharia Química, em especial ao Adriano Fisch e a Nina Paula Salau, pela grande ajuda nos momentos mais difíceis.

A empresa Braskem, pela oportunidade de desenvolver esse projeto.

E ao meu marido, Edilberto, pelo apoio, amor e amizade.

Resumo

Reações de polimerização em reatores fase gás é o processo mais utilizado atualmente na produção de poliolefinas. Entretanto, existe grande dificuldade de reproduzir um reator em fase gás em escala laboratorial, devido à presença de uma fase sólida e uma fase gasosa em ausência de solvente, a agitação e remoção de calor.

O presente trabalho visa uma melhor compreensão dos processos de copolimerização de eteno e buteno, com catalisadores Ziegler-Natta em reatores fase gás e fase líquida a fim de aplicar os resultados obtidos em um reator fase líquida de laboratório em um reator fase gás industrial. A possibilidade de aplicação destes resultados é estudada através da modelagem matemática fenomenológica dos processos. O processo estudado é a copolimerização de eteno e buteno com catalisadores Ziegler-Natta para produção de polietileno linear de baixa densidade em reatores tipo *Spherilene*.

Após ajuste dos modelos para o reator fase líquida e o reator fase gás, efetuaram-se análises de sensibilidade paramétrica para verificar o comportamento das variáveis de saída.

A metodologia utilizada para determinação dos critérios de comparação dos dois modelos foi estabelecer um planejamento experimental no processo fase gás, baseado na análise de sensibilidade, utilizando-se as variáveis de saída desse modelo para se obter as condições de operação do reator fase líquida. Essas condições foram relacionadas com as propriedades finais do polímero do reator em fase gás através da temperatura e relações de C_4/C_2 e H_2/C_2 .

A metodologia apresentada permite avaliar as condições adequadas para operar o reator laboratorial em fase líquida e obter dados que podem ser utilizados no estudo do reator fase gás. Os valores obtidos para as constantes cinéticas estão diretamente ligados ao tipo de processo utilizado, utilização ou não de solvente, remoção de calor e outros critérios que diferenciam o processo em fase líquida do processo em fase gás. Logo, aplicando os fatores de correção às constantes cinéticas obtém-se, no reator em fase líquida, um polímero com propriedades finais muito semelhantes ao produto obtido no reator em fase gás de leito fluidizado, considerando as diferenças de processo.

Abstract

Polymerizations reactions in gas-phase reactors are the utmost process used nowadays for the production of polyolefin. However, it is very difficult to reproduce a gas-phase reactor in a laboratorial scale, due to the presence of solid and gas phases and absence of diluents, the mixing and heat removal.

The present work seeks a better understanding of the copolymerization processes of etene/1-butene with Ziegler-Natta catalyst in phase-gas and liquid-phase reactors in order to apply the results obtained in a liquid-phase laboratory reactor in a gas-phase industrial reactor. The possibility of application of these results is studied through the phenomenological mathematical modeling of the processes. The polymerization process studied is the copolymerization of etene/1-butene with Ziegler-Natta catalyst for the production of low density linear polyethylene in a *Spherilene* reactor.

After adjustment in the liquid and gas-phase model, parametric sensitivity analysis were made to evaluate the behavior of the output variables. The methodology used to determinate the comparison criteria was established by experimental design in the gas-phase model, based on the sensitivity analysis results. The output variables of the gas-phase model were used in order to obtain the operating conditions of the liquid-phase reactor. These operating conditions were linked to the final polymer properties through variables such as temperature, C_4/C_2 and H_2/C_2 ratios.

The presented methodology allows the evaluation of the operating conditions of the laboratory-scale liquid-phase reactor and the collection of data to be used in gas-phase reactors studies. The value obtained to the kinetic constants is directly connected to the kind of process used, presence or absence of diluents, heat removal and other criteria that differentiate both processes. Therefore, the application of correcting factors to the kinetic constants produce, in the laboratory-scale liquid-phase reactor, polymers with final properties very similar to the polymer obtained in the industrial gas-phase reactor, considering all the differences in the process.

Sumário

Lista de figuras	ix
Lista de tabelas	xi
Introdução.....	1
Revisão Bibliografia	5
2.1 Processos de Polimerização Fase Gás.....	5
2.1.1 Processo UNIPOL	6
2.1.2 Processo BASF	8
2.1.3 Processo AMOCO.....	9
2.1.4 Processo BP <i>Chemicals</i>	9
2.1.5 Processo <i>Spherilene</i>	10
2.2 Processo de Polimerização Fase Líquida	11
2.2.1 Processo <i>Slurry</i> (em lama)	11
2.2.2 Processo em solução	12
2.2.3 Processo <i>Bulk</i> (em massa).....	12
2.2.4 Processo fase líquida em bancada	14
2.3 Catalisadores	15
2.3.5 Ziegler-Natta	16
2.3.6 Óxido de Cromo	17
2.3.7 Metallocenos	18
2.4 Modelagem.....	20
Cinética e Modelagem.....	25
3.1 Modelagem cinética da copolimerização de eteno e buteno.....	25
3.1.1 Modelo cinético.....	26
3.1.2 Taxas de consumo por componente	30
3.1.3 Distribuição de momentos e suas taxas de variação	33
3.1.4 Massas molares	36
3.2 Modelo do reator fase líquida	38
3.2.1 Modelo térmico	39
3.2.2 Modelo termodinâmico	45
3.2.3 Balanço de massa	56
3.3 Modelo do reator fase gás	60
3.3.1 Leito fluidizado	61
3.3.2 Equações de fluidização.....	65
3.3.3 Reciclo do gás	69
3.3.4 Balanço de massa	74
Materiais e Métodos.....	85
4.1 Reator	85
4.2 Reagentes	85
4.3 Limpeza.....	86

4.4 Preparação do Sistema Catalítico	86
4.5 Polimerização	86
4.6 Planejamento de Experimentos	87
4.7 Softwares	90
Resultados e Discussões	93
5.1 Implementação do modelo fase líquida.....	93
5.2 Estimação dos parâmetros do modelo termodinâmico.....	98
5.3 Análise de sensibilidade	105
5.3.1 Análise de sensibilidade do modelo fase líquida	107
5.3.2 Análise de sensibilidade do modelo fase gás	112
5.4 Ajuste dos parâmetros cinéticos.....	115
Referências.....	123
Apêndice A – Polietileno	127
A.1 Tipos de Polietileno.....	127
A.2 Propriedades e Caracterização	129
Apêndice B – Geração dos catalisadores Ziegler-Natta.....	131
B.1 Catalisadores de primeira geração.....	131
B.2 Catalisadores de segunda geração	132
B.3 Catalisadores de terceira geração	132
B.4 Catalisadores de quarta geração	132
B.5 Catalisadores de quinta geração	133
Apêndice C – Taxas de variação dos momentos do polímero	135
C.1 Definição de momentos.....	135
C.1.1 Momentos de ordem zero	135
C.1.2 Momentos de ordem um.....	137
C.1.3 Momentos de ordem dois	140
Apêndice D – Correlações para o cálculo das propriedades físicas.....	143
D.1 Números adimensionais	143
D.2 Coeficientes de condutividade térmica	144
D.3 Calor específico.....	145
D.4 Viscosidade dinâmica.....	145
D.5 Massa específica.....	146
Apêndice E – Dados da análise de sensibilidade	147
E.1 Dados do modelo fase líquida.....	147
E.2 Dados do modelo fase gás	153
Apêndice F – Modelo do reator fase líquida.....	159
Apêndice G - Notações.....	173

Lista de figuras

Figura 2.1: Esquema simplificado do processo UNIPOL (XIE et al., 1994).....	8
Figura 2.2: Processo BASF de polimerização de eteno em fase gás (XIE et al., 1994).	8
Figura 2.3: Processo AMOCO de polimerização de eteno em fase gás (XIE et al., 1994).	9
Figura 2.4: Processo BP Chemicals de polimerização de eteno em fase gás (XIE et al., 1994).	10
Figura 2.5: Esquema do processo <i>Spherilene</i>	11
Figura 2.6: Processo <i>Spheripol</i> para produção de polipropileno (REGINATO, 2001)...	14
Figura 2.7: Esquema do reator de polimerização em fase líquida de bancada (PATER et al., 2001).....	15
Figura 2.8: Polimerização de eteno utilizando catalisador Ziegler-Natta, onde R é o radical (PEACOCK, 2000).	16
Figura 2.9: (a) processo de formação do catalisador; (b) redução para uma valência mais baixa, estado ativado; (c) possível forma como ocorre a reação de polimerização (PEACOCK, 2000).....	17
Figura 2.10: (a) Estrutura genérica do metaloceno; (b) metaloceno genérico com substituinte indenil; (c) "ponte" do metaloceno; (d) "geometria restrita do catalisador" (PEACOCK, 2000).	18
Figura 3.1: Esquema do modelo do reator (FISCH, 2004).....	38
Figura 3.2: Constante de equilíbrio do hidrogênio pelo método a) NRTL-RK, b) SRK, c) LK-PLOC e d) Lei de Henry.....	53
Figura 3.3: Constante de equilíbrio do hidrogênio pelo método NRTL-RK sem a Lei de Henry.	54
Figura 3.4: Esquema do modelo do reator fase gás (GAMBETTA, 2001).	61
Figura 3.5: Esquema do modelo da fase emulsão (GAMBETTA, 2001).....	62
Figura 3.6: Representação das fases bolha e emulsão (GAMBETTA, 2001).	63
Figura 3.7: Circuito térmico do sistema (SALAU, 2004).....	70
Figura 3.8: Densidade do polímero em função da fração de buteno incorporada (GAMBETTA, 2001).....	81
Figura 3.9: Densidade do homopolímero (polietileno) variando com o peso molecular médio em massa, para amostras resfriadas subitamente e lentamente (GAMBETTA, 2001).	82
Figura 4.1: Repetições do ponto central.	90
Figura 5.1: Variação da a) temperatura e b) pressão no modelo fase líquida.....	95
Figura 5.2: Coeficiente convectivo do reator fase líquida.	95
Figura 5.3: a) Massas molares (g/mol) e polidispersão; b) vazão de eteno.	96
Figura 5.4: a) Composição na fase líquida; b) composição na fase gás.	96
Figura 5.5: Variação de a) M_n e b) M_w com a temperatura.	97
Figura 5.6: Constante de equilíbrio termodinâmico do eteno calculado pelo a) modelo empírico e pelo b) ASPEN PLUS®.	99
Figura 5.7: Correlação entre o fator de compressibilidade do modelo e do ASPEN PLUS®.....	100
Figura 5.8: Correlação entre a pressão de vapor predita pelo modelo empírico e do modelo LK-PLOC para a) Eteno; b) Buteno; c) Hidrogênio e d) Propano.....	100

Figura 5.9: Erro relativo da predição de a) Eteno; b) Buteno; c) Hidrogênio e d) Propano.	105
Figura 5.10: Erro relativo da predição de Z_G	105
Figura 5.11: Sensibilidade versus parâmetro perturbado.....	109
Figura 5.12: Grau de polimerização média em massa do eteno e do buteno nominal e duplicado.	110
Figura 5.13: a) M_n do polímero com a constante de propagação do buteno nominal e duplicado, b) ampliação da faixa final do gráfico.....	111
Figura 5.14: Sensibilidade versus parâmetro perturbado.....	114
Figura 5.15: Variação de fH e f_{kp2}	119
Figura A.1: Estrutura do polietileno.	127
Figura A.2: Esquema da estrutura molecular de a)PEAD, b)PELBD e c)PEBD (XIE et al.,1994).....	130
Figura B.1: Conversão entre as formas cristalinas de $TiCl_3$	131
Figura E.1: Sensibilidade versus parâmetro perturbado.....	148
Figura E.2: Sensibilidade versus parâmetro perturbado.....	149
Figura E.3: Sensibilidade versus parâmetro perturbado.....	150
Figura E.4: Sensibilidade versus parâmetro perturbado.....	151
Figura E.5: Sensibilidade versus parâmetro perturbado.....	152
Figura E.6: Sensibilidade versus parâmetro perturbado.....	153
Figura E.7: Sensibilidade versus parâmetro perturbado.....	154
Figura E.8: Sensibilidade versus parâmetro perturbado.....	155
Figura E.9: Sensibilidade versus parâmetro perturbado.....	156
Figura E.10: Sensibilidade versus parâmetro perturbado.....	157

Lista de tabelas

Tabela 3.1: Reações implementadas no modelo cinético.	26
Tabela 3.2: Valores de T_m^{red} para o PELBD*.	46
Tabela 3.3: Valores dos parâmetros binários para o método SRK.	53
Tabela 3.4: Valores dos parâmetros binários para o método LK-PLOC.	54
Tabela 4.1: Variáveis do planejamento.	87
Tabela 4.2: Matriz do planejamento.	88
Tabela 4.3: Efeitos confundidos pelo fracionamento.	88
Tabela 4.4: Resultados dos experimentos.	89
Tabela 4.5: Resultados para o ponto central.	89
Tabela 5.1: Condições do modelo fase líquida.	93
Tabela 5.2: Valores para os parâmetros do modelo.	94
Tabela 5.3: Propriedades finais do polímero preditas pelo modelo fase líquida.	97
Tabela 5.4: Análise das condições iniciais do reator fase líquida.	98
Tabela 5.5: Valores estimados dos parâmetros do modelo termodinâmico para K_{C2}	102
Tabela 5.6: Matriz de correlação para os parâmetros de K_{C2}	102
Tabela 5.7: Valores estimados dos parâmetros do modelo termodinâmico para K_{C4}	102
Tabela 5.8: Matriz de correlação para os parâmetros de K_{C4}	102
Tabela 5.9: Valores estimados dos parâmetros do modelo termodinâmico para K_{h2}	103
Tabela 5.10: Matriz de correlação para os parâmetros de K_{h2}	103
Tabela 5.11: Valores estimados dos parâmetros do modelo termodinâmico para K_{C3}	103
Tabela 5.12: Matriz de correlação para os parâmetros de K_{C3}	103
Tabela 5.13: Valores estimados dos parâmetros do modelo termodinâmico para Z_G . ..	103
Tabela 5.14: Matriz de correlação para os parâmetros de Z_G	104
Tabela 5.15: Condições utilizadas na simulação do modelo fase líquida.	107
Tabela 5.16: Matriz de sensibilidade do modelo fase líquida.	108
Tabela 5.17: Matriz de sensibilidade nominal.	111
Tabela 5.18: Efeito dos parâmetros nas saídas.	112
Tabela 5.19: Condições utilizadas na simulação do modelo fase gás.	113
Tabela 5.20: Matriz de sensibilidade do modelo fase gás.	113
Tabela 5.21: Matriz de sensibilidade nominal.	115
Tabela 5.22: Efeito dos parâmetros nas saídas.	115
Tabela 5.23: Variáveis do planejamento.	116
Tabela 5.24: Condições para a estimação das constantes cinéticas.	117
Tabela 5.25: Determinação dos fatores das constantes cinéticas.	118
Tabela E.1: Matriz de sensibilidade para constante de propagação por eteno.	148
Tabela E.2: Matriz de sensibilidade para constante de propagação por buteno.	149
Tabela E.3: Matriz de sensibilidade para constante de terminação por hidrogênio.	150
Tabela E.4: Matriz de sensibilidade para constante de desativação por hidrogênio.	151
Tabela E.5: Matriz de sensibilidade para constante de terminação espontânea.	152
Tabela E.6: Matriz de sensibilidade para constante de propagação por eteno.	153
Tabela E.7: Matriz de sensibilidade para constante de propagação por buteno.	154
Tabela E.8: Matriz de sensibilidade para constante de terminação por hidrogênio.	155
Tabela E.9: Matriz de sensibilidade para constante de desativação por hidrogênio.	156
Tabela E.10: Matriz de sensibilidade para constante de terminação espontânea.	157

Capítulo 1

Introdução

Apesar do grande sucesso das tecnologias de polimerização em fase gás, como o processo *Spherilene*, não existe na literatura aberta estudos de *scale-up* ou *scale-down* do processo fase gás, que permitam compreender melhor o comportamento da polimerização e, também, desenvolver processos mais eficientes e produtivos. Um possível motivo para essa carência de dados é que a polimerização em fase gás em um reator de escala laboratorial é de difícil reprodutibilidade e operação, pois é necessária a utilização de um reator semi-batelada de leito agitado, e não de leito fluidizado como no processo industrial. Isso acarreta problemas na agitação, devido à presença de duas fases (gasosa e sólida) e de remoção de calor, pois não há adição de solvente (XIE et al., 1994).

Tais dificuldades não são verificadas na polimerização em fase líquida em escala laboratorial, a qual tem sido amplamente usada na literatura para obtenção de dados cinéticos e para a obtenção de informação para o desenvolvimento de processos industriais em fase líquida, como o processo *slurry* (SOGA et al., 1989; HUTCHINSON, 1992; FISCH, 2004).

O presente trabalho visa uma melhor compreensão dos processos de copolimerização de eteno e buteno, com catalisadores Ziegler-Natta em reatores fase gás e fase líquida a fim de aplicar os resultados obtidos em um reator fase líquida de laboratório em um reator fase gás industrial.

Primeiramente foram desenvolvidos modelos matemáticos que representam satisfatoriamente os processos de copolimerização de olefinas em fase líquida e fase gás, utilizando *softwares* comerciais específicos.

Na seqüência, foram efetuados experimentos em um reator fase líquida em escala de bancada para aquisição de dados para a validação do modelo do reator fase líquida. Com o modelo fase líquida propriamente validado, procurou-se relacionar os dois reatores, fase líquida e fase gás, através da estimação das condições iniciais de operação do reator fase líquida para se obter polímeros com propriedades semelhantes ou iguais aos produzidos no reator fase gás.

Finalmente, determinou-se uma relação entre as constantes cinéticas dos modelos de reatores de copolimerização de eteno e buteno em fase líquida e fase gás para facilitar a aplicabilidade dos dados obtidos em escala de laboratório (fase líquida) em um reator de escala industrial (fase gás).

Para o desenvolvimento do projeto utilizou-se um modelo de copolimerização de eteno e buteno em um reator bancada em fase líquida, e um modelo de copolimerização em um reator industrial fase gás do tipo *Spherilene*. A cinética de polimerização com catalisadores Ziegler-Natta é relativamente complexa, incluindo como reações elementares formação de sítios ativos, inserção do monômero na cadeia em crescimento, reações de transferência de cadeia e desativação catalítica. A mesma cinética foi utilizada para os dois modelos.

A modelagem do reator em fase líquida contempla ainda um modelo térmico para se obter um eficiente controle da temperatura, e um modelo termodinâmico para se obter as concentrações dos reagentes na fase líquida.

O reator fase gás foi modelado como um sistema composto de duas seções: o leito fluidizado onde ocorrem as reações; e o topo – seção expandida – cujo objetivo é misturar os gases provenientes do leito e reter as partículas sólidas pela redução de velocidade. O modelo envolve, além da cinética de reação, o sistema de recirculação de gás, controladores e transferências de massa e calor entre as duas fases distintas (bolha e emulsão) que constituem o leito fluidizado. O modelo é baseado em balanços de massa e energia para todos os componentes gasosos na fase gás e na seção expandida.

Para estudar a aplicabilidade de dados de reator em fase líquida de escala de laboratório em um reator em fase gás industrial foi estabelecida uma relação entre as constantes cinéticas dos dois modelos. Estas constantes estão diretamente ligadas ao tipo de processo utilizado, utilização ou não de solvente, remoção de calor e outros critérios que diferenciam o processo em fase líquida do processo em fase gás.

Esta dissertação está estruturada em seis capítulos. No Capítulo 2 é feita uma revisão bibliográfica sobre os processos de produção de poliolefinas, propriedades e caracterização do polímero, tipos de catalisadores utilizados e sobre a modelagem de reatores de polimerização. No Capítulo 3 é abordada a modelagem utilizada para os reatores fase gás e fase líquida,

incluindo os modelos térmico, termodinâmico e reacional. No capítulo 4 são apresentados os materiais e métodos utilizados e também o planejamento dos experimentos realizados. No Capítulo 5 são apresentadas as ferramentas utilizadas para o processo de *scale-up*, os dados das estimações de parâmetros cinéticos e uma discussão sobre os resultados obtidos, e no Capítulo 6 é feito o encerramento do trabalho com sugestões a futuros estudos.

Capítulo 2

Revisão Bibliografia

Tendo em vista que a modelagem desenvolvida neste trabalho engloba reatores fase gás e fase líquida, faz-se uma breve revisão dos processos mais utilizados, considerando tipo de reator, características do processo e propriedades do produto final. Maior ênfase será dada ao processo *Spherilene*, para o qual o modelo foi desenvolvido, podendo, entretanto, ser adaptado a outros tipos de processos.

2.1 Processos de Polimerização Fase Gás

A principal característica da polimerização em fase gás é a ausência de uma fase líquida na zona de polimerização. A reação ocorre na interface entre o catalisador sólido e o gás adsorvido pelo polímero. A fase gás mantém a reação fornecendo monômero, fazendo a mistura e agitação das partículas e retirando o calor de reação do sistema. O processo fase gás não tem restrição quanto à solubilidade e viscosidade, podendo produzir diferentes tipos de polietileno. As vantagens desse tipo de processo para produção de poliolefinas (polipropileno, polietileno e seus copolímeros) são:

- Baixo custo de operação e boa segurança;
- Grande variedade de especificações do produto final, tendo flexibilidade na massa molar devido à facilidade de controle da vazão de hidrogênio;
- Maior incorporação de comonômeros, pois não há dissolução de polímero no meio reacional.

Uma desvantagem dos processos fase gás é que o controle de temperatura é feito pela corrente de recirculação e não é tão eficiente quanto o controle obtido em um processo fase líquida, onde o solvente é o responsável pela remoção de calor.

Atualmente, reatores fase gás para produção de poliolefinas estão presentes nos processos mais utilizados em escala industrial. Existem vários processos industriais, que

variam de acordo com o tipo de reator utilizado, podendo ser reatores de leito fluidizado, reatores de leito agitado vertical e reatores de leito agitado horizontal.

De acordo com Xie et al. (1994), o primeiro reator fase gás de leito fluidizado para polietileno foi produzido em 1957, e contava com três seções concêntricas verticais. As partículas de polímero eram descarregadas através de uma extrusora, que era conectada na parte inferior do reator. O reator operava a uma pressão de 3000 kPa e uma temperatura de 373,15K.

Em 1960, copolímero de eteno foi produzido em um reator de leito fluidizado em contracorrente na presença de um gás diluente. Neste processo, as partículas de polímero tinham um fluxo descendente, enquanto que o monômero e o gás circulavam em um fluxo ascendente através de uma série de zonas verticais. Cada zona de fluidização podia ser controlada e resfriada independentemente pela retirada do gás da zona antecessora.

Já em 1967, foi desenvolvido um reator de leito fluidizado agitado, onde as partículas de polímero eram movimentadas em direção do fluxo de monômero através da agitação, e o calor da reação era removido pela corrente de gás, pelo monômero líquido que entrava no reator e através de uma camisa que envolvia o reator.

Esses três projetos demonstraram as vantagens da polimerização em fase gás e, apesar de nunca terem sido utilizados industrialmente, as idéias apresentadas deram base para o desenvolvimento do processo de reatores fase gás usado até hoje na indústria. Os processos industriais são descritos abaixo. No Apêndice A são apresentados os tipos de polietileno, suas propriedades e caracterização, para auxiliar a leitura desse capítulo.

2.1.1 Processo UNIPOL

A primeira planta a ser utilizada comercialmente foi fabricada em 1968 pela Union Carbide, hoje subsidiária da The Dow Chemical Company, para produzir inicialmente polietileno de alta densidade (PEAD). Devido ao grande sucesso, passou também a produzir polietileno linear de baixa densidade (PELBD) em 1975 (XIE et al., 1994). Atualmente o processo UNIPOL produz PEAD, utilizando catalisadores de cromo e PELBD com catalisadores Ziegler-Natta ou com catalisadores metallocênicos.

O processo UNIPOL consiste de um reator de leito fluidizado, com uma zona de reação e uma zona de expansão. A fluidização do leito é mantida em regime estável utilizando-se um fluxo de 2 a 6 vezes maior que o necessário para fluidização mínima. Essa fluidização é alcançada através de uma alta vazão de gás de reciclo, geralmente 50 vezes maior que a vazão de alimentação dos gases. A queda de pressão através do leito é cerca de 6,9 kPa.

É necessário manter sempre certa quantidade de partículas de polímero no leito para prevenir a formação de pontos quentes com a adição do catalisador. Na partida do reator a zona de reação deve ser carregada com um leito inicial de polímero antes de iniciar o fluxo do gás. O catalisador é alimentado sob fluxo de nitrogênio e com uma concentração igual à concentração de catalisador no produto final, na ordem de 0,005-0,50% do volume do leito. Para evitar que ocorram assentamentos e aglomerações das partículas quentes de polímero, o fundo do leito é equipado com uma placa de distribuição.

O calor de polimerização é retirado pelo trocador de calor colocado na linha de reciclo logo após o compressor que retorna o gás à zona de reação. Para aumentar a retirada de calor, pode-se adicionar parte do gás de reciclo na forma líquida, com o auxílio de uma válvula no fundo do reator. O gás que não é consumido no leito passa através da zona de expansão que retém as partículas sólidas, fazendo com que estas retornem ao leito. Para garantir que nenhuma partícula sólida seja arrastada pela vazão de reciclo e se deposite no trocador de calor ou no compressor, utiliza-se ciclones e filtros.

O reator opera entre 363,15–373,15K para o PEAD, que é abaixo da temperatura de fusão das partículas, e preferencialmente abaixo de 363,15K para o PELBD, que contém cerca de 15% mol de comonômero (propeno, buteno ou hexeno). Um esquema do processo pode ser visto na Figura 2.1.

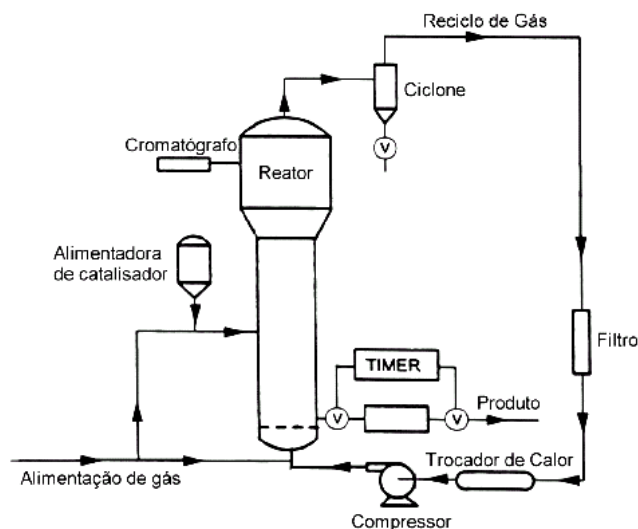


Figura 2.1: Esquema simplificado do processo UNIPOL (XIE et al., 1994).

2.1.2 Processo BASF

Em 1964 a BASF desenvolveu um processo de polimerização em fase gás que utiliza catalisadores Phillips. Esse processo entrou em operação industrial em 1975, para produção de polietileno de alta densidade (PEAD). O reator é equipado com um agitador em forma de âncora e opera a altas pressões e temperaturas (3500kPa e 373,15–383,15K), mantendo sempre o monômero e o agente de transferência de calor na fase vapor (XIE et al., 1994). O polímero formado é descarregado através de um ciclone, conforme a Figura 2.2, enquanto o monômero que não reagiu e o agente de transferência de calor são removidos pelo topo do reator e novamente liquefeitos em um condensador e realimentados pelo fundo do reator, juntamente com a corrente de alimentação de monômero. A temperatura do meio reacional é controlada pela vazão de alimentação dessas correntes.

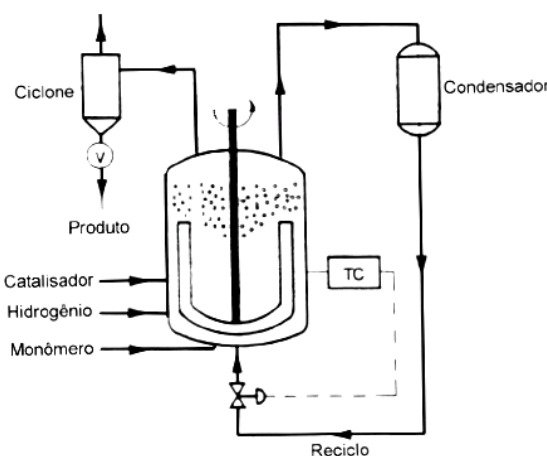


Figura 2.2: Processo BASF de polimerização de eteno em fase gás (XIE et al., 1994).

2.1.3 Processo AMOCO

O processo AMOCO utiliza um leito agitado horizontal e foi desenvolvido na década de 70 pela Standard Oil Company (XIE et al., 1994). O reator é dividido em vários compartimentos (zonas de reação) alimentados pelo fundo com monômero, hidrogênio e reciclo (Figura 2.3). O catalisador e o líquido de resfriamento são alimentados pelo topo das zonas de reação. O reciclo é formado pelo monômero não reagido, hidrogênio e vapor de resfriamento.

O produto descarregado passa por uma região onde é adicionado calor, com o objetivo de fundir o polímero, tornando mais fácil o transporte do mesmo, e passando por um tratamento com água e aditivos, para então ser convertido em *pellets*.

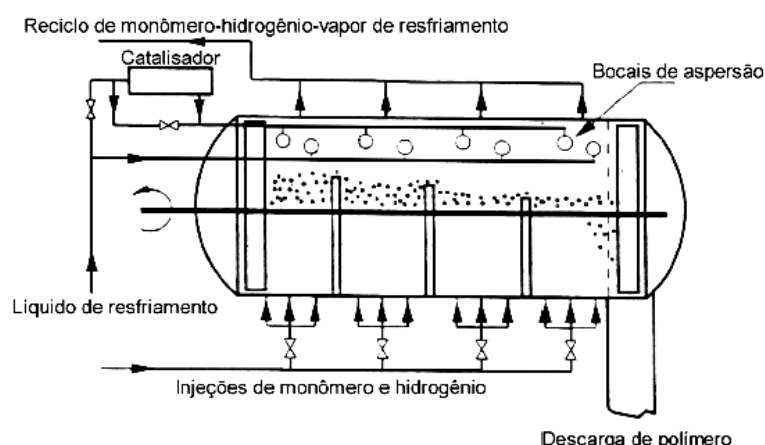


Figura 2.3: Processo AMOCO de polimerização de eteno em fase gás (XIE et al., 1994).

2.1.4 Processo BP Chemicals

O processo foi desenvolvido pela Naphtachimie em 1975 e comprado e aprimorado pela BP Chemicals em 1987 (XIE et al., 1994). O processo é considerado uma polimerização de dois estágios, pois conta com um reator de tanque agitado e um reator de leito fluidizado em série, semelhante ao processo UNIPOL (Figura 2.4).

A vantagem de se ter um reator de pré-polimerização está no controle do tamanho das partículas e controle da atividade catalítica no leito, sendo que esta reação pode ocorrer em fase gás ou com a presença de um hidrocarboneto líquido.

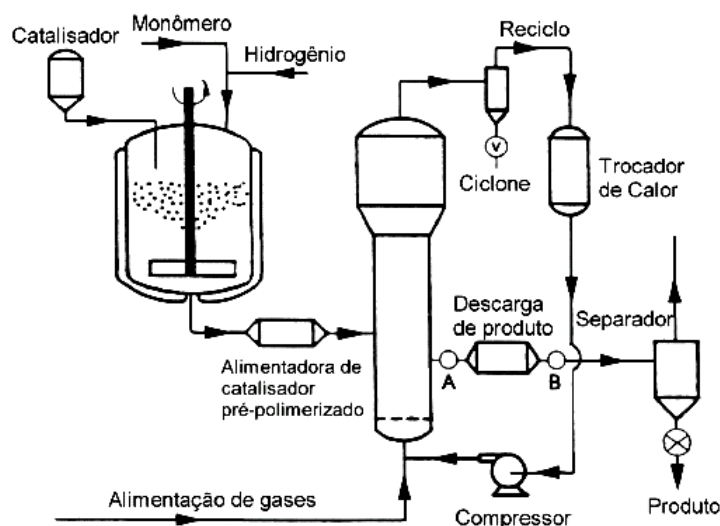


Figura 2.4: Processo BP Chemicals de polimerização de eteno em fase gás (XIE et al., 1994).

2.1.5 Processo Spherilene

O processo *Spherilene* foi desenvolvido em 1993 pela empresa italiana Montell, que atualmente faz parte do grupo Basell (GAMBETTA, 2001). O processo utiliza dois reatores fase gás em série para produção de polietileno e seus copolímeros, como polietileno de alta densidade, polietileno de média densidade, polietileno linear de baixa densidade e polietileno de ultra baixa densidade.

O processo *Spherilene* utiliza um reator *bulk* para pré-polimerização e dois reatores fase gás em série. O sistema catalítico é alimentado no reator de pré-polimerização junto com pequena quantidade de um hidrocarboneto inerte e monômero, e a reação ocorre em condições controladas. A corrente de saída da pré-polimerização entra no primeiro reator fase gás. A fluidização de cada reator é feita pela inserção de monômero através de um compressor. O calor da reação é retirado através de um trocador de calor na corrente de reciclo. A qualidade do polímero formado é controlada pela composição dos gases e a taxa de produção pela vazão de monômero e tempo de residência. O polímero é descarregado para o segundo reator através de um vaso de baixa pressão e o gás não utilizado retorna ao primeiro reator. Evitando a entrada de gás do primeiro para o segundo reator, pode-se alterar a composição dos gases para criar uma diferente matriz polimérica.

Condições de temperatura e pressão podem ser selecionadas independentemente para cada reator sem a necessidade de adição de mais catalisador. O polímero do segundo reator,

assim como o primeiro, é descarregado em um vaso de baixa pressão, de onde o gás é retirado e reinjetado no reator. O polímero é então colocado em uma unidade para retirada do monômero restante e desativação do catalisador. Um fluxo de vapor contra-corrente retira todo hidrocarboneto restante, que então é recuperado, secado e retorna ao processo. O polímero úmido provindo do vapor é secado com nitrogênio em um sistema de *loop* fechado, e então transportado para aditivagem e extrusão em *pellets*. A Figura 2.5 mostra um esquema do processo de polimerização *Spherilene*.

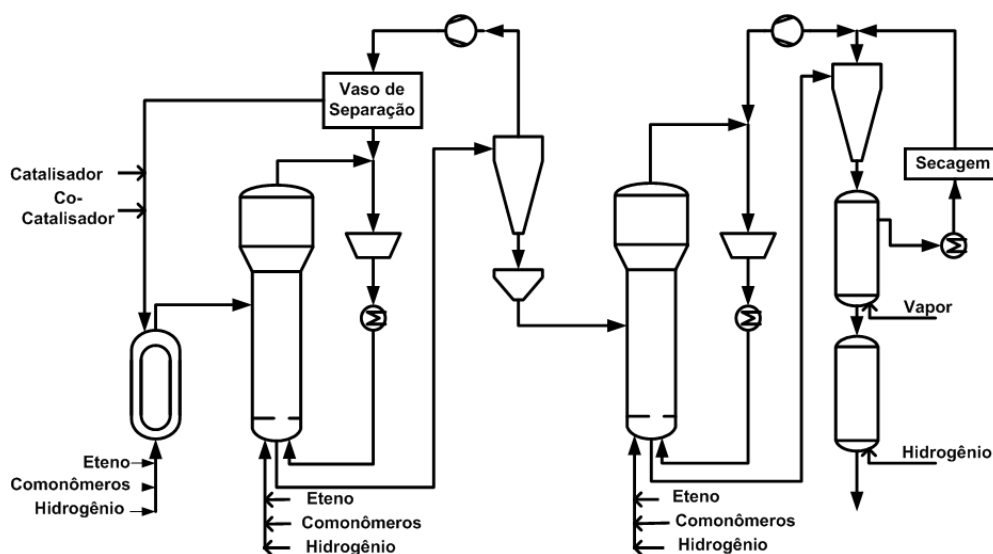


Figura 2.5: Esquema do processo *Spherilene*.

2.2 Processo de Polimerização Fase Líquida

A polimerização de olefinas em fase líquida industrial engloba os processos *slurry*, *bulk* e em solução. Uma breve descrição de cada processo é realizada abaixo, dando maior ênfase à polimerização em fase líquida de bancada.

2.2.1 Processo *Slurry* (em lama)

Os processos em lama contam com uma fase líquida, composta de solvente e gases dissolvidos, uma fase gasosa, composta pelos reagentes e uma fase sólida composta pelo polímero formado e pelo catalisador. Os principais atrativos desse tipo de processo são a maior facilidade no controle de temperatura, devido a utilização de um solvente, a ampla polidispersão obtida, a variedade de produtos (*grades*) que podem ser obtidos e a facilidade de transição entre os diferentes *grades*. Entretanto, o processo tem com desvantagens o alto custo

de operação e a baixa taxa de polimerização, devido ao inchamento do polímero com solvente. Os reatores são do tipo CSTR e produzem homopolímeros, copolímeros aleatórios e de impacto, com catalisadores Ziegler-Natta.

Os reatores *slurry* industriais operam a pressões de 2000 a 3000kPa e temperaturas de 353,15 a 393,15K, com um tempo de residência de 0,5 à 2h (WELLS et al., 2001). Um exemplo de processo *slurry* para a produção de polipropileno é o *Hercules*, que utiliza querosene como solvente. A desativação do catalisador é feita com álcool e possui equipamentos para separação do polímero atático (REGINATO, 2001).

2.2.2 Processo em solução

No processo em solução apenas uma fase líquida é encontrada, constituída de monômero e polímero em um dado solvente, em uma temperatura acima de 413,15K.

O processo em solução permitia inicialmente apenas a produção de polipropileno com propriedades muito específicas. Sua grande vantagem era ter a viscosidade reduzida, o que facilitava a remoção de calor do processo, entretanto a separação do polímero da solução era uma operação trabalhosa e cara.

Atualmente o processo em solução é utilizado na produção de poliolefinas elastômeras (POE), através da copolimerização de eteno com uma α -olefina, como buteno ou octeno. Esse novo polímero surgiu devido aos avanços dos catalisadores metalocênicos. Os maiores produtores de POE são a *DuPont Dow Elastomers*, *ExxonMobil Chemical* e a *Mitsui Chemicals*, através de catalisadores metalocênicos de geometria constrita (CGC – *Constrained Geometry Catalysts*) (WANG et al., 1998).

2.2.3 Processo Bulk (em massa)

O processo *bulk* é utilizado industrialmente na produção de polipropileno e tem como principal característica o fato de que o solvente é o próprio monômero liquefeito sob pressão, o que traz as vantagens de ter uma alta taxa de reação devido à alta concentração de monômero e à eliminação da etapa de remoção do solvente. Existem diversos processos que

operam desta forma, tais como os processos *Rexall* (da El Paso), *Exxon* (da Sumitomo), *Hypol* (da Mitsui) e o *Spheripol* (da Montell).

Processo Spheripol

Este processo foi desenvolvido pela Montell (hoje Basell), na década de 80 com o objetivo de produzir polipropileno, e conta com dois reatores *loop* em série (XIE et al., 1994). Os reatores são formados por duas seções tubulares conectadas no formato de um *loop*. As regiões retas são encamisadas, para remoção do calor de reação. Os reatores operam cheios de líquido, não apresentando fase vapor em equilíbrio.

O processo utiliza catalisadores Ziegler-Natta e conta com uma etapa de pré-polimerização em um pequeno reator *loop*, com uma temperatura inferior, para encapsular as partículas de catalisador com uma fina camada de polímero evitando a quebra do catalisador e a formação de partículas pequenas e desformes de polímero. O polímero produzido no primeiro reator é conduzido ao segundo, onde é adicionado mais monômero e hidrogênio. Para produção de copolímeros, um reator fase gás de leito fluidizado pode ser adicionado ao final do processo para incorporar uma camada de eteno ao propeno. No caso de se desejar produzir materiais poliméricos com quantidades elevadas de comonômero, como é o caso de materiais altamente resistentes ao impacto, acrescenta-se outro reator fase gás. Neste caso, o polímero após passar pela separação no vaso de *flash* segue para o reator de leito fluidizado onde a reação prossegue (Figura 2.6). A mistura gasosa é composta de eteno, propeno e hidrogênio. Uma segunda camada de copolímero eteno-propeno, também conhecida como *EPR (Ethylene Propylene Rubber)*, é formada na parte interna da matriz homopolimérica produzida nos reatores *loop*. Desta forma, a parte borrachosa do polímero fica isolada e impede aglomeração e deposição sobre as paredes do reator e demais equipamentos. Produtos multicamadas (*alloys*) também são produzidos com dois reatores tipo leito fluidizado em série no final do processo. Neste caso, os reatores *loop* produzem a matriz homopolimérica de propeno (polipropileno), o primeiro reator fase gás produz a fase borrachosa (*EPR*) e o segundo reator fase gás produz homopolímero de eteno (polietileno) internamente à camada borrachosa. As diferentes possibilidades de arranjo dos reatores permitem a produção de polímeros com um largo intervalo de propriedades físicas (REGINATO, 2001).

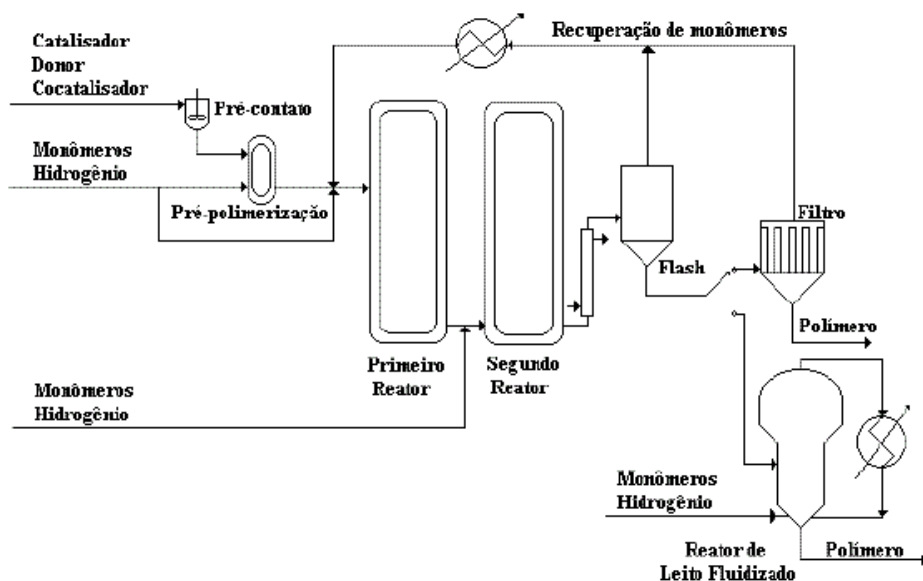


Figura 2.6: Processo *Spheripol* para produção de polipropileno (REGINATO, 2001).

2.2.4 Processo fase líquida em bancada

O processo de polimerização em fase líquida de bancada segue o mesmo princípio do processo *slurry*, pois utiliza solvente no meio reacional. O solvente tem como principal objetivo a retirada de calor da reação, resfriando o polímero. O eteno é polimerizado em um solvente (composto orgânico inerte) que contém a fase sólida (polímero e catalisador). A fase gasosa contém eteno, comonômeros, hidrogênio, solvente volatilizado e gases inertes.

Para polimerização em fase líquida o reator deve ser de aço inoxidável e encamisado, para permitir um melhor controle da temperatura, podendo esta ser feita através de um banho termostático ou adição de vapor. O reator necessita de medidores de vazão, medidores de temperatura, medidores de pressão e de um sistema de agitação eficiente. A Figura 2.7 mostra uma representação de um reator fase líquida de laboratório, onde (1) é o reator, (2) motor de agitação, (3) sistema de injeção do catalisador, (4) reservatórios dos reagentes gasosos, (5) reservatório de monômero e (6) controlador de vazão do monômero.

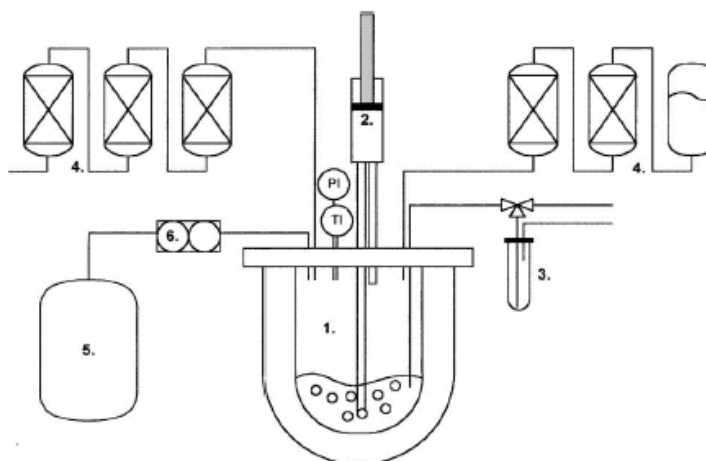


Figura 2.7: Esquema do reator de polimerização em fase líquida de bancada (PATER et al., 2001).

2.3 Catalisadores

Nos processos de polimerização em fase gás a preparação do catalisador e o desenvolvimento da morfologia da partícula de polímero são muito importantes para a eficiência da polimerização e operação do reator. Por isso é tão importante conhecer os diferentes tipos de catalisadores utilizados para produção de poliolefinas. Atualmente, são utilizados industrialmente catalisadores Ziegler-Natta, catalisadores de óxidos metálicos, catalisadores metallocênicos suportados para utilização em processos fase gás e catalisadores metallocênicos homogêneos para utilização em processos de solução.

A elevada atividade do catalisador é uma condição necessária para processos de polimerização em fase gás, entretanto, outras características também são importantes, como o comportamento cinético de copolimerização, o tamanho e o formato da partícula do catalisador. De acordo com Xie et al. (1994) um bom catalisador industrial para processos de polimerização em fase gás necessita:

- Alta produtividade;
- Comportamento cinético apropriado a cada tipo de reação;
- Boa morfologia e bom controle da morfologia do polímero;
- Boa incorporação de comonômeros;
- Facilidade na alimentação do reator;
- Baixo custo e boa reprodutibilidade.

2.3.5 Ziegler-Natta

Os catalisadores Ziegler-Natta compreendem uma vasta gama de variedades, e são usados para a polimerização de vários tipos de polímeros, destacando-se o polietileno e o polipropileno, tendo a capacidade de produzir tanto homopolímero quanto copolímero, trabalhando também em condições de baixa temperatura e de baixa pressão.

Um catalisador Ziegler-Natta é um complexo metálico, constituído por um metal (grupos I e III da tabela periódica), metais de transição dos grupos IV a VII e ligantes como íons cloro, que estabilizam o complexo, modificam sua reatividade e podem produzir seletividade no produto formado. Como exemplo pode-se citar o complexo de trietil-alumínio (AlEt_3) com o tetracloreto de titânio (TiCl_4), cujo mecanismo de polimerização do eteno, sugerido por Cossee e Arlman (Peacock, 2000) está ilustrado na Figura 2.8. Esse mecanismo é considerado monometálico, onde o centro ativo compreende um átomo coordenado de titânio com quatro átomos de cloro e um grupo alquil em uma configuração octaédrica com um sítio vazio. A molécula de eteno se coordena com o átomo de titânio ocupando o sítio vago e sendo inserida entre o metal e o alquil. Com isso, um novo sítio vago é gerado. A adição repetida de várias moléculas de eteno cria a cadeia polimérica (Peacock, 2000).

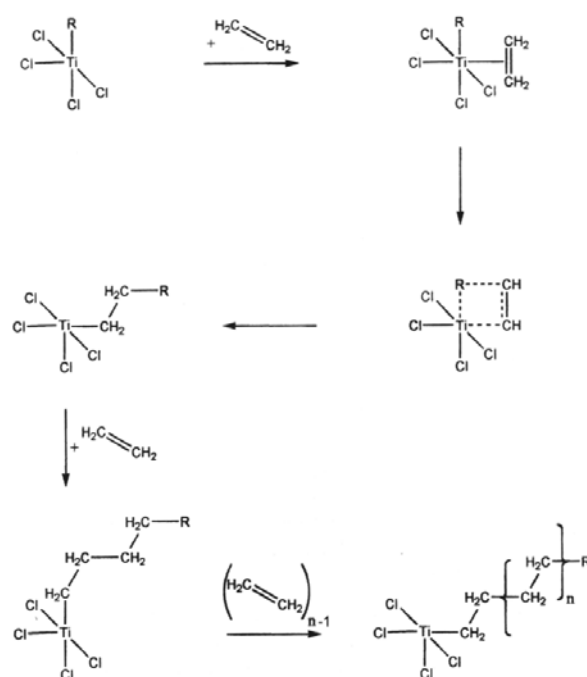


Figura 2.8: Polimerização de eteno utilizando catalisador Ziegler-Natta, onde R é o radical (PEACOCK, 2000).

Os catalisadores Ziegler-Natta foram inventados por Karl Ziegler e Giulio Natta no início da década de 50 e representaram um avanço revolucionário nos processos de polimerização de poliolefinas. Desde então, muitas modificações foram feitas para melhorar o desempenho desse tipo de catalisador, podendo sua história ser dividida em gerações de acordo com Cerruti (1999) e Reginato (2001), descritos no Apêndice B.

2.3.6 Óxido de Cromo

Os catalisadores a base de cromo são também chamados de catalisadores Phillips e são mais utilizados no processo UNIPOL, para produção de polietileno de alta densidade. Sua preparação consiste da impregnação de um composto contendo cromo, geralmente trióxido de cromo (CrO_3), em uma sílica porosa e posterior calcinação na presença de oxigênio para efetuar a ativação do sistema, fazendo com que o cromo se torne hexavalente e se disperse na superfície da sílica. A Figura 2.9 ilustra o processo de formação do catalisador de óxido de cromo e o mecanismo de polimerização por coordenação do eteno. A principal característica desse processo é que a ativação do catalisador é feita pelo próprio monômero.

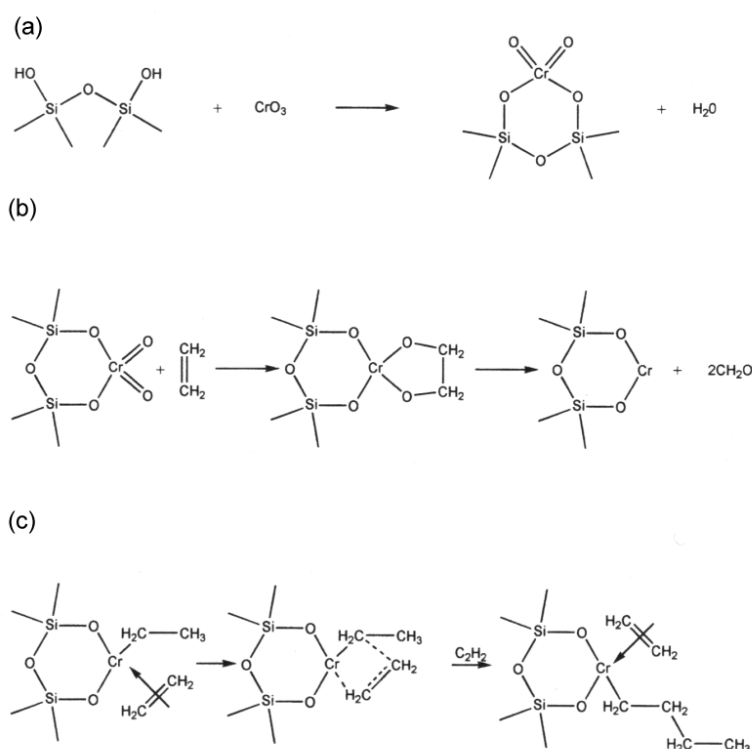


Figura 2.9: (a) processo de formação do catalisador; (b) redução para uma valência mais baixa, estado ativado; (c) possível forma como ocorre a reação de polimerização (PEACOCK, 2000).

2.3.7 Metallocenos

Os catalisadores metallocênicos são também chamados de catalisadores Ziegler-Natta homogêneos, pois contêm apenas um tipo de sítio ativo, e para Cerruti (1999) são considerados a quarta geração de Ziegler-Natta. Eles são constituídos de um átomo metálico do grupo IV (Ti, Zr ou Hf) com um ou dois ligantes ciclopentadienil (Cp) e dois ligantes alquil, haleto ou outro com um metilaluminoxano (MAO), que é o cocatalisador. Um metalloceno necessita ter uma ligação metal-carbono e uma vacância para o monômero entrar, ou não tem início a reação.

O primeiro metalloceno foi descoberto por Breslow e Natta e tinha a forma $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2/\text{AlEt}_2\text{-Cl}$, porém apresentava uma produtividade muito baixa, em torno de 300g de polímero por grama de Ti e pouca estabilidade. Entretanto, quando cocatalisado com AlEt_3 ou AlEtCl_2 tratados com água, sua produtividade e a massa molar do polímero formado aumentam (XIE et al., 1994). Em 1980, Kaminsky e Sinn obtiveram um aumento ainda maior na atividade utilizando Cp_2RCl_2 ($\text{R} = \text{Ti, Zr e Hf}$) e MAO como cocatalisador. Observaram também que o MAO era um ativador muito mais potente que os tradicionais compostos de alquilalumínio (SEVERN et al., 2005). A Figura 2.10 mostra alguns exemplos de catalisadores metallocênicos.

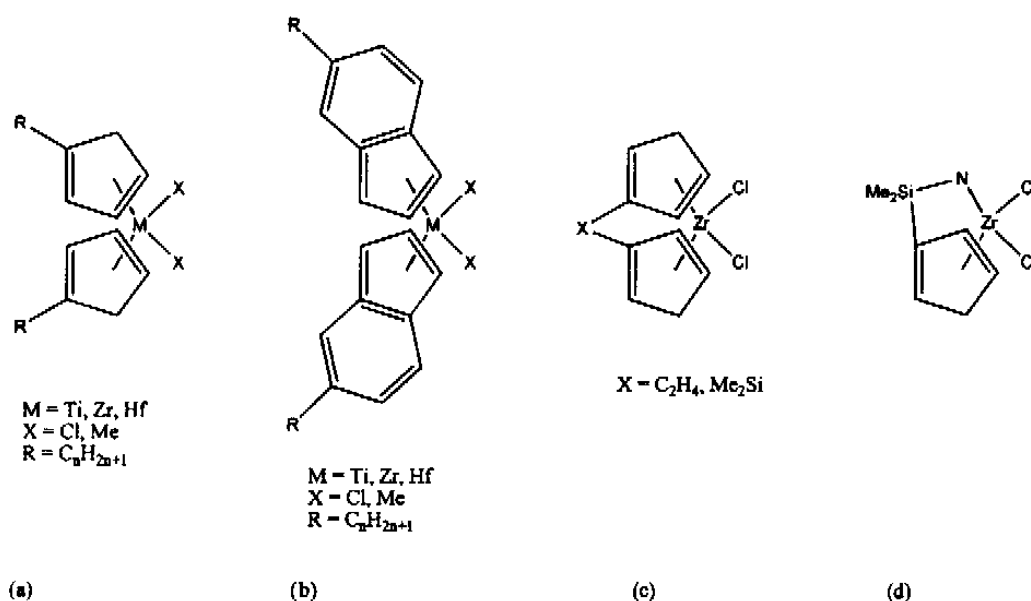


Figura 2.10: (a) Estrutura genérica do metalloceno; (b) metalloceno genérico com substituinte indenil; (c) "ponte" do metalloceno; (d) "geometria restrita do catalisador" (PEACOCK, 2000).

Os catalisadores metalocênicos são os mais estudados atualmente, e já estão em operação em algumas plantas industriais de polimerização de olefinas. Eles apresentam vantagens significativas sobre os catalisadores Ziegler-Natta, são mais eficientes, demonstram alta atividade e especificidade, produzindo um maior número de *grades* de polímero. São capazes de atuar no controle da microestrutura do polímero, produzindo polímeros com uma menor distribuição de massas molares, melhor incorporação de comonômero e controle do tamanho das ramificações (SEVERN et al., 2005).

De acordo com Hlatky (2000), apesar de todas essas qualidades, os metallocenos permaneceriam no laboratório caso não pudessem ser adaptados para os processos industriais de polimerização, pois os catalisadores homogêneos são solúveis em solventes orgânicos como tolueno ou hidrocarbonetos alifáticos. Devido a esse fato, a utilização em processos comerciais só poderia ser feita nos casos em que se produzissem polímeros de baixa cristalinidade, solúveis no diluente da reação ou onde se trabalha com temperaturas acima do ponto de fusão do polímero.

Em processos *slurry*, *bulk* e em fase gás, onde o polímero produzido tem alta densidade e cristalinidade (PEAD, PELBD) e é, portanto, insolúvel no diluente ou com uma corrente de fluidização, não é possível se utilizar catalisadores homogêneos a menos que o mesmo esteja fixado em um suporte insolúvel (HLATKY, 2000). Rodrigues et al. (2004) afirma que o uso do catalisador suportado aumenta o controle morfológico e a densidade do polímero final, e reduz a quantidade de MAO necessária, com isso reduzindo o custo do sistema catalítico.

Vários métodos de suporte e diferentes tipos de materiais têm sido testados em plantas industriais, onde já se obteve produtos com alta atividade catalítica e estreita distribuição de tamanho de partícula. Dentre os suportes mais utilizados pode-se citar a sílica, cloreto de magnésio, zeólitas, argilas, polímeros e muito outros. Hlatky (2000) cita três métodos para suportar catalisadores ativados por aluminoxanos: (1) suportar o aluminoxano e então reagir com o complexo metálico, (2) suportar o metalloceno e então reagir com o complexo metálico e (3) combinar o aluminoxano e o complexo metálico em um solvente antes de suportar.

Galland et al. (2004), comparou a homopolimerização de eteno e a copolimerização de eteno/hexeno em $(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ suportado em diversas sílicas modificadas com o sistema homogêneo e com a imobilização em sílica pura através da caracterização do polímero final

em termos de incorporação de comonômeros, cristalinidade, peso molecular e distribuição do peso molecular. Observou-se que a imobilização do metaloceno em sílica pura fazia com que a sílica bloqueasse o acesso ao centro da partícula de catalisador. Para se evitar esse problema introduziram-se espaçadores, como organosilanos e polimetilhidroxiloxano (PMHS), observando-se uma atividade catalítica três vezes maior que o catalisador suportado em sílica pura.

Bianchini et al. (2004) cita a importância da descoberta dos catalisadores metalocênicos suportados para a produção de poliolefinas, onde o sistema catalítico combina alta atividade com excelente estereo-seletividade. O polietileno produzido tem várias propriedades aprimoradas, como maior transparência, menos odor e gosto e maior resistência ao impacto, dentre outras.

2.4 Modelagem

A modelagem matemática é uma ferramenta de grande utilidade em diversas áreas da engenharia, como desenvolvimento de controladores, estudo de processos, desenvolvimento de produtos e dimensionamento de equipamentos. Para se obter a maior fidelidade possível entre o modelo e o processo este deve ter um número razoável de variáveis significantes, que sejam medidas facilmente e com confiança. As considerações a serem feitas acerca do modelo devem ser amplamente estudadas para assegurar que simplificações e omissões não comprometam o desempenho do modelo.

Na engenharia química a idealização de um modelo matemático é fundamental na análise de processos químicos, sendo amplamente utilizado em processos de polimerização e determinação da cinética de polimerização. Quando com caráter fenomenológico, esse modelo é obtido através de um conjunto de equações que descrevem o sistema, como as equações de balanço de massa e energia e equações cinéticas, geralmente representadas pelo método dos momentos. Para tanto é necessária a compreensão do processo de polimerização, dos fenômenos físicos e dos mecanismos de reações químicas. Os benefícios da modelagem de reatores são reconhecidos tanto no meio industrial quanto acadêmico.

De acordo com Xie et al. (1994), os primeiros estudos da cinética de polimerização do etileno foram desenvolvidos em 1963 utilizando catalisadores Ziegler-Natta convencionais, e

em 1969 com catalisadores Phillips. Após o desenvolvimento dos processos comerciais de polimerização em fase gás, surgiram cada vez mais pesquisas sobre a modelagem e a cinética de reatores de polimerização.

O primeiro trabalho sobre modelagem de polimerização em fase gás foi desenvolvido por Choi e Ray em 1985, onde o reator é dividido em duas seções, a seção expandida e o leito fluidizado, sendo que este ainda se divide em uma fase bolha e uma fase emulsão. Choy e Ray fizeram um estudo sobre o comportamento dinâmico de um reator de polimerização em leito fluidizado, levando em conta a transferência de massa e calor entre a fase bolha e a fase emulsão do leito, cujas relações foram obtidas a partir de Kunii e Levenspiel (1991). Esse modelo serviu de base para os trabalhos de vários outros autores e também para o desenvolvimento de um software de simulação comercial, o POLYRED.

Os problemas encontrados no controle dos reatores de polimerização foram analisados em McAuley (1991). Para este estudo, foram desenvolvidos um modelo cinético para dois sítios de catalisadores Ziegler-Natta, um modelo dinâmico para o estudo do controle de produção e das propriedades finais do polímero, uma metodologia para cálculo de propriedades *online*, e um procedimento para atualização de parâmetros do modelo.

McAuley et al. (1994) compararam as simulações de um modelo de reator em leito fluidizado com um modelo de reator assumindo mistura perfeita (CSTR), com as equações de fluidização modificadas de Choi e Ray (1985). Concluíram que o modelo do leito fluidizado pode ser aproximado por um reator assumindo mistura perfeita, onde a fase emulsão encontra-se na condição de fluidização mínima e a fase bolha é livre de partículas sólidas.

Xie et al. (1994) revisaram a cinética do processo de polimerização em fase gás e estenderam para catalisadores de óxido de cromo em modelagem de leito fluidizado com transferência de massa e calor entre as fases e na modelagem de um reator de mistura perfeita.

McAuley et al. (1995), analisaram as condições de operação na estabilidade de um modelo de reator CSTR, onde foi observado que a transferência de calor para as paredes do reator causa diferenças entre as dinâmicas de reatores de diferentes escalas.

Fernandes e Batista (1999) desenvolveram um modelo para um reator de copolimerização de leito fluidizado baseado em McAuley et al. (1990), capaz de prever as

características do polímero produzido e o crescimento da partícula, porém assumindo que a zona de emulsão não apresenta mistura homogênea. O modelo do reator e o modelo para caracterização das propriedades foram unidos mostrando ser possível se obter simulações sem pré-polimerização, não sendo possível quando se considera a fase emulsão completamente homogênea.

Fernandes e Lona (2001) apresentam um modelo heterogêneo envolvendo três fases, a fase bolha, a fase emulsão e a fase sólida, representada pelas partículas de polímero formado. Essa fase foi incluída no modelo partindo da consideração que ocorre segregação das partículas no leito do reator, onde as partículas grandes ocupam a parte inferior do leito e as partículas menores ocupam a parte superior do leito.

Gambetta (2001) desenvolveu dois modelos cinéticos para o processo UNIPOL de polimerização de eteno com catalisadores de cromo. Um modelo chamado de modelo completo foi desenvolvido visando estudos de processo e de controle, e o segundo, chamado de modelo reduzido foi desenvolvido a partir do modelo completo, com o objetivo de ser utilizado na estimação de parâmetros, não necessitando de malhas de controle para se manter nas condições de operação encontradas no reator industrial.

Em Fernandes e Lona (2003) o efeito da etapa de pré-polimerização na produção de polietileno é avaliado através do modelo desenvolvido em Fernandes e Lona (2001) com a adição da modelagem de um reator CSTR para a pré-polimerização.

Alizadeh et al. (2004), utilizando o modelo cinético desenvolvido por McAuley et al. (1994), modelou um reator fase gás de leito fluidizado para produção de PELBD como uma série de tanques. Um modelo dinâmico de duas fases foi avaliado, com a presença de partículas sólidas na fase bolha e a variação de concentração de partículas na fase emulsão com a velocidade superficial do gás no reator, partindo de Cui et al. (2000). Esse modelo foi capaz de prever o comportamento do reator e as propriedades finais do polímero de maneira satisfatória.

Harshe et al. (2004) desenvolveu um modelo único que englobasse a predição das propriedades do polímero e também a distribuição de tamanho de partícula, em processos de polimerização de poliolefinas em fase gás, baseado em modelos já existentes. A determinação das propriedades do produto e do desempenho do reator é abordada pelo método dos estados

constantes por McAuley et al. (1994) e Fernandes e Lona (2001) e de maneira dinâmica por Choi e Ray (1985), Hatzantonis et al. (2000) e Alizadeh et al. (2004), enquanto que outros autores modelaram a distribuição do tamanho das partículas no reator, como Zacca et al. (1996), Khang e Lee (1997) e Hatzantonis et al. (1998).

Os trabalhos citados mostram a importância de se obter modelos matemáticos que representem fielmente o processo considerado e permitam efetuar alterações de propriedades, processo e produtos com maior eficiência e alta rentabilidade.

Capítulo 3

Cinética e Modelagem

Para esse trabalho, foram adaptados modelos fenomenológicos existentes que representam os processos de polimerização em fase gás e fase líquida através do estudo da cinética de ambos os processos. Para a copolimerização em um reator bancada em fase líquida foi feita uma adaptação do modelo desenvolvido por Fisch (2004) para homopolimerização de eteno. Para o processo em fase gás, utilizou-se um modelo de copolimerização em um reator industrial fase gás desenvolvido por Gambetta (2001) para o processo UNIPOL e adaptado por Neumann (2005) para o processo *Spherilene*.

Primeiramente é descrita a cinética da reação de polimerização, que contempla os modelos em fase líquida e fase gás e depois se aborda cada um dos modelos em separado.

3.1 Modelagem cinética da copolimerização de eteno e buteno

De acordo com Xie et al. (1994), pode se afirmar que a reação química de polimerização do eteno ocorre na interface entre o catalisador sólido e a matriz polimérica, onde estão localizados os sítios ativos. Partindo do estado gasoso até o estado sólido, a molécula de eteno sofre uma severa transição físico-química. O meio reacional varia com a composição do catalisador, composição dos reagentes e condições de operação do reator. Embora exista grande quantidade de estudos em sistemas catalíticos Ziegler-Natta, nenhum mecanismo de reação química conseguiu descrever completamente o comportamento cinético de copolimerização e homopolimerização do eteno, devido a complexidade desses sistemas.

Não obstante, as reações elementares já foram definidas, e incluem a formação de sítios ativos, inserção do monômero na cadeia em crescimento, reações de transferência de cadeia, e desativação catalítica. A maioria desses mecanismos é baseada em informações sobre a taxa de polimerização, massa molar, distribuição de massas molares, microestrutura da cadeia e concentração de sítios ativos.

Um dos produtos da reação de polimerização do eteno é o PELBD. Esse polímero é produzido através de um processo de copolimerização e, portanto, é necessária a compreensão do comportamento cinético e de sua influência sobre as características do polímero formado. O mecanismo para esse processo surgiu de modificações do mecanismo de homopolimerização.

3.1.1 Modelo cinético

A cinética de polimerização com catalisadores Ziegler-Natta é relativamente complexa. Desta forma, é usual considerar que a reação de polimerização ocorre de acordo com um conjunto de reações fundamentais. Assim, as equações das taxas de reação tomam uma forma mais simples.

Neste trabalho, o modelo cinético é composto pelas reações que envolvem a formação e terminação do polímero e reações de ativação e desativação de sítios, conforme a Tabela 3.1, de acordo com Gambetta (2001) e Neumann (2005).

Tabela 3.1: Reações implementadas no modelo cinético.

	Monômero (M_i)	Hidrogênio (H)	Oxigênio (O)	Impurezas (X)	Alquil-Alumínio (A)	Espontânea (Sp)
Ativação de sítios (a)	X	X			X	X
Iniciação de cadeia (P_{0i})	X					
Propagação de cadeia (P_{ij})	X					
Transferência de cadeia (c)	X	X	X			X
Desativação de sítios (d)		X	X	X	X	X
Transformação de sítios (t)						X
Reações com alquil-alumínio (e)			X	X		

Embora outros trabalhos (HUTCHINSON, 1992; ZACCA, 1991) apresentem um grande número de reações, neste trabalho são consideradas apenas as reações principais, como iniciação, propagação e terminação da cadeia polimérica. As reações de ativação de sítios não foram consideradas, pois em ambos os reatores o catalisador já entra no reator em estado

ativado. As reações de transformação de sítios e com alquil-alumínio também não foram utilizadas no presente estudo, devido à dificuldade de se encontrar na literatura as constantes cinéticas específicas dessas reações. Uma reação espontânea é caracterizada por ocorrer sem o auxílio de qualquer outro componente da reação.

Nas equações listadas a seguir, o primeiro índice subscrito representa o tipo de reação ou as espécies envolvidas na reação (no caso de iniciação e propagação) e o segundo sempre representará as espécies envolvidas na reação.

O primeiro índice sobrescrito se refere ao tipo de sítio (k) e o segundo, quando existir, se refere ao vetor que indica o número de monômeros de cada tipo incorporados a uma molécula de polímero ($\bar{n}$). A mesma simbologia será utilizada nas constantes cinéticas e para a ordem da reação (O).

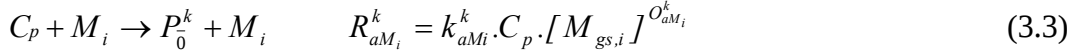
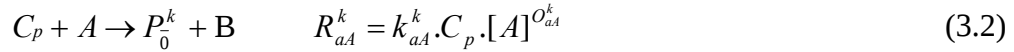
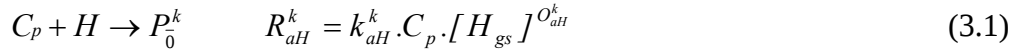
Nas taxas de reação (R), o primeiro índice subscrito pode se referir à ativação de sítios (a), iniciação de cadeia com monômero tipo i (P_{0i}), propagação de cadeia de polímero terminado em monômero i com monômero j (P_{ij}), transferência de cadeia (c), desativação de sítios (d), transformação de sítios (t), e reações com alquil-alumínio (e).

Os componentes gasosos que aparecem nas taxas de reação são aqueles presentes na fase gás adsorvida (reator fase gás) ou solubilizados na fase líquida (reator fase líquida), como os monômeros ($M_{gs,i}$), hidrogênio (H_{gs}), nitrogênio (N_{gs}), oxigênio (O_{gs}) e impurezas (X_{gs}). Os demais componentes são os existentes na fase sólida, como sítios potenciais (C_p), sítios ativos do tipo k (P_0^k), sítios mortos (C_d), subproduto (B), polímero vivo de comprimento de cadeia $\bar{n}$ em sítio do tipo k e terminado em monômero tipo i ($P_{n,i}^k$), polímero morto de comprimento de cadeia $\bar{n}$ do tipo k (D_n^k) e alquil-alumínio (A).

Abaixo são apresentadas todas as equações do modelo cinético, juntamente com suas respectivas taxas de reação.

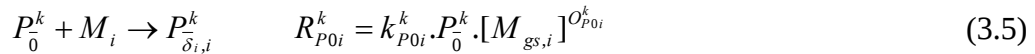
Reação de ativação de sítios

Considera-se que o sítio potencial (C_p) pode ser ativado por hidrogênio, alquil-alumínio, monômero e espontaneamente, conforme demonstrado nas Equações de 3.1 a 3.4.



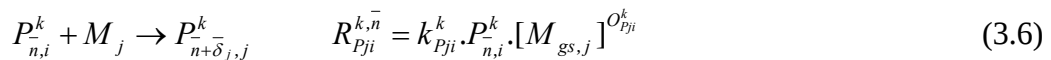
Reação de iniciação de cadeia

A reação de iniciação de cadeia representa o acoplamento da primeira unidade monomérica em um sítio ativo, conforme Equação 3.5. $\bar{\delta}_i$ representa o vetor do comprimento de cadeia do polímero.



Reação de propagação de cadeia

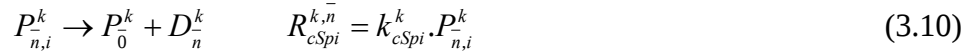
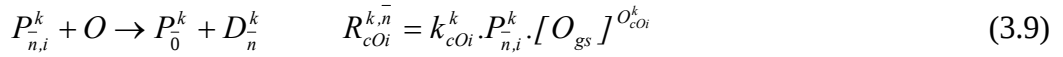
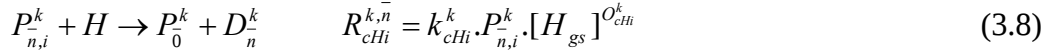
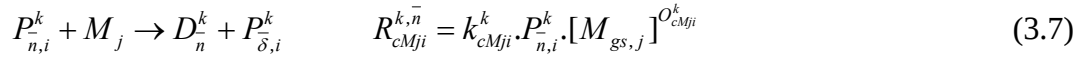
A propagação da cadeia é a etapa de crescimento do polímero, onde são adicionadas mais unidades monoméricas, conforme demonstrado na Equação 3.6.



onde o índice subscrito P_{ji} é a forma simplificada de representar o termo $P_{n+\bar{\delta}_j,j}^k$. O polímero em crescimento recebe o nome de polímero vivo.

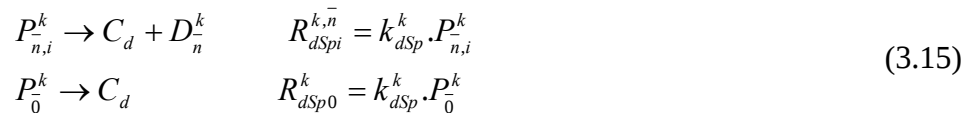
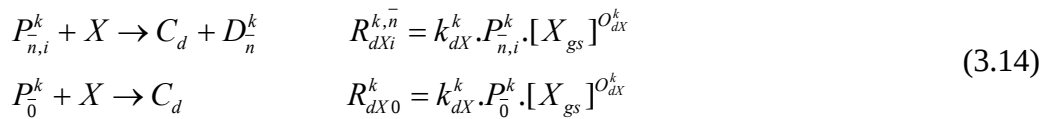
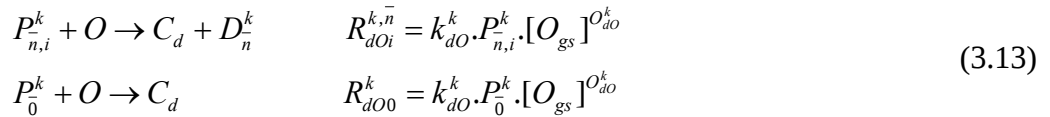
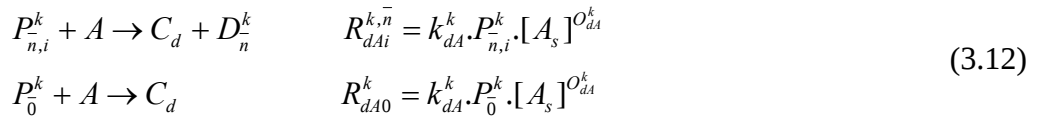
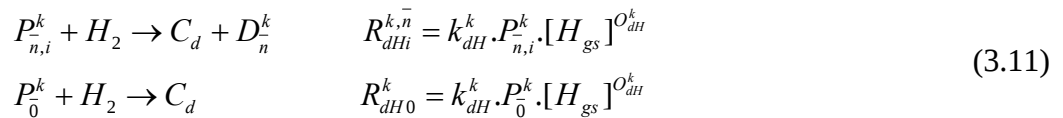
Reação de transferência e terminação de cadeia

Quando a cadeia é terminada, libera um sítio ativo capaz de iniciar uma nova cadeia. A terminação de uma cadeia pode ser feita pelo próprio monômero, pelo hidrogênio, pelo oxigênio ou espontaneamente, representados respectivamente pelas Equações 3.7 a 3.10. O polímero gerado nessas reações não tem mais a capacidade de crescer e recebe o nome de polímero morto.



Reação de desativação de sítios

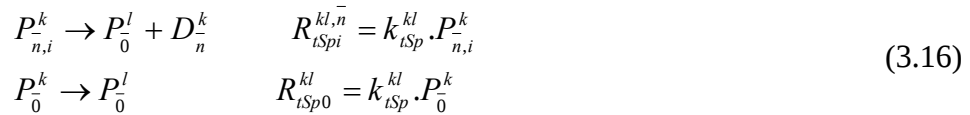
As reações de desativação de sítios, Equações de 3.11 a 3.15, fazem com que os sítios ativos e as cadeias de polímero em crescimento, convertam-se, respectivamente, em sítios mortos e cadeias de polímero morto. A reação pode também ocorrer a partir de um sítio ativo, gerando apenas o sítio morto.



onde o segundo índice subscrito das taxas se refere ao sítio desativado com hidrogênio (H_i ou H_0), com alquil-alumínio (A_i ou A_0), com oxigênio (O_i ou O_0), com impurezas (X_i ou X_0) ou espontânea (Sp_i ou Sp_0). Como os parâmetros cinéticos são considerados iguais para os sítios ativos e o polímero vivo, não são escritos os sub-índices 0 e i , respectivamente.

Reação de transformação de sítios

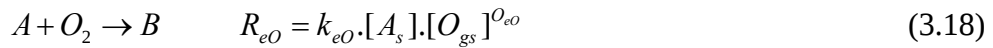
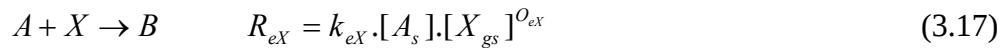
Essas reações foram incluídas no modelo com o objetivo de capturar efeitos de tempo de residência nas propriedades do produto, utilizando um segundo tipo de sítio com uma velocidade relativa menor que a velocidade do primeiro sítio. A transformação de sítio pode ocorrer apenas de maneira espontânea, conforme Equação 3.16.



onde o termo sobrescrito kl representa o tipo de sítio consumido (k) e o sítio gerado (l).

Reação com Alquil-alumínio

O alquil-alumínio, além de ser o cocatalisador, é colocado em excesso devido á sua capacidade de combinação com o oxigênio e outras impurezas que poderiam afetar as reações de polimerização. As reações com alquil-alumínio incluídas no modelo são mostradas nas Equações 3.17 e 3.18.



3.1.2 Taxas de consumo por componente

A partir das equações cinéticas descritas acima, é possível escrever as taxas de reações para cada um dos componentes. As taxas de consumo de cada componente estão representadas nas Equações de 3.19 a 3.30 e permitirão definir as equações de balanço de massa e energia de maneira mais simplificada e de fácil entendimento.

Hidrogênio

$$R_H = - \sum_{k=1}^{ns} \left(R_{aH}^k + R_{dH0}^k + \sum_{i=1}^{nm} \sum_{n=\delta_i}^{\infty} \left(R_{dHi}^{k,\bar{n}} + R_{cHi}^{k,\bar{n}} \right) \right) \quad (3.19)$$

Alquil-alumínio

$$R_A = -\sum_{k=1}^{ns} \left(R_{aA}^k + R_{dA0}^k + \sum_{i=1}^{nm} \sum_{n=\bar{\delta}_i}^{\infty} R_{dAi}^{k,\bar{n}} \right) - R_{eX} - R_{eO} \quad (3.20)$$

Monômero

A taxa de reação para o monômero do tipo i pode ser dada por:

$$R_{M_i} = -\sum_{k=1}^{ns} \left(R_{aMi}^k + R_{P0i}^k + \sum_{j=1}^{nm} \sum_{n=\bar{\delta}_i}^{\infty} \left(R_{Pij}^{k,\bar{n}} + R_{cMij}^{k,\bar{n}} \right) \right) \quad (3.21)$$

Sítios potenciais

$$R_{Cp} = -\sum_{k=1}^{ns} \left(R_{aH}^k + R_{aA}^k + R_{aSp}^k + \sum_{i=1}^{nm} R_{aMi}^k \right) \quad (3.22)$$

Sítios ativos

Para cada tipo de sítio ativo (k) obtém-se a seguinte equação de taxa de reação:

$$R_{I_0^k} = \left[R_{aH}^k + R_{aA}^k + R_{aSp}^k - R_{dH0}^k - R_{dA0}^k - R_{dO0}^k - R_{dX0}^k - R_{dSp0}^k + \sum_{i=1}^{nm} \left(R_{aMi}^k - R_{P0i}^k + \sum_{n=\bar{\delta}_i}^{\infty} \left(R_{cHi}^{k,\bar{n}} + R_{cOi}^{k,\bar{n}} + R_{cSpi}^{k,\bar{n}} + \sum_{\substack{l=1 \\ l \neq k}}^{ns} R_{tSpi}^{lk,\bar{n}} \right) \right) + \sum_{\substack{l=1 \\ l \neq k}}^{ns} \left(R_{tSp0}^{lk} - R_{tSp0}^{kl} \right) \right] \quad (3.23)$$

Sítios mortos

$$R_{Cd} = \sum_{k=1}^{ns} \left(R_{dH0}^k + R_{dA0}^k + R_{dO0}^k + R_{dX0}^k + R_{dSp0}^k + \sum_{i=1}^{nm} \sum_{n=\bar{\delta}_i}^{\infty} \left(R_{dHi}^{k,\bar{n}} + R_{dAi}^{k,\bar{n}} + R_{dOi}^{k,\bar{n}} + R_{dXi}^{k,\bar{n}} + R_{dSpi}^{k,\bar{n}} \right) \right) \quad (3.24)$$

Impurezas

$$R_X = -\sum_{k=1}^{ns} \left(R_{cX0}^k + \sum_{i=1}^{nm} \sum_{n=\bar{\delta}_i}^{\infty} R_{dXi}^{k,\bar{n}} \right) - R_{eX} \quad (3.25)$$

Oxigênio

$$R_{O_2} = -\sum_{k=1}^{ns} \left(R_{dO0}^k + \sum_{i=1}^{nm} \sum_{\bar{n}=\bar{\delta}_i}^{\infty} \left(R_{cOi}^{k,\bar{n}} + R_{dOi}^{k,\bar{n}} \right) \right) - R_{eO} \quad (3.26)$$

Subproduto

$$R_B = \sum_{k=1}^{ns} R_{aA}^k + R_{eX} + R_{eO} \quad (3.27)$$

Polímero Vivo

A taxa de reação para o polímero vivo de comprimento de cadeia $\bar{n}$, grupo terminal i e sítio do tipo k , pode ser escrita como:

$$R_{P_{n,i}^k} = \left(R_{P0i}^k + \sum_{j=1}^{nm} \sum_{\bar{m}=\bar{\delta}_j}^{\infty} R_{cMij}^{k,\bar{m}} \right) \delta(\bar{n} - \bar{\delta}_i) + \sum_{j=1}^{nm} \left(R_{Pij}^{k,\bar{n}-\bar{\delta}_i} - R_{Pji}^{k,\bar{n}} \right) - \alpha_i^k \cdot P_{n,i}^k \quad (3.28)$$

onde a função $\delta(\bar{n} - \bar{\delta}_i)$ tem o comportamento: $\delta(\bar{n} - \bar{\delta}_i) = \begin{cases} 1, & \text{se } \bar{n} = \bar{\delta}_i \\ 0, & \text{se } \bar{n} \neq \bar{\delta}_i \end{cases}$.

O vetor $\bar{n}$ tem tamanho igual ao número de monômeros utilizados, e cada uma de suas posições indica a quantidade de moléculas de monômero, daquele determinado tipo, incorporado ao sistema.

Na Equação 3.28 o primeiro termo representa as reações de formação dos polímeros com comprimento de cadeia $\bar{\delta}_i$, o segundo termo é o que leva em conta as reações de propagação e o terceiro termo relaciona as reações de transferência, desativação e transformação de sítios, que por comodidade foram agrupadas como $\alpha_i^k \cdot P_{n,i}^k$, onde α_i^k é dado por:

$$\alpha_i^k = \left[\begin{aligned} & k_{cHi}^k \cdot [H_{gs}]^{O_{cHi}^k} + k_{cSpi}^k + \sum_{j=1}^{nm} k_{cMji}^k \cdot [M_{gs,j}]^{O_{cMji}^k} + k_{cOi}^k \cdot [O_{gs}]^{O_{cOi}^k} + \sum_{\substack{l=1 \\ l \neq k}}^{ns} k_{tSp}^{kl} + \\ & k_{dHi}^k \cdot [H_{gs}]^{O_{dHi}^k} + k_{dA}^k \cdot [A_s]^{O_{dA}^k} + k_{dX}^k \cdot [X_{gs}]^{O_{dX}^k} + k_{dSp}^k + k_{dOi}^k \cdot [O_{gs}]^{O_{dOi}^k} \end{aligned} \right] \quad (3.29)$$

Polímero Morto

A taxa de reação para o polímero, com comprimento de cadeia $\bar{n}$ e sítio do tipo k , é dada pela Equação 3.30.

$$R_{D_n^k} = \sum_{i=1}^{nm} \alpha_i^k \cdot P_{n,i}^k \quad (3.30)$$

3.1.3 Distribuição de momentos e suas taxas de variação

Como pode ser visto nos itens anteriores, várias reações envolvem as cadeias de polímero em crescimento, as quais podem variar de uma unidade monomérica até infinito, de modo que, para manter o registro da quantidade de cada uma dessas espécies seriam necessários infinitos balanços de massa. Essa distribuição de comprimentos de cadeias poliméricas pode ser descrita pela definição dos momentos do polímero, possibilitando a modelagem de propriedades do polímero utilizando um número finito e razoável de equações diferenciais. Os momentos do polímero são definidos nas Equações de 3.31 a 3.42 da seguinte forma:

Momento do polímero vivo

$$\mu_{f,i}^k = \sum_{n=\delta_i}^{\infty} \bar{n}^{\bar{f}} \cdot P_{n,i}^k \quad (3.31)$$

Momento do polímero morto

$$v_{\bar{f}}^k = \sum_{n=\delta_i}^{\infty} \bar{n}^{\bar{f}} \cdot D_n^k \quad (3.32)$$

Momento do polímero bulk

O momento *bulk* é a soma dos momentos dos polímeros vivos e mortos.

$$\lambda_{\bar{f}}^k = \sum_{i=1}^{nm} \mu_{f,i}^k + v_{\bar{f}}^k \quad (3.33)$$

O vetor $\bar{f}$ representa a ordem do momento, e o termo $\bar{n} = \bar{n}_1 \cdot \bar{n}_2 \cdot \dots \cdot \bar{n}_{nm}$.

Momentos de ordem zero

Os momentos de ordem zero do polímero representam a concentração de polímero terminado em um determinado tipo de monômero e originado em um determinado sítio, sendo definido para o polímero vivo, morto e *bulk*, em base molar, pelas Equações 3.34, 3.35 e 3.36, juntamente com suas respectivas taxas de reação para um sítio do tipo k e monômero i . O desenvolvimento completo das equações das taxas de variação dos momentos está apresentado no Apêndice C, conforme Gambetta (2001).

$$\mu_{0,i}^k = \sum_{n=\delta_i}^{\infty} P_{n,i}^k \quad (3.34)$$

$$R_{\mu_{0,i}^k} = R_{P0i}^k + \sum_{j=1}^{nm} k_{cMij}^k \cdot \mu_{0,j}^k \cdot [M_{gs,i}]^{O_{Pij}^k} + \sum_{j=1}^{nm} \left(k_{Pij}^k \cdot \mu_{0,j}^k \cdot [M_{gs,i}]^{O_{Pij}^k} - k_{Pji}^k \cdot \mu_{0,i}^k \cdot [M_{gs,j}]^{O_{Pji}^k} \right) - \alpha_i^k \cdot \mu_{0,i}^k$$

$$v_0^k = \sum_{n=\delta_i}^{\infty} D_n^k \quad (3.35)$$

$$R_{v_0^k} = \sum_{i=1}^{nm} \alpha_i^k \cdot \mu_{0,i}^k$$

$$\lambda_0^k = \sum_{i=1}^{nm} \mu_{0,i}^k + v_0^k \quad (3.36)$$

$$R_{\lambda_0^k} = R_{P0i}^k + \sum_{j=1}^{nm} k_{cMij}^k \cdot \mu_{0,j}^k \cdot [M_{gs,i}]^{O_{Mij}^k}$$

Momentos de ordem um

Os momentos de ordem um do polímero representam o número de unidades de um tipo de monômero que está presente na cadeia do polímero. Os momentos de ordem um com relação a um determinado monômero, em base molar, para os polímeros vivo, morto e *bulk* e suas taxas, são dados, respectivamente, por:

$$\mu_{\delta_l, i}^k = \sum_{n=\delta_l}^{\infty} \bar{n}^{-\bar{\delta}_l} \cdot P_{n, i}^k$$

$$R_{\mu_{\delta_l}^k} = \sum_{j=1}^{nm} \left[\delta(i-l) \left(R_{p0i}^k + \sum_{j=1}^{nm} k_{cMij}^k \cdot \mu_{0, j}^k \cdot [M_{gs, i}]^{O_{Mij}^k} \right) + \sum_{j=1}^{nm} \left(k_{Pij}^k \cdot \left(\mu_{\delta_l, j}^k + \delta(i-l) \mu_{0, j}^k \right) [M_{gs, i}]^{O_{Pij}^k} - k_{Pji}^k \cdot \mu_{\delta_l, j}^k \cdot [M_{gs, i}]^{O_{Pij}^k} \right) - \alpha_i^k \cdot \mu_{\delta_l, i}^k \right] \quad (3.37)$$

$$v_{\delta_l}^k = \sum_{n=\delta_l}^{\infty} \bar{n}^{-\bar{\delta}_l} \cdot D_n^k$$

$$R_{v_{\delta_p}^k} = \sum_{i=1}^{nm} \alpha_i^k \cdot \mu_{\delta_p, i}^k \quad (3.38)$$

$$\lambda_{\delta_l}^k = \sum_{i=1}^{nm} \mu_{\delta_l, i}^k + v_{\delta_l}^k$$

$$R_{\lambda_{\delta_l}^k} = \sum_{i=1}^{nm} \left(\delta(i-l) \left(R_{p0i}^k + \sum_{j=1}^{nm} k_{cMij}^k \cdot \mu_{0, j}^k \cdot [M_{gs, i}]^{O_{Mij}^k} \right) + \delta(i-l) \cdot \sum_{j=1}^{nm} k_{Pij}^k \cdot \mu_{0, j}^k \cdot [M_{gs, i}]^{O_{Pij}^k} \right) \quad (3.39)$$

Momentos de ordem dois

Os momentos de ordem dois do polímero estão relacionados com a variância da distribuição dos pesos moleculares, podendo ser definidos para o polímero vivo, morto e *bulk*, respectivamente nas Equações 3.40, 3.41 e 3.42. Como o único momento de ordem dois utilizado no modelo é o momento do polímero *bulk*, para o cálculo das propriedades finais do polímero, apenas a sua taxa de variação é apresentada.

$$\mu_{\delta_l + \bar{\delta}_p, i}^k = \sum_{n=\delta_l}^{\infty} \bar{n}^{-\bar{\delta}_l + \bar{\delta}_p} \cdot P_{n, i}^k \quad (3.40)$$

$$v_{\delta_l + \bar{\delta}_p}^k = \sum_{n=\delta_l}^{\infty} \bar{n}^{-\bar{\delta}_l + \bar{\delta}_p} \cdot D_n^k \quad (3.41)$$

$$\begin{aligned}
\lambda_{\bar{\delta}_l + \bar{\delta}_p}^k &= \sum_{i=1}^{nm} \mu_{\bar{\delta}_l + \bar{\delta}_p, i}^k + v_{\bar{\delta}_l + \bar{\delta}_p}^k \\
\lambda_2 &= \sum_{k=1}^{ns} \sum_{l=1}^{nm} \sum_{p=1}^{nm} \lambda_{\bar{\delta}_l + \bar{\delta}_p}^k \quad (3.42) \\
R_{\lambda_2} &= \sum_{k=1}^{ns} \sum_{l=1}^{nm} \sum_{p=1}^{nm} \sum_{i=1}^{nm} \left[\left(R_{P0i}^k + \sum_{j=1}^{nm} k_{cMij}^k \cdot \mu_{0,j}^k [M_{gs,i}]^{O_{Mij}^k} \right) \delta(i-l) \delta(i-p) + \right. \\
&\quad \left. + \sum_{j=1}^{nm} \left(k_{Pij}^k [M_{gs,i}]^{O_{Pij}^k} \cdot \left(\delta(i-l) \cdot \mu_{\bar{\delta}_l, j}^k + \delta(i-p) \cdot \mu_{\bar{\delta}_p, j}^k + \delta(i-l) \delta(i-p) \cdot \mu_{0,j}^k \right) \right) \right]
\end{aligned}$$

3.1.4 Massas molares

A massa molar de um polímero tem grande importância na sua síntese e aplicações, pois muitas propriedades mecânicas dependem fortemente dela. Como um polímero é uma mistura de moléculas de diferentes massas molares faz-se necessário o conhecimento da sua distribuição para em conjunto com a média ter-se uma caracterização adequada do mesmo.

O controle da média e da distribuição de massa molar é freqüentemente usado para obter e melhorar certas propriedades físicas no polímero. Agregando equações para o cálculo das massas molares ao modelo é possível obter características do produto final em função das condições de operação.

O grau de polimerização médio em número ($DP_{n_i}^k$) representa o número médio de unidades repetitivas de um determinado monômero do tipo i por cadeia de polímero originada por um determinado tipo de sítio k , dada pela relação entre os momentos de ordem zero e um, através da seguinte equação:

$$DP_{n_i}^k = \frac{\lambda_{\bar{\delta}_i}^k}{\lambda_0^k} \quad (3.43)$$

A Equação 3.43, calculada com os momentos de ordem zero e um do polímero *bulk*, dá a propriedade acumulada no reator. Para se determinar a propriedade instantânea, deve-se utilizar os momentos do polímero vivo.

A partir dessa definição é possível obter a massa molecular média numérica ($\overline{M}_n^k$) para o polímero formado pelo sítio k , através da seguinte equação:

$$\overline{M}_n^k = \sum_{i=1}^{nm} M_{M_i} \cdot DP_{n_i}^k \quad (3.44)$$

onde M_{M_i} é a massa molar do monômero i .

O grau de polimerização médio em massa ($DP_{w_i}^k$) é obtido a partir da relação entre os momentos *bulk* de ordem um e dois, resultando na seguinte equação:

$$DP_{w_i}^k = \frac{\lambda_2}{\lambda_{\delta_i}^k} \quad (3.45)$$

A partir dessa definição é possível obter a massa molecular média em massa ($\overline{M}_w^k$), para o polímero formado pelo sítio k conforme a equação abaixo:

$$\overline{M}_w^k = \sum_{i=1}^{nm} M_{M_i} \cdot DP_{w_i}^k \quad (3.46)$$

A caracterização somente pela média numeral, sem considerar a dispersão, pode ser extremamente enganosa. Para tanto se utiliza a razão entre as duas médias, $\overline{M}_w / \overline{M}_n$, conhecida como polidispersão e dependente da distribuição. A polidispersão seria unitária para um polímero perfeitamente monodisperso sendo que os polímeros reais têm polidispersão muito maior que a unidade. No modelo incluiu-se equações para a polidispersão global (PD) ou por sítio (PD^k) do produto.

$$PD = \frac{\lambda_2 \sum_{k=1}^{ns} \lambda_0^k}{\left(\sum_{k=1}^{ns} \sum_{i=1}^{nm} \lambda_{\delta_i}^k \right)^2} \quad (3.47)$$

$$PD^k = \frac{\lambda_2 \lambda_0^k}{\left(\sum_{i=1}^{nm} \lambda_{\delta_i}^k \right)^2} \quad (3.48)$$

O índice de fluidez do polímero (MI) pode ser calculado pela equação empírica encontrada em McAuley (1991), com os parâmetros ajustados a dados experimentais.

$$MI = \left(\frac{\overline{M}_w}{111525} \right)^{-1/0.288} \quad (3.49)$$

onde o $\overline{M}_w$ é a massa molar média em massa do polímero, definida como:

$$\overline{M}_w = \sum_{i=1}^{nm} M_{M_i} \cdot \frac{\lambda_2}{\sum_{k=1}^{ns} \lambda_{\delta_i}^k} \quad (3.50)$$

3.2 Modelo do reator fase líquida

A modelagem de um reator experimental de homopolimerização em fase líquida foi desenvolvida por Fisch (2004), onde a validação foi feita com dados oriundos de um planejamento experimental de homopolimerização de eteno. O modelo contempla os princípios de conservação de massa e energia, com um esquema cinético amplo, para permitir estudos de copolimerização do eteno, sendo considerado genérico em termos do número de monômeros envolvidos e número de sítios usados na descrição do catalisador. Para utilização neste trabalho o modelo foi adaptado para a copolimerização de eteno e buteno.

O modelo global do processo conta com as seguintes etapas: modelagem do sistema de troca térmica, modelagem do sistema reacional e modelagem do equilíbrio líquido-vapor, conforme pode ser verificado na Figura 3.1.

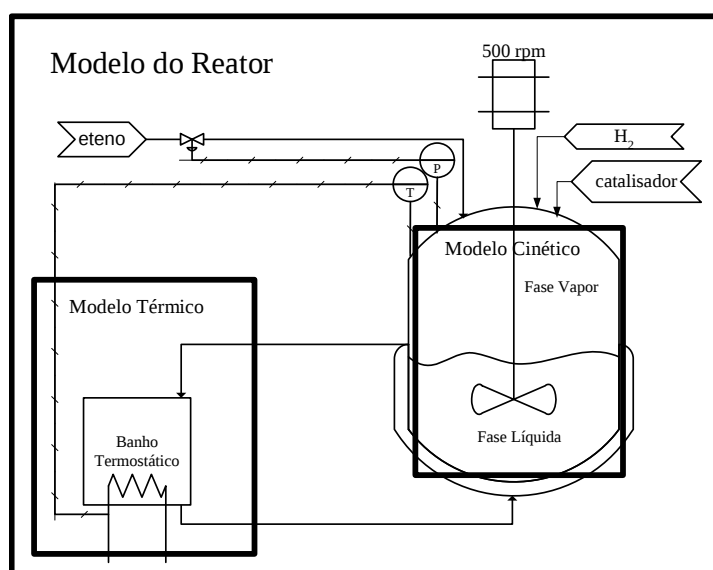


Figura 3.1: Esquema do modelo do reator (FISCH, 2004).

A polimerização em fase líquida é feita pelo processo *slurry*, em regime semi-batelada, onde apenas o eteno é alimentado continuamente, mantendo constante a pressão total do reator. O modelo implementado por Fisch (2004) visava apenas a reação de homopolimerização do eteno, e portanto, algumas adaptações foram necessárias para englobar o processo de copolimerização, dentre elas a alteração do tipo de hidrocarboneto utilizado como solvente da reação.

Para o equacionamento do modelo foram adotadas as seguintes considerações (FISCH, 2004):

- Mistura ideal, pois: 1) a polimerização ocorre em um solvente com baixa viscosidade, 2) o polímero formado é insolúvel no meio reacional e 3) agitação é rigorosa;
- Concentrações de monômeros e hidrogênio são próximas ao equilíbrio termodinâmico;
- A difusão dos monômeros através do polímero em crescimento para a superfície do catalisador e para dentro dos seus poros não é fator limitante da velocidade de reação;
- O processo é controlado quimicamente, pois se considera que a concentração de monômeros na fase líquida é grande e, assim, a taxa de fornecimento dos reagentes é muito maior que a taxa da reação;
- Reações de ativação de sítios não foram consideradas, pois o catalisador já está no estado ativado quando é adicionado ao reator;
- Reações de desativação de sítios por impurezas não foram avaliadas, pois se considera que o reator esteja isento de compostos prejudiciais à atividade do catalisador, como oxigênio e água.

3.2.1 Modelo térmico

A implementação de um modelo térmico para o reator de bancada se fez necessária para que se pudesse obter um eficiente controle da temperatura, essencial ao processo de polimerização. O meio reacional é aquecido ou resfriado através de uma camisa, sendo o controle da temperatura realizado através de um controlador PID. A determinação da dinâmica de troca térmica do reator é importante para se poder estimar as quantidades de calor fornecidas, perdidas para o meio e, principalmente, geradas pela reação química.

Balanço térmico no poço do termopar

Este balanço é necessário devido à interferência causada pelo poço do termopar na dinâmica da troca térmica. Foi considerada uma dinâmica de primeira ordem para o poço:

$$\frac{dT_t}{dt} = -\frac{(T_t - T_r)}{\tau_t} \quad (3.51)$$

onde:

τ_t – constante de tempo;

T_r – temperatura do reator;

T_t – temperatura do termopar.

A constante de tempo τ_t , na Equação 3.51, foi estimada através de um experimento. Nesse experimento colocou-se um termômetro de mercúrio como referência, durante uma corrida experimental onde foram realizadas variações no *set-point* da temperatura do meio na forma de degraus.

Balanço térmico no reator

No balanço de energia se considera a troca de calor entre o reator e a camisa, com a dinâmica da parede que separa ambos e também os calores de solução gerados pela solubilização dos gases no reator. Um balanço de energia macroscópico para o meio reacional resulta em:

$$\frac{dT_r}{dt} = \frac{h_r A_r (T_p - T_r) + \frac{R_{pol}(-\Delta H_{pol})}{M_{Mi}} + \sum_{i=1}^{nm} \frac{R_{Mi}(-\Delta H_{dMi})}{M_{Mi}} + \frac{R_{cH}(-\Delta H_{dH})}{M_H}}{m_{pol} cp_{pol} + m_s cp_s + \sum_{i=1}^{nm} m_{Mi} cp_{Mi} + m_H cp_H} \quad (3.52)$$

onde:

ΔH_{dMi} – calor de diluição dos monômeros;

ΔH_{dH} – calor de diluição do H_2 ;

ΔH_{pol} – calor de reação da polimerização;

A_r – área de troca térmica no interior do reator;

cp_{Mi} – calor específico do monômero;

cp_H – calor específico do hidrogênio;

cp_s – calor específico do solvente;

cp_{pol} – calor específico do polímero;

h_r – coeficiente convectivo de troca térmica no interior do reator;

M_H – massa molar do H_2 ;

m_{Mi} – massa de monômero na fase líquida;

m_H – massa de hidrogênio na fase líquida;

m_s – massa de solvente na fase líquida;

m_{pol} – massa de polímero formada;

R_{pol} – taxa da reação de polimerização;

T_p – temperatura da parede do reator.

A taxa de reação da polimerização é referente ao consumo de monômero nas etapas de iniciação e propagação, e segue a Equação 3.53.

$$R_{pol} = \sum_{i=1}^{nm} \sum_{k=1}^{ns} \left[R_{Poi}^k + \sum_{j=1}^{nm} \sum_{n=\delta_i}^{\infty} R_{Pij}^{k,n} \right] \quad (3.53)$$

Para as demais reações, como de transferência e terminação, considerou-se negligenciável o calor gerado. A Equação 3.52 contém os calores de diluição do eteno e do hidrogênio, além do calor da reação de propagação, que foi obtido na literatura. O calor de diluição do buteno não foi considerado, pois o mesmo é adicionado ao reator na forma líquida, antes do início da polimerização. O calor de diluição do H_2 pode ser desconsiderado, visto que a taxa de consumo do mesmo é muito inferior comparada à taxa de polimerização e, portanto:

$$\frac{dT_r}{dt} = \frac{h_r A_r (T_p - T_r) + \frac{R_{pol} (-\Delta H_{pol})}{M_{Mi}} + \sum_{i=1}^{nm} \frac{R_{Mi} (-\Delta H_{dMi})}{M_{Mi}}}{m_{pol} cp_{pol} + m_s cp_s + \sum_{i=1}^{nm} m_{Mi} cp_{Mi} + m_H cp_H} \quad (3.54)$$

O calor de diluição do eteno foi calculado por uma correlação, dada por Leites (1997), para a solubilidade de gases considerando como estado de referência o gás ideal (não há interação intermolecular do soluto), pois o gás não está liquefeito e tem-se uma solução diluída do mesmo. Considera-se também, a mudança na energia potencial para a interação entre moléculas da solução com o uso do potencial de Lennard-Jones. A solubilidade é dada pela Equação 3.55 e o calor de reação, a partir desta, pela Equação 3.56.

$$\ln x = \ln\left(\frac{T_N}{T_r}\right) + \ln\left(\frac{P_r}{P_N}\right) + \frac{a_B}{T_r} \left(3 \frac{\varepsilon_s}{k_B} - 6 \frac{\varepsilon_s^{0.5} \varepsilon_{Mi}^{0.5}}{k_B} \right) - \frac{3}{2} \quad (3.55)$$

$$\Delta H_{dM} = -R \left[\frac{\partial(\ln x)}{\partial(1/T_r)} \right]_P = -R \left\{ T_r - a_B \left[3 \frac{\varepsilon_s}{k_B} - 6 \left(\frac{\varepsilon_s}{k_B} \frac{\varepsilon_{Mi}}{k_B} \right)^{0.5} \right] \right\} \quad (3.56)$$

onde:

a_B – função do parâmetro σ de Lennard-Jones, geralmente entre $-0,88$ a $-0,99$;

k_B – constante de Boltzmann;

P_N – pressão de referência (1,0atm);

P_r – pressão absoluta do reator;

R – constante dos gases ideais;

T_N – temperatura de referência (273,15K);

x – solubilidade;

ε_{Mi} – parâmetro de energia para o potencial de Lennard-Jones do eteno;

ε_s – parâmetro de energia para o potencial de Lennard-Jones do solvente.

Balanço térmico na parede do reator

Inseriu-se uma dinâmica de troca térmica na parede do reator, por exercer um significativo atraso na dinâmica do sistema, devido a sua espessura. Desconsiderou-se, porém, os efeitos difusivos na parede do reator por apresentar elevada condutividade térmica.

$$\frac{dT_p}{dt} = \frac{h_r A_r (T_r - T_p) - h_{cr} A_{cr} (T_p - T_c)}{m_{aço} c p_{aço}} \quad (3.57)$$

onde:

A_{cr} – área de troca térmica na parede do reator – lado da camisa;

$cp_{aço}$ – calor específico do aço;

h_{cr} – coeficiente convectivo de troca térmica na parede do reator – lado da camisa;

$m_{aço}$ – massa da parede do reator;

T_c – temperatura da camisa.

Balanço térmico na camisa

O balanço de energia na camisa do reator foi modelado pela Equação 3.58. Inseriu-se uma parcela referente à perda de calor devido às imperfeições do isolamento térmico.

$$\frac{dT_c}{dt} = \frac{F_c \rho_{H_2O} cp_{H_2O} (T_b - T_c) + (UA)_{ar} (T_{ar} - T_c) + h_{cr} A_{cr} (T_p - T_c)}{V_c \rho_{H_2O} cp_{H_2O}} \quad (3.58)$$

onde:

cp_{H_2O} – calor específico da água;

F_c – vazão de água na camisa;

T_{ar} – temperatura do ar ambiente;

T_b – temperatura do banho;

$(UA)_{ar}$ – coeficiente global de troca térmica entre a camisa e o ar ambiente;

V_c – volume da camisa;

ρ_{H_2O} – massa específica da água.

Coefficientes de troca térmica convectivos

O coeficiente de troca térmica convectivo no interior do reator foi modelado para um vaso agitado, conforme a correlação dada por Chilton et al. (1944) e descrita na Equação 3.59, válida para o intervalo de $Re \geq 10.000$ e $0,7 < Pr < 700$ de acordo com Chilton et al. (1994). O valor de p_r depende do tipo e forma do impelidor.

$$h_r = \frac{K_s}{D_r} p_r Re_r^{2/3} \left(\frac{cp_s \mu_s}{K_s} \right)^{1/3} \left(\frac{\mu_s}{\mu_s^{Tp}} \right)^{0,14} \quad (3.59)$$

onde:

D_r – diâmetro interno do reator;

K_s – condutividade térmica do solvente;

p_r – parâmetro da correlação;

Re_r – número de Reynolds para o reator;

μ_s – viscosidade do solvente na temperatura do reator;

μ_s^{Tp} – viscosidade do solvente na temperatura da parede.

O coeficiente convectivo no interior da camisa foi modelado conforme a Equação 3.60, (SIEDER e TATE¹ apud INCROPERA e DEWITT, 1998), e corrigido pela viscosidade na temperatura da parede do reator, conforme Equação 3.61, para as faixas de $0,7 \leq Pr \leq 16.700$ e $Re \geq 10.000$.

$$h_c = \frac{K_{H_2O}}{D_c} p_c Re_c^{4/5} Pr_{H_2O}^{1/3} \quad (3.60)$$

$$h_{cr} = \left(\frac{\mu_{H_2O}}{\mu_{H_2O}^{Tp}} \right)^{0,14} h_c \quad (3.61)$$

onde:

D_c – diâmetro da camisa;

h_c – coeficiente convectivo de troca térmica na camisa;

K_{H_2O} – condutividade térmica da água;

Pr_{H_2O} – número de Prandtl da água;

p_c – parâmetro da correlação;

Re_c – número de Reynolds para a camisa;

μ_{H_2O} – viscosidade da água na temperatura da camisa;

$\mu_{H_2O}^{Tp}$ – viscosidade da água na temperatura da parede.

¹ Sieder, E. N.; Tate, G. E. *Industrial And Engineering Chemistry*. v.28, p.1429, 1936.

Para melhorar a predição, os parâmetros que multiplicam as correlações acima (p_r e p_c , respectivamente para h_r e h_c) foram estimados nas condições do sistema em estudo, obtendo-se valores mais adequados para o tipo de agitador e camisa utilizado no reator.

Propriedades físicas

As propriedades físicas foram consideradas funções da temperatura do meio envolvido para que o modelo tenha uma maior faixa de predição, podendo ser utilizado em diferentes condições operacionais. No Apêndice D são apresentadas as correlações usadas para o cálculo dessas propriedades.

3.2.2 Modelo termodinâmico

O modelo termodinâmico para o equilíbrio líquido-vapor (ELV) foi inserido para obter-se o valor da concentração dos gases (monômeros e hidrogênio) na fase líquida. O ELV pode ser calculado de duas maneiras: através do método de equações de estado, onde as propriedades das duas fases são derivadas de uma equação de estado (método ϕ - ϕ), ou através do método do coeficiente de atividade, onde as propriedades da fase gás são calculadas por uma equação de estado e as propriedades da fase líquida por um modelo de coeficiente de atividade (método γ - ϕ).

A escolha do método pode ser determinada através da literatura (WALAS¹ apud SUPPES, 2003), que indica que quando a temperatura reduzida da mistura (T_m^{red}), Equação 3.62, for maior que 0,75 se deve utilizar equações de estado (EOS) para ambas as fases do ELV e para T_m^{red} menores que 0,75 indica-se utilizar EOS para a fase gasosa e um modelo de coeficiente de atividade para a fase líquida.

$$T_m^{red} = \frac{T_r}{\sum_i y_i T_i^{crit}} \quad (3.62)$$

onde:

y_i – composição do componente i na fase gás;

T_i^{crit} – temperatura crítica do componente i do sistema.

¹ Walas, S. M. *Phase Equilibrium in Chemical Engineering*, Butterworths Publishers (1985).

Utilizando-se a composição típica de uma unidade de polimerização de PELBD em fase líquida, a T_m^{red} pode ser calculada segundo a Equação 3.62. Os resultados para as temperaturas de 338,15, 343,15 e 348,15K são apresentados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2: Valores de T_m^{red} para o PELBD*.

Temperatura (K)	T_m^{red}
338,15	0,9245
343,15	0,9381
348,15	0,9518

* Composição (% molar): 2,93% eteno, 85,15% propano e 1,93% de hidrogênio e 9,99% de buteno

Conforme os valores obtidos o mais indicado é utilizar um modelo termodinâmico que utilize EOS para as duas fases. Entretanto, para se ter certeza de estar utilizando o melhor ajuste foi testado um modelo do método γ - ϕ (NRTL-RK) e dois modelos do método ϕ - ϕ (SRK e LK-PLOC), sendo o modelo SRK uma equação de estado cúbica e o modelo LK-PLOC uma equação de estado virial.

Método NRTL – RK

Neste método aplica-se o modelo do coeficiente de atividade por NRTL para a fase líquida e a equação de estado cúbica de Redlich-Kwong (RK) para a fase gás. O hidrogênio segue a Lei de Henry. Testou-se este modelo de coeficiente de atividade por ele representar a mistura formada por moléculas de tamanho e forma diferentes, como o eteno, o buteno e do propano. Usou-se a equação de estado de Redlich-Kwong devido à sua boa capacidade preditiva para hidrocarbonetos, semelhante à equação de Peng-Robinson, e por estar disponível no simulador de processos ASPEN PLUS® para implementação em conjunto com um componente tipo Henry.

Entretanto a EOS de RK é recomendada a sistemas com pressão moderada, com no máximo 1000 kPa, acarretando em erro no cálculo do ELV para pressões mais elevadas como o caso do sistema em estudo, onde a pressão está na faixa de 3200 a 4000 kPa. Outro fator importante de se avaliar são as propriedades críticas da mistura, calculada através das Equações 3.63 e 3.64, dadas por Reid et al. (1987).

$$T_m^{crit} = \sum_i y_i T_i^{crit} \quad (3.63)$$

$$P_m^{crit} = \frac{T_m^{crit}}{\sum_i x_i \frac{T_i^{crit}}{P_i^{crit}}} \quad (3.64)$$

onde:

T_m^{crit} – temperatura crítica da mistura;

P_m^{crit} – pressão crítica da mistura;

P_i^{crit} – pressão crítica do componente i do sistema;

x_i – composição do componente i na fase líquida.

No sistema em estudo as condições de operação se apresentam bem acima da T_m^{crit} que foi de 305,15K, mas muito próxima da P_m^{crit} que foi de 4100 kPa, demonstrando que o método NRTL-RK não deve ser utilizado, pois o comportamento do equilíbrio na região crítica não pode ser previsto corretamente devido aos modelos de propriedades da fase líquida e vapor não serem idênticos.

Método Soave-Redlich-Kwong (SRK)

O método de SRK utiliza uma equação de estado cúbica para calcular o equilíbrio termodinâmico da mistura, baseado em suas propriedades críticas, nos parâmetros dos componentes puros e em regras de misturas. O método de SRK é recomendado para misturas de hidrocarbonetos e gases leves, como CO₂, H₂ e H₂S, e para regiões de alta temperatura e pressão, obtendo também bons resultados próximos a temperatura e pressão crítica (REID et al. 1987).

Entretanto, foi observado nas simulações que para a faixa de alta pressão e baixa temperatura não houve volatilização no sistema, prejudicando a obtenção de dados e ajuste do modelo. O método de SRK disponível no simulador ASPEN PLUS® não considera a Lei de Henry para o hidrogênio, mas contém os parâmetros de interação binária deste elemento com o eteno e o propano. O método segue a Equação 3.65.

$$P_r = \frac{RT_r}{V_m + c - b} - \frac{a_0 + a_1}{(V_m + c)(V_m + c + b)} \quad (3.65)$$

onde:

$$a_0 = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad (3.66)$$

$$k_{ij} = k_{ij}^{(1)} + k_{ij}^{(2)}T + \frac{k_{ij}^{(3)}}{T} \quad (3.67)$$

$$a_1 = \sum_{i=1}^n x_i \left(\sum_{j=1}^n x_j (a_i a_j)^{1/6} l_{j,i} \right) \quad (3.68)$$

$$l_{ij} = l_{ij}^{(1)} + l_{ij}^{(2)}T + \frac{l_{ij}^{(3)}}{T} \quad (3.69)$$

$$b = \sum_i x_i b_i \quad (3.70)$$

$$c = \sum_i x_i c_i \quad (3.71)$$

V_m – volume da mistura;

k_{ij} – parâmetro de interação entre os componentes i e j .

Método de Lee-Kesler-Plöcker (LK-PLOC)

O modelo de LK-PLOC segue uma equação de estado virial para líquidos e gases, sendo mais flexível para descrever as isotermas de pressão e temperatura devido ao elevado grau da equação quanto ao volume. O modelo de LK-PLOC foca especialmente misturas contendo hidrocarbonetos e gases leves. O método é descrito para altas temperaturas e pressões e para misturas próximas ao seu ponto crítico.

O método LK-PLOC disponível no simulador ASPEN PLUS® utiliza EOS para calcular todas as propriedades termodinâmicas, exceto o volume molar líquido da mistura, que é calculado pelo método API para pseudocomponentes e pelo modelo de Rackett para

componentes reais. Para a determinação do ELV foram utilizados os parâmetros binários de interação do hidrogênio com o eteno e com o propano, fornecidos pelo ASPEN PLUS®.

A equação de estado do método LK-PLOC é a base do modelo e é demonstrada de forma geral nas Equações 3.71 e 3.72, e as regras de misturas são determinadas pelas Equações de 3.73 a 3.76.

$$Z_m = Z_m^o + \frac{\omega}{\omega^R} (Z_m^o - Z_m^R) \quad (3.72)$$

$$\begin{aligned} Z_m^o &= f_o(T, T_m^{crit}, V_m, V_m^{crit}) \\ Z_m^R &= f_R(T, T_m^{crit}, V_m, V_m^{crit}) \end{aligned} \quad (3.73)$$

$$V_m^{crit} = \sum_i \sum_j x_i x_j V_{ij}^{crit} \quad (3.74)$$

$$(V_m^{crit})^{1/4} T_m^{crit} = \sum_i \sum_j x_i x_j (V_{ij}^{crit})^{1/4} T_{ij}^{crit} \quad (3.75)$$

$$\omega = \sum_i x_i \omega_i \quad (3.76)$$

$$Z_m = \sum_i x_i Z_i^{crit} \quad (3.77)$$

Sendo:

$$V_{ij}^{crit} = \left[(V_i^{crit})^{1/3} + (V_j^{crit})^{1/3} \right]^{3/8} \quad (3.78)$$

$$T_{ij}^{crit} = (1 + k_{ij}) (T_i^{crit} T_j^{crit})^{1/2} \quad (3.79)$$

$$Z_i^{crit} = \left\{ \frac{P_i^{crit} V_i^{crit}}{R T_i^{crit}} \right\} \quad (3.80)$$

onde:

f_o – parâmetro para o componente simples;

f_R – parâmetro para o componente de referência;

T_{ij}^{crit} – temperatura crítica dos componentes i e j ;

V_m^{crit} – volume crítico da mistura;

V_i^{crit} – volume crítico do componente i ;

V_{ij}^{crit} – volume crítico dos componentes i e j ;

Z_m – fator de compressibilidade da mistura;

ω – fator acêntrico.

Os calores específicos dos monômeros e do hidrogênio, utilizados no modelo fase líquida, foram obtidos através da entalpia, dada pelo simulador ASPEN PLUS® de acordo com a equação de estado, conforme a Equação 3.81.

$$(H_m - H_m^{ig}) = \int_{\infty}^V \left(P - \frac{RT}{V} \right) dV - RT \ln \left(\frac{V}{V^{ig}} \right) + T(S_m - S_m^{ig}) + RT(Z_m - 1) \quad (3.81)$$

onde:

H_m – entalpia molar;

H_m^{ig} – entalpia molar do gás ideal;

S_m – entropia molar;

S_m^{ig} – entropia molar do gás ideal;

V^{ig} – volume do gás ideal.

Modelo simplificado

Através de testes realizados utilizando os modelos NRTL-RK, SRK e LK-PLOC, observou-se que o mais adequado para descrever o sistema em estudo é o método LK-PLOC, considerando as faixas de temperatura, de 336,15 a 350,15K, e de pressão, de 3000 a 4000 kPa.

Entretanto, devido a grande complexidade das EOS apresentadas e para se facilitar a convergência do modelo optou-se pela utilização de modelos simplificados para representar as constantes do equilíbrio termodinâmico (K_i) e o fator de compressibilidade da fase gasosa (Z_G).

Os modelos simplificados dependem de um menor número de variáveis, como a temperatura, a pressão e as composições de cada componente. As equações genéricas utilizada no modelo simplificado para a constante do equilíbrio termodinâmico e para o fator de compressibilidade da fase gás estão representadas pelas Equações 3.82 e 3.83.

$$K_i = \frac{e^{(a+b/T_r + c \ln(T_r) + d \cdot x_1^2 + e \cdot x_2^2 + f \cdot x_3^2)}}{P_r} \quad (3.82)$$

$$Z_G = a + b \frac{P_r}{T_r} + c \ln(T_r) + d \ln(P_r) \quad (3.83)$$

Os resultados dos testes dos modelos simplificados e as equações para cada componente serão abordados no Capítulo 5.

Hidrogênio

O estudo do ELV envolve a solubilidade de gases em líquidos para situações consideradas não simples. Estas situações são oriundas da necessidade da estimativa do coeficiente de fugacidade para cada substância pura, nas fases líquida e vapor, na temperatura e pressão da mistura, para resolver o problema de equilíbrio. Entretanto, nestas condições a espécie deve ser estável como líquido ou vapor. Em muitos sistemas aparecem espécies na fase líquida com pressão de vapor acima da pressão da mistura e espécies na fase vapor com pressão de vapor abaixo desta (FISCH, 2004). O H₂ diluído a baixas concentrações situa-se no 1º caso, no qual é indicado o uso da lei de Henry para o cálculo da fugacidade da fase líquida.

A constante de Henry (H) é dada na pressão de saturação do solvente (H^{sat}) corrigida pelo fator de Poynting (termo exponencial). Este fator responde pelo aumento da fugacidade devido à compressão da fase líquida causada pela pressão do sistema ser maior que a pressão de vapor. Como o volume molar do líquido é geralmente muito menor que do gás (então $P_{VL}/RT \ll 1$), o termo do fator de Poynting é importante somente a altas pressões (PRAUSNITZ, 1969; SANDLER, 1999).

$$H = H^{sat} e^{\left(\frac{1}{RT_r} \int_{P_r^{sat}}^{P_r} v_H^L dP \right)} \quad (3.84)$$

onde:

H^{sat} – constante de Henry dada na pressão de saturação do solvente;

P_s^{sat} – pressão de saturação do solvente;

v_H^∞ – volume molar a diluição infinita do H_2 no solvente.

A constante de Henry na pressão de saturação é dada pela correlação da Equação 3.85, dada por Reid et al. (1987) e dependente dos parâmetros a , b , c e d .

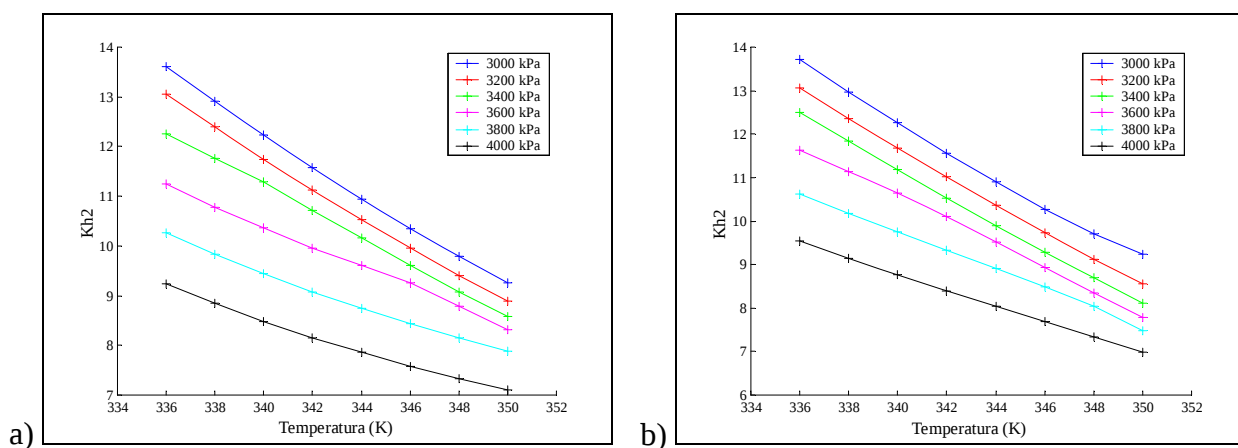
$$H^{sat} = a + \frac{b}{T_r} + c \ln(T_r) + dT_r \quad (3.85)$$

Dentre os modelos testados, somente o NRTL-RK utiliza a Lei de Henry para o hidrogênio, através dos parâmetros de interação binária. Conforme Hunger (2002), no ELV de sistemas binários, tais como hidrogênio e hidrocarbonetos, a composição do componente leve (hidrogênio) pode ser representada como a solubilidade do gás no líquido. A solubilidade do hidrogênio em propano foi medida por Burriss et al. (1953), onde através de resultados experimentais, foi possível estabelecer uma relação entre a constante de solubilidade e a temperatura, conforme a Equação 3.86.

$$\ln(S) = 1849,2 \left(\frac{1}{T_r} \right) + 0,6324 \quad (3.86)$$

onde S é a constante de solubilidade.

A comparação da constante de equilíbrio do hidrogênio utilizando os diferentes métodos pode ser melhor compreendida através da Figura 3.2.



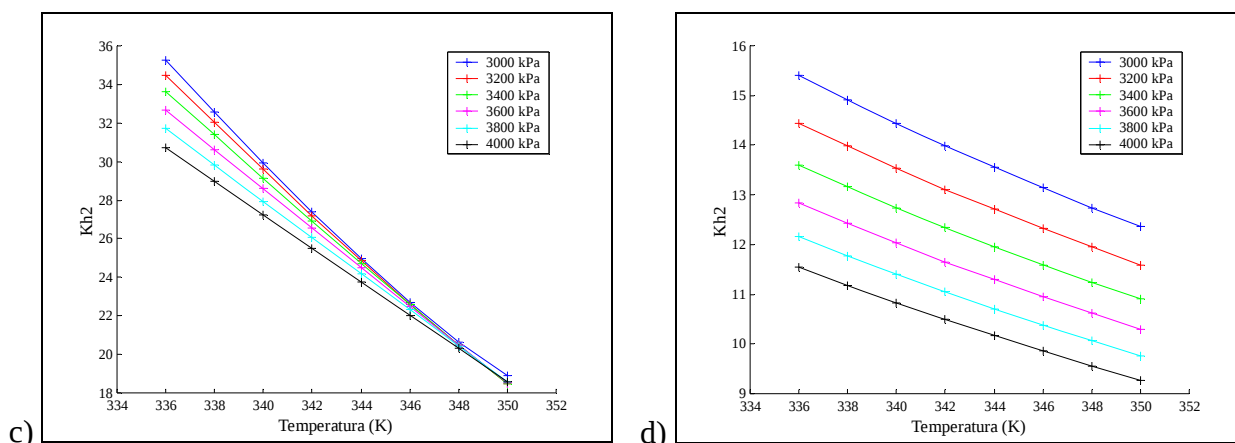


Figura 3.2: Constante de equilíbrio do hidrogênio pelo método a) NRTL-RK, b) SRK, c) LK-PLOC e d) Lei de Henry.

Pode-se observar que os resultados obtidos com o método NRTL-RK e com o método SRK são bem similares (Fig. 3.2a e b), apresentando a mesma faixa de grandeza para os valores encontrados. No modelo do NRTL-RK, os parâmetros de interação binária da Equação 3.85 para os componentes propano e hidrogênio foram adicionados pelo usuário com base na equação proposta por Hunger (2002) e descrita anteriormente. O modelo SRK do simulador ASPEN PLUS® já contém parâmetros de interação binária para os pares de componentes hidrogênio-eteno e hidrogênio-propano, onde os parâmetros da Equação 3.67 são dados conforme a Tabela 3.3.

Tabela 3.3: Valores dos parâmetros binários para o método SRK.

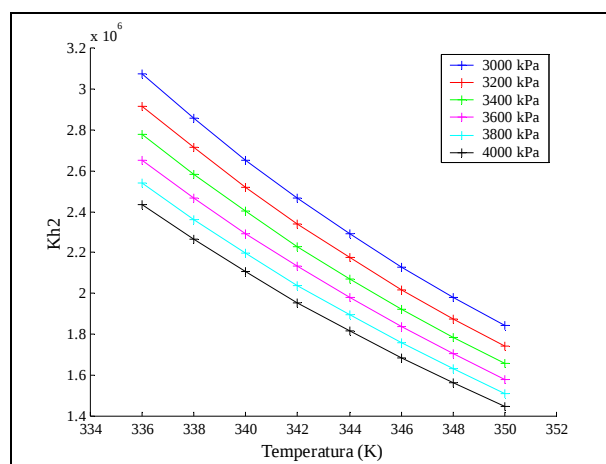
Binário	k_{ij}
Hidrogênio – Eteno	0,806
Hidrogênio – Propano	0,101

O método LK-PLOC apresentou constantes de equilíbrio com maior valor, tendo sido escolhido por ter melhor representado o comportamento esperado da mistura, pois não houve, para as faixas de temperatura e pressão escolhidas, pontos onde a fração de vapor tenha sido zero, contrário ao comportamento encontrado nos métodos NRTL-RK e SRK. Os parâmetros utilizados na Equação 3.86 e fornecidos pelo ASPEN PLUS® estão demonstrados na Tabela 3.4.

Tabela 3.4: Valores dos parâmetros binários para o método LK-PLOC.

Binário	k_{ij}
Hidrogênio – Eteno	0,5022
Hidrogênio – Propano	0,8589

Para verificar a influência da Lei de Henry nos parâmetros de interação binária do hidrogênio com o propano foi feita uma simulação do método NRTL-RK sem utilizar para o hidrogênio a Lei de Henry. Os resultados mostram que o método sofre grande influência da Lei de Henry, havendo uma significativa alteração na grandeza dos valores para a constante de equilíbrio termodinâmico, como pode ser visto na Figura 3.3.

**Figura 3.3:** Constante de equilíbrio do hidrogênio pelo método NRTL-RK sem a Lei de Henry.

Volume da fase líquida e gasosa

O volume de ambas as fases relacionadas pelo volume total (V_T) do reator e pela fração vaporizada do sistema (ψ) são dadas pelas Equações 3.87 e 3.88.

$$V_T = V_G + V_L \quad (3.87)$$

$$V_L = v_L(1 - \psi)N \quad (3.88)$$

onde:

ψ – fração vaporizada do sistema;

N – número total de moles do sistema;

V_G – volume da fase gasosa;

V_L – volume da fase líquida;

V_T – volume total;

v_L – volume molar da fase líquida.

O volume molar da fase líquida foi calculado utilizando-se o modelo modificado de Rackett¹ (apud REID et al., 1987), conforme as Equações 3.89 a 3.95. Desconsiderou-se a presença do H₂ neste cálculo devido sua baixa concentração na fase líquida, formada pelo solvente, eteno e buteno.

$$v_L = R \sum_i \left(\frac{x_i T_i^{crit}}{P_i^{crit}} \right) Z_{RAm}^{[1+(1-T_m^{red})^{\frac{2}{7}}]} \quad (3.89)$$

$$Z_{RAm} = \sum_i x_i Z_{RAi} \quad (3.90)$$

$$T_m^{red} = T_r / T_m^{crit} \quad (3.91)$$

$$T_m^{crit} = \sum_i \sum_j \lambda_i \lambda_j T_{ij}^{crit} \quad (3.92)$$

$$\lambda_i = \frac{x_i V_i^{crit}}{\sum_i x_i V_i^{crit}} \quad (3.93)$$

$$T_{ij}^{crit} = (1 - k_{ij}) (T_i^{crit} T_j^{crit})^{1/2} \quad (3.94)$$

$$1 - k_{ij} = \frac{8(V_i^{crit} V_j^{crit})^{1/2}}{\left((V_i^{crit})^{1/3} + (V_j^{crit})^{1/3} \right)^3} \quad (3.95)$$

onde:

Z_{RAi} – fator de compressibilidade de Rackett para o componente i ;

Z_{RAm} – fator de compressibilidade de Rackett da mistura.

A fração vaporizada do sistema é obtida da Equação 3.96, em função da fração molar do componente i no sistema (z_i) e da constante do seu equilíbrio de fases (K_i). A Equação 3.97 dá consistência física para a fração molar do sistema.

¹ Rackett, H. G. Journal of Chemical and Engineering Data. v.15, p.514, 1970.

$$z_i = x_i(1 + \psi(K_i - 1)) \quad (3.96)$$

$$\sum_i x_i = 1 \quad (3.97)$$

A pressão do reator é dada por:

$$P_r \nu_G = Z_G R T_r \quad (3.98)$$

onde ν_G é o volume molar da fase gasosa.

As constantes de equilíbrio de fases são dadas segundo a Equação 3.99

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} \quad (3.99)$$

3.2.3 Balanço de massa

Com o conhecimento do mecanismo reacional, expressões para as taxas das reações foram formuladas de modo que, em conjunto com a taxa de alimentação do monômero e o modelo termodinâmico, são necessárias para os balanços de massa do sistema. Consideraram-se as taxas de reação como de 1º ordem para cada componente em reação e que as constantes de velocidade seguem a lei de Arrhenius. As constantes pré-exponenciais (k_0) foram consideradas diferentes entre as etapas da polimerização, mas não variam entre os sítios ativos 1 e 2. Já as energias de ativação foram consideradas diferentes entre as etapas e, podendo ou não, ser diferente entre os sítios.

Constantes da velocidade de reação

$$k_{etapa}^{sítio} = k_{0\,etapa} e^{-\left(\frac{E_{etapa}^{sítio}}{RT}\right)} \quad (3.100)$$

A constante pré-exponencial representa o fator de probabilidade e depende da geometria das partículas e da reação. Em reações do mesmo tipo esse fator não varia grandemente, o que justifica não variar entre os sítios ativos. Já a energia de ativação depende do arranjo espacial do complexo metálico do catalisador (que envolve o metal e quais e quantos átomos ou grupos estão ligados a ele) e seus efeitos eletrônicos sobre o mecanismo.

Assim, como os sítios têm elementos diferentes ligados ao metal, sua energia de ativação também é diferente entre estes.

As equações abaixo representam o modelo matemático implementado para a reação de polimerização em fase líquida. As parcelas envolvendo reações consideraram apenas as quantidades molares de monômeros ou hidrogênio dissolvidos na fase líquida do sistema. Caso seja utilizado o total do composto no sistema, esta é expressa com um T sobrescrito, na respectiva variável. As reações de ativação de sítios não foram consideradas no modelo em fase líquida, pois o catalisador é ativado em meio externo, e quando inserido no reator já se inicia a reação de polimerização. O reator é considerado livre de impurezas e venenos, logo as reações de desativação de sítios e eliminação de impurezas não foram avaliadas.

Para o hidrogênio

A quantidade de H_2 total no sistema (H^T) depende apenas do seu consumo pela fase líquida para as reações de terminação de cadeia.

$$R_H = - \sum_{i=1}^{nm} \sum_{k=1}^{ns} \sum_{n=\delta i}^{\infty} R_{cHi}^{k,n} \quad (3.101)$$

Portanto, a expressão para o balanço de massa do hidrogênio é dada por:

$$\frac{dH^T}{dt} = \frac{R_H}{M_H} \quad (3.102)$$

onde H^T é o total de moles de hidrogênio no sistema.

Para o eteno

O balanço de massa para o eteno total no reator foi modelado pela diferença entre sua vazão de alimentação (F_{M_1}), suficiente para manter a pressão constante, e a taxa de reação para o eteno, conforme as Equações 3.103 e 3.104.

$$\frac{d(M_1^T)}{dt} = \frac{F_{M_1} - R_{M_1}}{M_{M_1}} \quad (3.103)$$

onde:

F_{MI} – taxa de alimentação de eteno;

M_1^T – total de moles de eteno no sistema.

$$R_{M_1} = \sum_{k=1}^{ns} \left[R_{Po_1}^k + \sum_{j=1}^{nm} \sum_{n=\delta_j}^{\infty} \left(R_{P1j}^{k,\bar{n}} + R_{cM1j}^{k,\bar{n}} \right) \right] \quad (3.104)$$

Para o buteno

O balanço de massa para o buteno não considera a vazão de alimentação, pois no momento do início da reação o buteno já está dentro do reator, porém sua solubilidade é levada em conta pelo modelo termodinâmico e a diferença de reatividade em relação ao eteno é caracterizada pelas constantes cinéticas.

$$\frac{d(M_2^T)}{dt} = \frac{-R_{M_2}}{M_{M_2}} \quad (3.105)$$

onde M_2^T é o total de moles de buteno no sistema.

$$R_{M_2} = \sum_{k=1}^{ns} \left[R_{Po_2}^k + \sum_{j=1}^{nm} \sum_{n=\delta_j}^{\infty} \left(R_{P2j}^{k,\bar{n}} + R_{cM2j}^{k,\bar{n}} \right) \right] \quad (3.106)$$

Para o sítio ativo k

$$R_{P_0^k} = \sum_{i=1}^{nm} \left(\sum_{n=\delta_i}^{\infty} \left(R_{cHi}^{k,\bar{n}} + \sum_{j=1}^{nm} R_{cMij}^{k,\bar{n}} \right) - R_{P0i}^k \right) \quad (3.107)$$

A condição inicial dos dois sítios e sua ligação com a relação de cocatalisador foi inserida no modelo através das Equações 3.108 a 3.110, considerando o equilíbrio químico da reação de ativação e o excesso de cocatalisador.

$$\frac{(P_0^k)_{eq}}{(P_0^l)_{eq}} = \frac{1}{A_{eq}} \frac{k_{aA}^{k,inv}}{k_{aA}^{k,dir}} = \frac{1}{A_{eq}} \beta \quad (3.108)$$

$$\beta = \frac{k_{aA}^{k,inv}}{k_{aA}^{k,dir}} \quad (3.109)$$

$$\sum_{k=1}^{ns} (P_0^k)_{eq} = P_0^- \quad (3.110)$$

onde:

$(P_0^k)_{eq}$ – total de moles de titânio ativo j em equilíbrio químico no sítio tipo k ;

A_{eq} – total de moles de alquil-alumínio em equilíbrio químico;

β – constante de equilíbrio;

$k_{aA}^{k,dir}$ – constante de velocidade da reação direta de ativação com alquil-alumínio;

$k_{aA}^{k,inv}$ – constante de velocidade da reação inversa de ativação com excesso de alquil-alumínio.

Para o polímero vivo

O balanço para esta cadeia de polímero depende das reações de iniciação, propagação e terminação e para um polímero de cadeia $\bar{n}$ com grupo terminal i e sítio do tipo k segue a Equação 3.111.

$$R_{P_{n,i}^k} = R_{P_{0i}}^k \delta(\bar{n} - \bar{\delta}_i) + \sum_{j=1}^{nm} [R_{P_{ij}}^{k,\bar{n}-\bar{\delta}_j} - R_{P_{ij}}^{k,\bar{n}}] - \sum_{n=\bar{\delta}_i}^{\infty} [R_{cHi}^{k,\bar{n}} + R_{cMi}^{k,\bar{n}} + R_{cSpi}^{k,\bar{n}}] \quad (3.111)$$

Para o polímero morto

O polímero morto de tamanho $\bar{n}$ é dado pela Equação 3.112.

$$R_{D_n^k} = \sum_{k=1}^{ns} (R_{cHi}^{k,\bar{n}} + R_{cMi}^{k,\bar{n}} + R_{cSpi}^{k,\bar{n}}) \quad (3.112)$$

Para a massa de polímero formado

A massa de polímero formada é dada pela integração da taxa de reação referente às reações de iniciação e propagação (R_{pol}), conforme a Equação 3.53 vista anteriormente.

$$m_{pol} = \int_0^t R_{pol} dt \quad (3.113)$$

3.3 Modelo do reator fase gás

O reator de leito fluidizado é modelado como um sistema composto de duas seções: o leito fluidizado onde ocorrem as reações; e o topo chamado de seção expandida, cujo objetivo é misturar os gases provenientes do leito e reter as partículas sólidas pela redução de velocidade. A perda de calor através das paredes do reator não é considerada no equacionamento do modelo, pelo fato da mesma representar uma pequena parcela da remoção do calor gerado pela reação. A modelagem do reator de polimerização em fase gás foi desenvolvida por Gambetta (2001) para o processo UNIPOL, através de um modelo dinâmico para um reator de leito fluidizado, implementado em linguagem C usando S-functions no software Matlab, e adaptada por Neumann (2005) para o processo *Spherilene*.

O modelo envolve, além da cinética de reação, o sistema de recirculação de gás, controladores e transferências de massa e calor entre as duas fases distintas (bolha e emulsão) que constituem o leito fluidizado. Este modelo usa como variáveis de entrada, as vazões dos componentes gasosos, a temperatura, a vazão do gás de reciclo, a vazão de retirada de produto e a vazão da purga. O modelo é baseado em balanços de massa e energia para todos os componentes gasosos na fase gás (emulsão e bolha) e na seção expandida, conforme a Figura 3.4. Na fase sólida são feitos balanços de massa para todos os tipos de sítios e a distribuição dos momentos do polímero, responsável pelo cálculo das propriedades médias do polímero por tipo de sítio e grupo terminal, incluindo as massas molares médias, a polidispersão, o número de cadeias de polímeros vivo e morto e a composição do polímero. Salau (2004) utilizou malhas de controle para manter o modelo estável e em condições operacionais próximas as do reator real, para que então os parâmetros cinéticos em conjunto com as condições de operação, pudessem prever a produção e propriedades do polímero de acordo com a planta real.

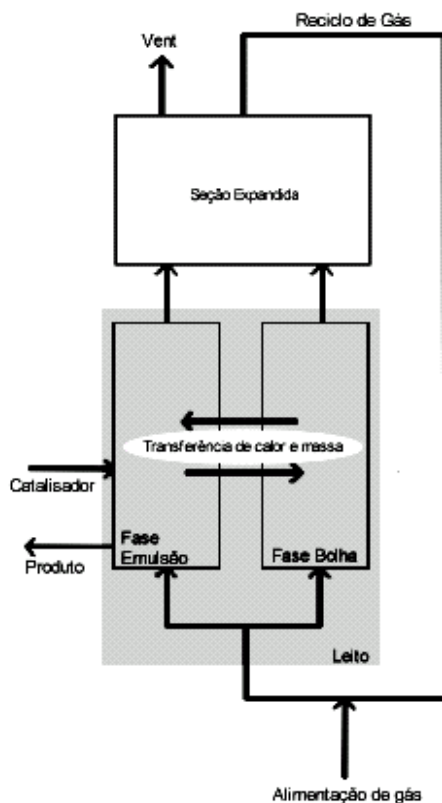


Figura 3.4: Esquema do modelo do reator fase gás (GAMBETTA, 2001).

Os gases incluídos na modelagem são os monômeros (eteno e buteno), hidrogênio, nitrogênio, oxigênio e impurezas, todos considerados como gases ideais. O reciclo de gás existente no reator de leito fluidizado é incluído no modelo através de um balanço quasi-estacionário que recebe o gás proveniente do topo do reator e o realimenta na base do mesmo. No meio do caminho é adicionada a corrente de alimentação dos componentes gasosos e é feita a remoção de calor do sistema através de um trocador de calor.

3.3.1 Leito fluidizado

O leito fluidizado é dividido em duas fases distintas: a fase emulsão e a fase bolha. Elas se relacionam através das transferências de calor e massa, dadas pelas equações de fluidização citadas em Gambetta (2001).

Fase Emulsão

A fase emulsão é constituída por três fases distintas distribuídas de forma homogênea, a fase sólida (polímero, catalisador e cocatalisador - alquil-alumínio), a fase gás formada pelo

gás em fluxo para manter as condições de mínima fluidização, e a fase gás adsorvida pelo polímero, sempre associada à fase sólida (Figura 3.5). Na fase emulsão ocorre a adição de catalisador e a retirada de produto, com as mesmas propriedades da fase emulsão.

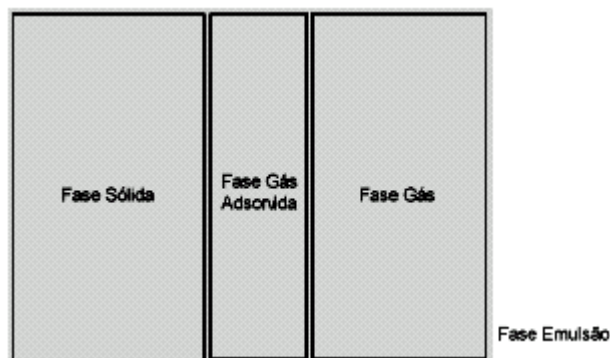


Figura 3.5: Esquema do modelo da fase emulsão (GAMBETTA, 2001).

Considera-se que todo calor gerado no reator é originário da reação de propagação de cadeia e está distribuído uniformemente na fase emulsão. A fase sólida da emulsão é constituída pelo polímero gerado pela reação e considerada isenta de gás, com sua densidade e índice de fluidez dados por correlações, obtidas de McAuley (1991) e Peacock (2000). Os graus de inchamento e cristalinidade da partícula são considerados constantes.

A fase gás adsorvida é constituída pelo gás que se encontra adsorvido no polímero amorfo da fase sólida e no espaço não ocupado pelo polímero no interior das partículas, dado pelo inchamento da partícula. Esse gás se encontra em equilíbrio com a fase gás da emulsão.

As reações que ocorrem na fase sólida e que envolvem componentes gasosos utilizam a composição da fase gás adsorvida no cálculo de suas taxas de reação. A fase gás é formada pelo fluxo de gás necessário para manter a fase emulsão nas condições de mínima fluidização.

Para determinação do coeficiente de transferência de massa são consideradas outras subdivisões da fase emulsão, de acordo com Kunii e Levenspiel (1991), com uma região de nuvem e uma região onde os sólidos se encontram mais concentrados (Figura 3.6).

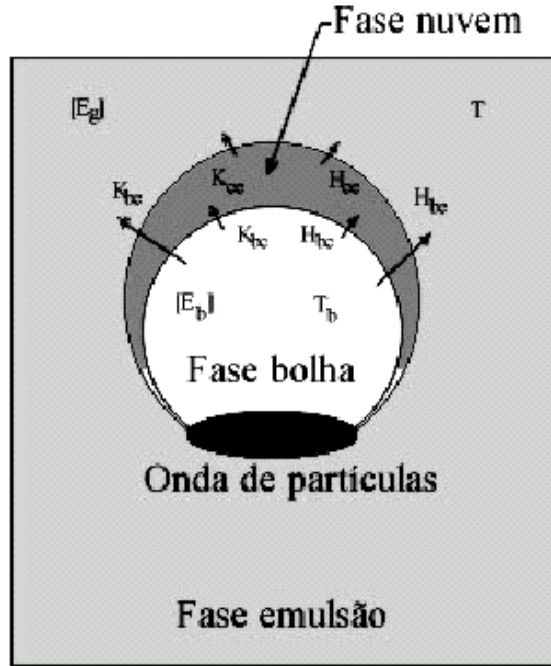


Figura 3.6: Representação das fases bolha e emulsão (GAMBETTA, 2001).

Fase Bolha

A fase bolha é considerada em estado quasi-estacionário, composta por bolhas de gás em fluxo empistonado, sendo que o gás que a compõe é aquele que excede o necessário para manter a fase emulsão nas condições de mínima fluidização.

Volume das fases

Para realizar o balanço de massa e energia no reator, deve-se conhecer o volume de cada uma das regiões mencionadas anteriormente. Os volumes das fases emulsão (V_g), bolha (V_b) e da seção expandida (V_d), em relação ao volume da fase sólida (V_s), podem ser dados, respectivamente, pelas Equações 3.114 a 3.116.

$$V_g = \frac{V_s \cdot \epsilon_{mf}}{(1 - \epsilon_{mf})} \quad (3.114)$$

$$V_b = \frac{V_s \cdot \delta^*}{(1 - \epsilon_{mf})(1 - \delta^*)} \quad (3.115)$$

$$V_d = V - V_g - V_b - V_s - V_{gs} \quad (3.116)$$

onde:

ε_{mf} – porosidade do leito;

δ^* – fração de bolhas;

V – volume total do reator;

V_{gs} – volume da fase gás adsorvida.

A massa de cada uma das fases é calculada utilizando o seu volume e massa específica, da seguinte maneira:

$$m_g = \rho_g \cdot V_g \quad (3.117)$$

$$m_s = \rho_s \cdot V_s \quad (3.118)$$

$$m_b = \rho_b \cdot V_b \quad (3.119)$$

$$m_d = \rho_d \cdot V_d \quad (3.120)$$

$$m = m_g + m_s + m_b + m_d + m_{gs} \quad (3.121)$$

onde:

m – massa total do reator;

m_i – massa da fase i ;

ρ_i – massa específica da fase i .

A massa específica e a concentração total do gás podem ser escritas, respectivamente, da seguinte maneira:

$$\rho_j = \sum_{i=1}^{nm} [M_{j,i}] M_{M_i} + [H_j] M_H + [N_j] M_N + [O_j] M_O + [X_j] M_X \quad (3.122)$$

$$c_{Tj} = \sum_{i=1}^{nm} [M_{j,i}] + [H_j] + [N_j] + [O_j] + [X_j] \quad (3.123)$$

onde ρ é a massa específica e $[M_{i,i}]$, $[H_j]$, $[N_j]$, $[O_j]$, $[X_j]$, são as concentrações molares e j indica a fase à qual a variável está associada.

3.3.2 Equações de fluidização

As equações de fluidização fornecem ao modelo a capacidade de prever as condições da fluidização do leito, onde o conjunto básico de equações pode ser obtido em Choi e Ray (1985), e algumas modificações foram feitas por McAuley et al. (1994) e Gambetta (2001).

Porosidade da fase emulsão

Considerando-se que a fase emulsão encontra-se em condições de fluidização mínima, ou seja, com a menor velocidade do gás de entrada necessária para manter o leito fluidizado, a porosidade da fase emulsão pode ser relacionada com a fração de sólido existente na mesma. Segundo Choi e Ray (1985), a correlação abaixo fornece ao modelo a porosidade do leito em condições de fluidização mínima (ε_{mf}).

$$\varepsilon_{mf} = 0,586 \cdot \left[\frac{\mu^2}{\rho_g \cdot g \cdot (\rho_s - \rho_g) d_p^3} \right]^{0,029} \cdot \left(\frac{\rho_g}{\rho_s} \right)^{0,021} \quad (3.124)$$

onde:

μ – viscosidade do gás;

g – aceleração da gravidade;

d_p – diâmetro médio das partículas.

Número de Reynolds em condições de fluidização mínima

No cálculo da velocidade mínima de fluidização (U_{mf}) é necessário conhecer o valor do número de Reynolds nas condições de fluidização mínima (Re_{mf}), para isso utiliza-se a equação de Kunii e Levenspiel (1991).

$$\frac{1,75}{\varepsilon_{mf}^3} \cdot Re_{mf}^2 + \frac{150 \cdot (1 - \varepsilon_{mf})}{\varepsilon_{mf}^3} \cdot Re_{mf} - \frac{d_p^3 \cdot \rho_s \cdot (\rho_s - \rho_g) g}{\mu^2} = 0 \quad (3.125)$$

Outra forma, usada por McAuley et al. (1994), é o uso da equação acima escrita para ε_{mf} constante e igual a 0,31:

$$\text{Re}_{mf} = (29,5^2 + 0,0357 \cdot Ar)^{0,5} - 29,5 \quad (3.126)$$

onde Ar é número adimensional de Arquimedes, definido como $Ar = \frac{d_p^3 \cdot \rho_s \cdot (\rho_s - \rho_g) g}{\mu^2}$

Velocidade mínima de fluidização

De modo a obter as vazões de gás entrando em cada uma das fases e, conseqüentemente, o volume da fase bolha, é necessário conhecer qual a velocidade mínima para que a fase emulsão permaneça fluidizada (U_{mf}). A velocidade mínima de fluidização é dada pela Equação 3.127.

$$U_{mf} = \frac{\text{Re}_{mf} \cdot \mu}{d_p \cdot \rho_s} \quad (3.127)$$

Diâmetros de bolha

Com o objetivo de obter a velocidade de subida das bolhas utilizando a correlação apresentada no trabalho de Choi e Ray (1985), é necessário calcular o diâmetro máximo de bolha (d_{bm}), o diâmetro da bolha acima do distribuidor (d_{bo}) e o diâmetro efetivo de bolha (d_b), dados, respectivamente, pelas Equações 3.128, 3.129 e 3.130.

$$d_{bm} = 0,652 [A \cdot (U_0 - U_{mf})]^{0,4} \quad (3.128)$$

$$d_{bo} = 0,00376 \cdot (U_0 - U_{mf})^2 \quad (3.129)$$

$$d_b = d_{bm} - (d_{bm} - d_{bo}) \cdot \exp\left(\frac{-0,3 \cdot H}{2 \cdot D}\right) \quad (3.130)$$

$$H = \frac{V - V_d}{A} \quad (3.131)$$

onde:

U_0 – velocidade do gás na base do leito;

D – diâmetro do reator;

H – altura do leito;

A – área da seção transversal do reator.

McAuley et al. (1994), em outra abordagem, consideraram que as bolhas atingem o seu tamanho máximo próximo do distribuidor, sendo esse o tamanho de bolha efetivo, dado pela Equação 3.132.

$$d_b = d_{bm} = \frac{2.U_T^2}{g} \quad (3.132)$$

$$U_T = \frac{4.d_p.(\rho_s - \rho_g).g}{3.\rho_g.C_D} \quad (3.133)$$

Sendo que:

$$C_D = \frac{24}{Re_p} + 3,3643.Re_p^{0,3471} + \frac{0,4067.Re_p}{Re_p + 2682,5} \quad (3.134)$$

$$Re_p = \frac{d_p.U_0.\rho_g}{\mu} \quad (3.135)$$

onde:

U_T – velocidade terminal da partícula;

C_D – coeficiente de arraste para partículas esféricas;

Re_p – número de Reynolds da partícula.

A maior diferença entre as duas abordagens, segundo McAuley et al. (1994), é que as equações utilizadas por Choi e Ray (1985) não levam em conta a estabilidade da bolha, portanto estas gerariam bolhas muito maiores que as reais. Segundo Gambetta (2001), a Equação 3.132 apresentou resultados mais coerentes, em testes realizados com dados de operação em planta piloto, sendo esta escolhida para a implementação no modelo.

Velocidade de subida das bolhas

A velocidade de subida das bolhas (U_b) indica o fluxo de gás que entra na fase bolha, calculada pela Equação 3.136, usada por Choi e Ray (1985).

$$U_b = U_0 - U_{mf} + 0,711 \cdot (g \cdot d_b)^{0,5} \quad (3.136)$$

O último termo leva em conta a velocidade de subida das bolhas em relação a fase emulsão.

Velocidade do gás na emulsão

A velocidade do gás na emulsão (U_e) é dada pela Equação 3.137.

$$U_e = \frac{U_{mf}}{\varepsilon_{mf} \cdot (1 - \delta^*)} \quad (3.137)$$

onde $\delta^* = \frac{U_0 - U_{mf}}{U_b}$ é a fração de bolhas.

Coefficiente de transferência de massa

Segundo Gambetta (2001), as equações para o coeficiente de transferência de massa entre as fases bolha e emulsão usadas por Choi e Ray (1985), apresentavam incoerências nas unidades quando comparadas com as equações originais apresentadas por Kunii e Levenspiel (1991) e as utilizadas por McAuley et al. (1994), portanto são utilizadas as equações apresentadas em Kunii e Levenspiel (1991), mostradas a seguir nas Equações 3.138 a 3.140,. O termo K_{bc} leva em conta a resistência à transferência de massa entre a bolha e a nuvem, assim como K_{ce} é referente à transferência entre a nuvem e a emulsão, e K_{be} é a combinação dos efeitos, utilizada posteriormente nos balanços de massa por componente e no balanço de energia no leito.

$$K_{bc} = 4,5 \cdot \frac{U_{mf}}{d_b} + 5,85 \cdot \frac{D_g^{0,5} \cdot g^{0,25}}{d_b^{1,25}} \quad (3.138)$$

$$K_{ce} = 6,78 \cdot \left(\frac{\varepsilon_{mf} \cdot D_g \cdot U_b}{d_b^3} \right)^{0,5} \quad (3.139)$$

$$K_{be} = \left(\frac{1}{K_{bc}} + \frac{1}{K_{ce}} \right)^{-1} \quad (3.140)$$

onde D_g é o coeficiente de difusividade do gás.

Coeficiente de transferência de calor

O coeficiente de transferência de calor entre a fase bolha e emulsão usado por Choi e Ray (1985), também apresenta uma inconsistência do mesmo tipo que a mencionada no coeficiente de transferência de massa, optando-se pelas equações originais (3.141, 3.142 e 3.143) apresentadas em Kunii e Levenspiel, 1991. O termo H_{bc} leva em conta a resistência à transferência de calor entre a bolha e a nuvem, assim como H_{ce} é referente a transferência entre a nuvem e a emulsão, e H_{be} é a combinação dos efeitos, utilizada posteriormente nos balanços de energia por componente.

$$H_{bc} = 4,5 \cdot \frac{U_{mf} \cdot \rho_g \cdot cp_g}{d_b} - 5,85 \cdot \left(\frac{\rho_g \cdot K_g \cdot cp_g}{d_b^{2,5}} \right)^{0,5} \cdot g^{0,25} \quad (3.141)$$

$$H_{ce} = 6,78 \cdot (\rho_g \cdot K_g \cdot cp_g)^{0,5} \cdot \left(\frac{\varepsilon_{mf} \cdot U_b}{d_b^3} \right)^{0,5} \quad (3.142)$$

$$H_{be} = \left(\frac{1}{H_{bc}} + \frac{1}{H_{ce}} \right)^{-1} \quad (3.143)$$

onde:

K_g – condutividade térmica do gás;

cp_g – calor específico do gás.

3.3.3 Reciclo do gás

O reciclo de gás é necessário ao reator (e ao modelo) pelo fato de o mesmo estabelecer a ligação entre o que sai da seção expandida e o que é alimentado na base do reator. Adicionalmente, é no reciclo de gás que as matérias-primas gasosas são alimentadas e é retirado o calor através de um trocador de calor. O fluxo de gás de reciclo é responsável pela condição da fluidização do leito, como foi visto anteriormente.

De modo a manter o modelo o mais simples possível, não foi incluído o modelo do trocador de calor na linha do reciclo, passando a alimentar diretamente no modelo a medição da temperatura do gás de reciclo na entrada do reator, ou seja, a temperatura resultante após a troca de calor. Uma outra opção que pode ser utilizada no modelo é um controle de temperatura do leito atuando diretamente na temperatura de entrada do gás no reator, e essa temperatura pode ser posteriormente comparada com a temperatura de entrada do gás medida na planta.

Salau (2004), visando resolver o problema do controle de temperatura do reator, realizou um estudo detalhado do comportamento dinâmico de um reator industrial de polimerização em leito fluidizado, com a localização de pontos de bifurcação e estabilização do sistema com controlador PID projetado via otimização no domínio da frequência. Foi utilizado o modelo desenvolvido por Gambetta (2001) com a adição de um sistema de recirculação de gás e de um sistema de troca térmica (Figura 3.7) para possibilitar o estudo dos comportamentos dinâmicos e a localização dos pontos de bifurcação, os quais não poderiam ser reproduzidos somente com o modelo do reator. Salau (2004) concluiu que a utilização do controlador proposto proporciona variações menores na temperatura do leito do reator, melhorando a qualidade do polímero gerado.

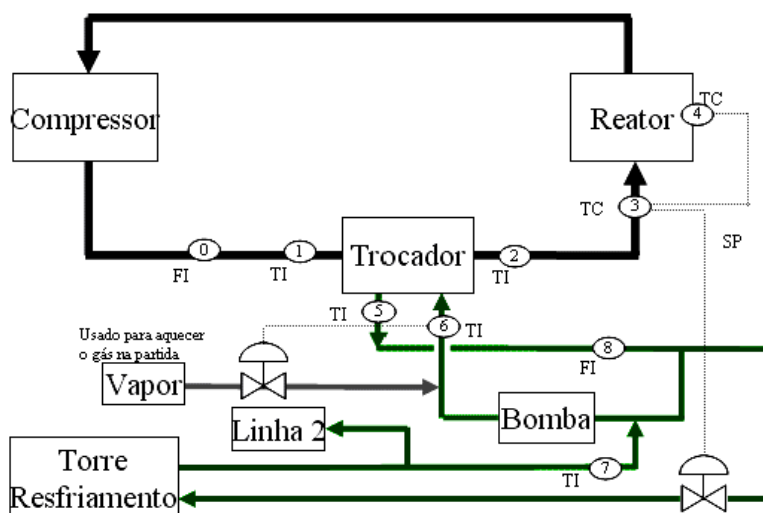


Figura 3.7: Circuito térmico do sistema (SALAU, 2004).

Através de manuais de operação da planta piloto estima-se que o tempo para o gás fazer uma passagem completa pelo sistema (reator + reciclo) seja próximo de um minuto. Sendo que a maior parte deste é transcorrida dentro do reator devido à alta velocidade do gás

no reciclo, quando comparada à velocidade do gás dentro do reator (a seção do tubo é muito menor que a seção do reator). Pelo que foi citado, pode-se considerar que tanto o atraso quanto a dinâmica associada ao reciclo são desprezáveis.

O seu equacionamento é basicamente um conjunto de balanços de massa em estado quasi-estacionário, tendo como entradas as concentrações dos componentes na seção expandida, as vazões mássicas de alimentação de cada componente e a vazão mássica total que entra na base do reator. As informações que são necessárias para o restante do modelo são as concentrações na base do reator e a vazão volumétrica total retirada na seção expandida.

Uma vez que a vazão mássica de gás entrando no reator (W_{r0}) e as vazões de alimentação de cada um dos componentes são entradas para o modelo (e medidas em planta), a vazão mássica saindo da seção expandida (W_r) é dada pelo balanço de massa global:

$$W_r = W_{r0} - \sum_{i=1}^{nm} W_{fM_i} - W_{fH} - W_{fN} - W_{fO} - W_{fX} \quad (3.144)$$

onde W_{fE} é a vazão mássica de alimentação do componente E.

Como foi dito anteriormente, a vazão volumétrica de retirada de gás na seção expandida (Q_r) é necessária nos balanços de massa da seção expandida, podendo ser escrita como:

$$Q_r = \frac{W_r}{\rho_d} \quad (3.145)$$

onde a massa específica (ρ_d), a concentração total (c_{Td}) e a massa molar média ($\bar{M}_d$) do gás na seção expandida podem ser definidas, respectivamente, por:

$$\rho_d = c_{Td} \cdot \bar{M}_d \quad (3.146)$$

$$c_{Td} = \sum_{i=1}^{nm} [M_{d,i}] + [H_d] + [N_d] + [O_d] + [X_d] \quad (3.147)$$

$$\bar{M}_d = \sum_{i=1}^{nm} x_{dM_i} \cdot M_{M_i} + x_{dH} \cdot M_H + x_{dN} \cdot M_N + x_{dO} \cdot M_O + x_{dX} \cdot M_X \quad (3.148)$$

sabendo que x_{dE} é a fração molar do componente E na seção expandida, dada por: $x_{dE} = \frac{[E_d]}{c_{Td}}$,

onde E é um símbolo genérico que representa todos componentes presentes na reação, podendo ser monômeros (M_i), hidrogênio (H), oxigênio (O), nitrogênio (N) ou impurezas (X).

Além do balanço de massa global, também são necessários os balanços de massa por componente, que se apresentam com a forma genérica da Equação 3.149.

$$W_{r0} \cdot w_{r0E} = W_r \cdot w_{rE} + W_{fE} \quad (3.149)$$

onde:

w_{r0E} – fração mássica do componente E na base do reator;

w_{rE} – fração mássica do componente E na entrada do reciclo.

A fração mássica por componente na base do reator (w_{r0E}) é dada por:

$$w_{r0E} = \frac{W_{rE} + W_{fE}}{W_{r0}} \quad (3.150)$$

$$W_{rE} = F_{rE} \cdot M_E \quad (3.151)$$

$$F_{rE} = [E_d] Q_r \quad (3.152)$$

onde:

W_{rE} – vazão mássica do componente E retida na seção expandida;

F_{rE} – vazão molar do componente E na entrada do reciclo.

Uma vez que é conhecida a vazão mássica total e por componentes na entrada do reciclo, é possível obter o valor da fração mássica por componente na entrada do reciclo, w_{rE} , conforme a equação:

$$w_{rE} = \frac{W_{rE}}{W_r} \quad (3.153)$$

As concentrações molares na base do reator são dadas por:

$$[E_0] = x_{0E} \cdot c_{T0} \quad (3.154)$$

$$c_{T0} = \frac{P_0}{R \cdot T_0} \quad (3.155)$$

$$x_{0E} = \frac{F_{0E}}{F_0} \quad (3.156)$$

onde:

x_{0E} – fração molar do componente E na base do reator;

P_0 – pressão na base do reator;

T_0 – temperatura na base do reator;

F_{0E} – vazão molar do componente E na base do reator;

F_0 – vazão molar total na base do reator.

Sendo que F_0 é obtida pelo somatório das vazões molares por componente e, P_0 e F_{0E} , são dadas pelas seguintes equações:

$$P_0 = P + \frac{m_s \cdot g \cdot 10^{-5}}{A} \quad (3.157)$$

$$F_{0E} = \frac{W_{r0} \cdot w_{r0E}}{M_E} \quad (3.158)$$

onde P é a pressão do reator.

A vazão volumétrica na base do reator (Q_{r0}) é função da vazão mássica total e da massa específica do gás.

$$Q_{r0} = \frac{W_{r0}}{\rho_0} \quad (3.159)$$

A partir destas informações é possível calcular a velocidade superficial na entrada do leito, necessária para utilizar as equações de fluidização.

$$U_0 = \frac{Q_{r0}}{A} \quad (3.160)$$

Uma outra informação relevante, obtida a partir dessas equações, é a relação entre a velocidade superficial de entrada e a velocidade mínima de fluidização (U_r).

$$U_r = \frac{U_0}{U_{mf}} \quad (3.161)$$

3.3.4 Balanço de massa

Como as reações ocorrem na interface entre a fase sólida e a fase adsorvida, e essa última está relacionada com a fase gás, faz-se necessário calcular as concentrações dos componentes nessas fases, que são dadas por:

$$[E_g] = \frac{E_g}{V_g} \quad (3.162)$$

$$[E_{gs}] = \frac{E_{gs}}{V_{gs} + (1 - f_c)V_s} \quad (3.163)$$

onde E_g é o número de moles de um componente genérico na fase emulsão, E_{gs} é o número de moles deste componente na fase gás adsorvida e f_c é a cristalinidade.

Para se determinar o volume utilizado como base para a concentração do monômero na fase amorfa, se considera o volume do gás e o volume total da fase. A cristalinidade é definida através da Equação 3.164.

$$f_c = \frac{(\text{volume de polímero cristalino})}{(\text{volume total de polímero})} \quad (3.164)$$

Através da massa do sólido, é conhecido o volume da fase sólida, de onde se obtém o volume da fase adsorvida. Para saber o volume de gás adsorvido, deve-se descontar a parte cristalina do volume da fase sólida, e utilizar uma relação entre o volume de gás por volume de polímero amorfo (dada por correlações), obtendo-se:

$$V_{gs} = (1 - f_c)V_s \cdot \frac{(\text{volume de gás})}{(\text{volume de amorfo})} \quad (3.165)$$

Utilizando o conceito de inchamento do polímero (*swelling*, χ), que é uma medida de quanto o polímero expande com a presença de gás

$$\chi = \frac{(\text{volume de gás})}{(\text{volume de gás} + \text{volume de amorfo})} = \frac{V_{gs}}{V_{gs} + (1 - f_c)V_s} \quad (3.166)$$

obtem-se então a relação de volumes:

$$\frac{\chi}{1 - \chi} = \frac{V_{gs}}{(1 - f_c)V_s} = \frac{(\text{volume de gás})}{(\text{volume de amorfo})} \quad (3.167)$$

necessária na expressão de V_{gs} , que passa a ser dada pela seguinte expressão (GAMBETTA, 2001):

$$V_{gs} = (1 - f_c)V_s \cdot \frac{\chi}{(1 - \chi)} \quad (3.168)$$

Deste modo, a concentração de um componente na fase amorfa pode ser reescrita como:

$$[E_{gs}] = \frac{(1 - \chi)}{(1 - f_c)} \cdot \frac{E_{gs}}{V_s} \quad (3.169)$$

Para obter as concentrações dos componentes nas fases a partir do estado (E_e), número de moles de monômero na fase emulsão (fase gás + fase adsorvida), e do V_s , que pode ser obtido a partir do balanço de massa global da fase sólida e de correlações de massa específica do sólido, utiliza-se o seguinte equacionamento.

Sabendo que o número de moles total no volume de controle é igual a soma do número de moles em cada uma das fases tem-se que:

$$E_e = E_g + E_{gs} \quad (3.170)$$

Escrevendo o lado direito em função de volumes e concentrações, tem-se:

$$E_e = V_g [E_g] + (V_{gs} + (1 - f_c)V_s) [E_{gs}] \quad (3.171)$$

Considerando que a fase gás adsorvida está em equilíbrio termodinâmico com a fase gás, tem-se a seguinte relação:

$$\alpha_E = \frac{[E_{gs}]}{[E_g]} \quad (3.172)$$

onde α_E é a constante de adsorção do componente genérico E .

Utilizando as Equações 3.171 e 3.172 é possível obter a expressão para o cálculo da concentração do componente na fase gás:

$$[E_g] = \frac{E_e}{V_g + \alpha_E \cdot (V_{gs} + (1 - f_c) V_s)} \quad (3.173)$$

Com essa equação têm-se todas as concentrações e volumes em função do volume da fase sólida e do número de moles totais no volume de controle.

Fase bolha

Pelas considerações do modelo, todo gás em excesso ao necessário para manter a fase emulsão em condições de mínima fluidização passa através do leito na forma de bolhas, trocando massa e calor com a fase emulsão até a bolha emergir na altura H , do leito fluidizado, e entrar na seção expandida.

A suposição de que a fase bolha se encontra em estado quasi-estacionário, sem dispersão e com velocidade constante, é utilizada por Choi e Ray (1985) e McAuley et al. (1994), devido ao fato da passagem rápida da bolha através do leito, fazendo com que a temperatura e concentração sejam apenas funções da posição (z).

Usando estas considerações, pode-se então escrever os balanços de massa para um componente genérico (E) e de energia na seguinte forma:

$$\frac{d[E_b]}{dz} = \frac{K_{be}}{U_b} ([E_g] - [E_b]) \quad (3.174)$$

$$\frac{dT_b}{dz} = \frac{H_{be}}{U_b \cdot c_{Tb} \cdot c_{p_g} \cdot M_b} (T_{em} - T_b) \quad (3.175)$$

onde:

$[E_b]$ – concentração do componente E na fase bolha;

T_{em} – temperatura da fase emulsão.

Resolvendo analiticamente as Equações 3.174 e 3.175, para cada um dos componentes gasosos e temperatura, considerando as propriedades físicas constantes e lembrando que:

- A fase emulsão é bem misturada;
- A concentração dos componentes em $z=0$ é igual a concentração dos componentes na base do reator;
- A temperatura do gás na base do reator ($z=0$) é T_0 ;

podem ser obtidas as equações que descrevem o perfil das concentrações e da temperatura ao longo da altura do leito.

Através da integração da Equação 3.174 em relação a altura (z), entre zero e a altura do leito (H), é possível obter as concentrações médias dos componentes na fase bolha ($[\bar{E}_b]$), dadas pela Equação 3.176 para um componente genérico:

$$[\bar{E}_b] = [E_b] + ([E_0] - [E_g]) \frac{U_b}{H.K_{be}} \left(1 - \exp\left(\frac{-H.K_{be}}{U_b}\right) \right) \quad (3.176)$$

A partir da solução também pode ser obtida a concentração dos componentes na saída da fase bolha ($[E_b^h]$, para altura H), mostrada na Equação 3.177 para um componente genérico.

$$[E_b^h] = [E_g] + ([E_0] - [E_g]) \exp\left(\frac{-H.K_{be}}{U_b}\right) \quad (3.177)$$

A temperatura média na fase bolha ($\bar{T}_b$) é obtida através da integração do perfil de temperatura (entre 0 e H), obtendo a Equação 3.178.

$$\bar{T}_b = T + (T_0 - T) \frac{U_b \cdot c_{Tb} \cdot c_{p_g} \cdot \bar{M}_b}{H.H_{be}} \left(1 - \exp\left(\frac{-H.H_{be}}{U_b \cdot c_{Tb} \cdot c_{p_g} \cdot \bar{M}_b}\right) \right) \quad (3.178)$$

onde T é a temperatura do leito.

A partir do perfil de temperatura, obtém-se a Equação 3.179, que representa a temperatura do gás no ponto em que a fase bolha sai do leito fluidizado e entra na seção expandida (T_b^h).

$$T_b^h = T + (T_0 - T) \cdot \exp\left(\frac{-H \cdot H_{be}}{U_b \cdot c_{Tb} \cdot c_{p_g} \cdot \overline{M}_b}\right) \quad (3.179)$$

Fase emulsão

O balanço de massa global para o sólido pode ser expresso pela equação:

$$\frac{dm_s}{dt} = W_f - Q_p \cdot (1 - \varepsilon_{mf}) \rho_s + \sum_{i=1}^{nm} R_{M_{e,i}} \cdot M_{Mi} \quad (3.180)$$

onde o primeiro termo do lado direito representa uma possível alimentação mássica de sólidos (polímero) no reator (como por exemplo, proveniente de outro reator), o segundo termo leva em conta a retirada de produto do reator e o terceiro termo é a massa de monômero que é incorporada à fase sólida pelas reações. Deve-se observar que a retirada volumétrica de produto (Q_p) deve ser controlada de modo a manter a altura do leito no valor especificado.

Uma variação no volume de sólidos causa uma variação em todas as demais fases. No caso do volume da seção expandida, é obtida a seguinte equação:

$$\frac{dV_d}{dt} = - \frac{1 - \chi [1 - (1 - \varepsilon_{mf})(1 - \delta^*)(1 - f_c)]}{(1 - \varepsilon_{mf})(1 - \delta^*)(1 - \chi)} \cdot \frac{1}{\rho_s} \cdot \frac{dm_s}{dt} \quad (3.181)$$

O balanço molar para os sítios potenciais é dado por:

$$\frac{dC_p}{dt} = W_{cat} \cdot E_{cat} \cdot W_t + F_{C_{p,f}} - Q_p \cdot (1 - \varepsilon_{mf}) \cdot \frac{C_p}{V_s} - R_{C_p} \quad (3.182)$$

onde:

E_{cat} – número de moles de sítios por grama de catalisador;

W_{cat} – vazão mássica de catalisador alimentada no reator;

W_t – fração mássica de metal no catalisador;

$F_{Cp,f}$ – alimentação molar de sítios potenciais.

Para os demais componentes sólidos pode-se escrever o seguinte balanço molar genérico:

$$\frac{dE}{dt} = F_{E,f} - Q_p \cdot (1 - \varepsilon_{mf}) \cdot \frac{E}{V_s} - R_E \quad (3.183)$$

onde E é o número de moles do componente genérico, o qual pode ser sítio (ativo ou morto), alquil-alumínio ou qualquer um dos momentos, $F_{E,f}$ é uma possível alimentação molar do componente genérico e R_E é a taxa de reação deste componente.

A seguir é apresentado um balanço molar genérico para os componentes gasosos na fase emulsão.

$$\begin{aligned} \frac{dE_e}{dt} = & [U_e \cdot A \cdot \varepsilon_{mf} \cdot (1 - \delta^*)] ([E_0] - [E_g]) + K_{be} \cdot ([\bar{E}_b] - [E_g]) V_b + \\ & F_{E,f} - Q_p \cdot [\varepsilon_{mf} \cdot [E_g] + (1 - \varepsilon_{mf}) \cdot (1 - f_c) \cdot \chi \cdot [E_{gs}]] - R_E \end{aligned} \quad (3.184)$$

onde o primeiro termo do lado direito representa a taxa líquida do componente genérico (E) na fase emulsão pela base do reator, o segundo termo representa a transferência de massa entre as fases bolha e emulsão, o terceiro termo representa uma possível alimentação molar (como por exemplo, originária de outro reator), o quarto termo representa a perda do componente junto com a retirada de produto, sendo uma parte proveniente da fase gás e outra da fase gás adsorvida, e o último termo representa a taxa de reação.

O balanço de energia para a fase emulsão pode ser escrito como:

$$\begin{aligned}
(m_g \cdot cp_g + m_s \cdot cp_s) \frac{dT}{dt} = & U_e \cdot A \cdot \varepsilon_{mf} \cdot (1 - \delta^*) \cdot \rho_{g0} \cdot cp_{g0} (T_0 - T) + \sum_{i=1}^{nm} (-\Delta H_{R_i}) R_{M_i} \cdot \bar{M}_{M_i} \\
& - H_{be} \cdot V_b \cdot (T - \bar{T}_b) + K_{be} \cdot V_b \cdot cp_b (\bar{T}_b - T) \left[\sum_{i=1}^{nm} (\bar{M}_{b,i} - [M_{g,i}]) \bar{M}_{M_i} \right] \quad (3.185) \\
& + ([\bar{H}_{b,i}] - [H_{g,i}]) \bar{M}_H + ([\bar{N}_{b,i}] - [N_{g,i}]) \bar{M}_N + ([\bar{O}_{b,i}] - [O_{g,i}]) \bar{M}_O \\
& + ([\bar{X}_{b,i}] - [X_{g,i}]) \bar{M}_X
\end{aligned}$$

onde o primeiro termo representa a remoção de calor pelo fluxo de gás através da fase emulsão, o segundo termo representa o calor gerado pelas reações de propagação, o terceiro termo representa a troca calor entre as fases bolha e emulsão e o último termo representa a transferência de calor associada ao gás que é transferido entre as fases bolha e emulsão.

Seção expandida

O balanço de massa para um componente genérico (E) na seção expandida, em termos de concentração molar, pode ser escrito como:

$$V_d \frac{d[E_d]}{dt} = U_e \cdot A \cdot \varepsilon_{mf} \cdot (1 - \delta^*) [E_g] + U_b \cdot A \cdot \delta^* [E_b^h] - (Q_v + Q_r) [E_d] - [E_d] \frac{dV_d}{dt} \quad (3.186)$$

onde o primeiro termo representa a entrada de gás que vem da fase emulsão, o segundo termo representa o gás que vem da fase bolha, o terceiro termo compreende o gás que é retirado pela purga (Q_v) e reciclo (Q_r), respectivamente, e o último termo decorre da variação de volume da seção que depende da variação da massa de sólido no sistema e das condições de fluidização, obtida na Equação 3.181.

O balanço de energia para a seção expandida é dado pela seguinte equação:

$$cp_g \cdot V_d \cdot \rho_d \cdot \frac{dT_d}{dt} = U_e \cdot A \cdot \varepsilon_{mf} \cdot (1 - \delta^*) \cdot \rho_e \cdot cp_g (T - T_d) + U_b \cdot A \cdot \delta^* \cdot \rho_b \cdot cp_b (T_b - T_d) \quad (3.187)$$

onde ambos os termos do lado direito se referem ao calor trocado pelo fluxo de gás através da seção expandida, com a diferença que o primeiro termo está associado ao fluxo de gás que se originou da fase emulsão e o segundo tem origem na fase bolha.

Densidade do polímero

A densidade do polímero, para dois monômeros, segundo McAuley (1991), pode ser dada pela Equação 3.188, onde o valor de 0,966 é a densidade do polímero quando ele é unicamente constituído de eteno (homopolímero) e C_X contempla a fração molar de comonômero incorporado ao polímero.

$$\rho_s = 0,966 - a.C_X^b \quad (3.188)$$

Os parâmetros a e b devem ser estimados utilizando dados de laboratório. Para o caso de os monômeros serem eteno e buteno, a e b valem, respectivamente, 0,65798 e 0,76503. Esses valores foram estimados utilizando dados publicados em McAuley (1991), conforme Figura 3.8, apresentado por Gambetta (2001).

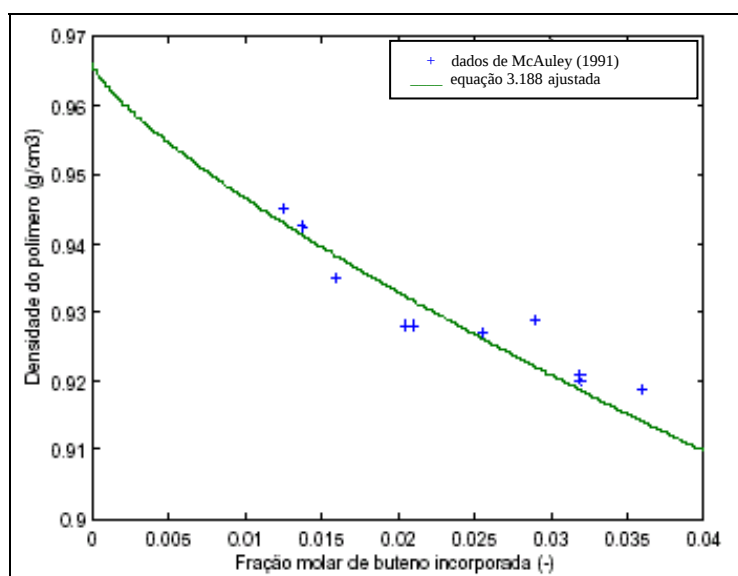


Figura 3.8: Densidade do polímero em função da fração de buteno incorporada (GAMBETTA, 2001).

Uma observação feita por McAuley (1991) é que o comprimento de cadeia do polímero deve afetar a densidade, uma vez que cristalinidade do polímero diminui a medida que o comprimento das cadeias do polímero aumenta. Uma variável medida em planta que pode dar essa indicação sobre o produto é o índice de fluidez. Essa observação também foi confirmada por dados experimentais, durante a produção de homopolímero, quando a densidade do mesmo chegou a $0,956 \text{ g.cm}^{-3}$.

Em Peacock (2000) podem ser encontrados dados para a densidade do homopolímero (Figura 3.9) em relação à elevação do peso molecular médio em massa ($\overline{M}_w$). Utilizando esses dados é possível obter uma equação para substituir o valor constante de $0,966 \text{ g.cm}^{-3}$ que é utilizado na Equação 3.188.

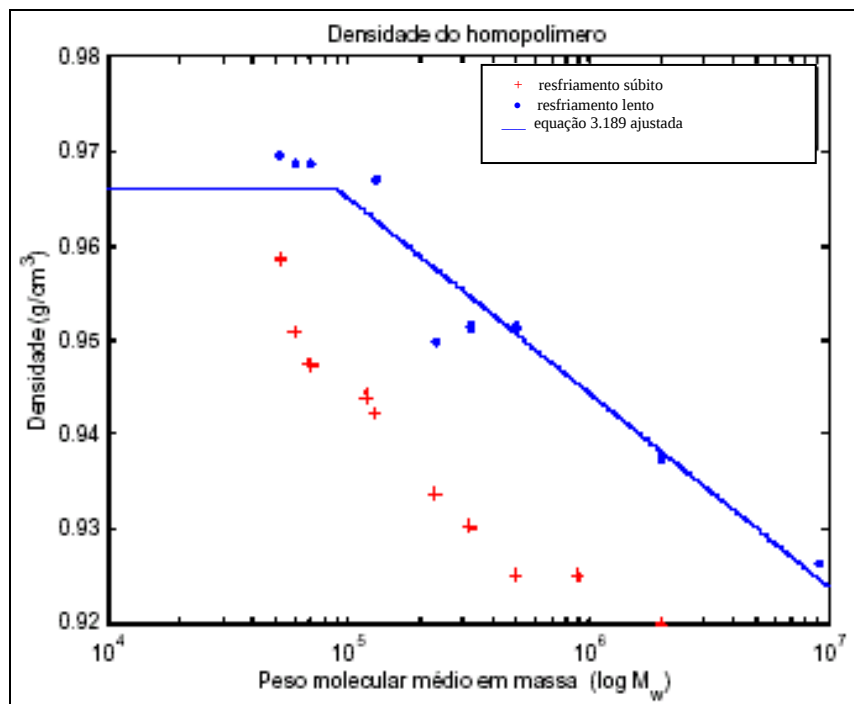


Figura 3.9: Densidade do homopolímero (polietileno) variando com o peso molecular médio em massa, para amostras resfriadas subitamente e lentamente (GAMBETTA, 2001).

A equação utilizada para representar a densidade do homopolímero (ρ_{homo}) é a seguinte:

$$\rho_{homo} = c - d \cdot \log(\overline{M}_w) \quad (3.189)$$

Estimando os parâmetros da equação acima, para o caso do resfriamento lento, c e d valem, respectivamente, 1,0681 e 0,008946 (GAMBETTA, 2001). Deve-se salientar que essa equação tem a forma de uma reta no gráfico acima, ou seja, para valores de $\overline{M}_w$ abaixo de 50000 a densidade continuaria a aumentar, portanto foi aplicado um limite superior de $0,966 \text{ g.cm}^{-3}$.

A fração de comonômero incorporado ao polímero pode ser obtida utilizando os momentos de ordem um *bulk*, por representar o número de moles de determinado tipo de

monômero incorporado ao polímero, através da seguinte equação, para o caso de dois monômeros:

$$C_X = \frac{\sum_{k=1}^{ns} \lambda_{\delta_0}^k}{\sum_{k=1}^{ns} (\lambda_{\delta_0}^k + \lambda_{\delta_1}^k)} \quad (3.190)$$

No capítulo 5 são mostrados os resultados obtidos pelo uso dos modelos apresentados para os reatores fase líquida e fase gás, bem como a relação entre eles.

Capítulo 4

Materiais e Métodos

Este capítulo apresenta a metodologia utilizada no processo de polimerização em estudo, incluindo reagentes, tratamento e limpeza do reator, juntamente com o planejamento experimental adotado e os resultados obtidos. Também se faz uma breve revisão dos *softwares* utilizados para a modelagem dos reatores.

4.1 Reator

Os experimentos foram desenvolvidos no Laboratório de Catálise da empresa Braskem S.A., do pólo petroquímico de Triunfo/RS. O sistema utilizado em laboratório conta com um reator encamisado de aço inoxidável de 0,0036 m³. O controle da temperatura é feito através das correntes de vapor e água gelada pela camisa. O reator está equipado com medidor de temperatura no reator e na camisa, medidor de pressão e um medidor/controlador da vazão de eteno.

4.2 Reagentes

A empresa Braskem S.A. cedeu todo o material para as reações. O catalisador utilizado foi do tipo Ziegler-Natta, de uso industrial. Os gases são retirados diretamente da linha da empresa, e então purificados pela passagem em peneiras moleculares, sendo que o eteno anteriormente passa por um leito de catalisador de cromo para uma maior purificação. O buteno é previamente recolhido e armazenado em cilindros. O catalisador Ziegler-Natta é suportado em MgCl₂, com uma concentração de Ti de 2,1%. O cocatalisador (TEAl) foi utilizado em solução em hexano com concentrações entre 7,9 a 10,5% em massa.

4.3 Limpeza

Toda vidraria utilizada nos experimentos foi previamente lavada com solução de detergente comercial, enxaguada com água, com uma solução desengraxante ácida e com água novamente. Para secar rapidamente e retirar o resíduo presente na água, enxaguou-se a vidraria com acetona e colocou-se em estufa a 363,15K para secar.

O reator, no início do dia, sofre uma limpeza química para eliminar impurezas que poderiam desativar o catalisador. Essa limpeza consiste em lavar o interior do reator com a solução desengraxante ácida e enxaguar com hexano. Após a limpeza o reator sofre um tratamento químico com adição de hexano e cocatalisador, há uma temperatura de 353,15K durante pelo menos 30 min. Após esse período o reator é drenado e recebe uma purga de N₂ durante 5 min. A partir deste momento qualquer abertura de válvulas do reator para adição de reagentes, fez-se sob fluxo de N₂ evitando a entrada de ar ambiente.

4.4 Preparação do Sistema Catalítico

O sistema catalítico utilizado na reação é preparado em separado e adicionado no reator ao início da reação. Em um balão com 25ml de hexano adiciona-se de 0,020g do catalisador Ziegler-Natta, 0,2ml de donor a uma concentração de 4,84% e uma quantidade de co-catalisador para manter a razão desejada de Al/Ti. Após a adição de todos os componentes do sistema, agita-se o balão pelo tempo médio de 4 minutos para ativação do catalisador. A adição do sistema ao reator é efetuada com auxílio de 50ml de hexano.

4.5 Polimerização

O processo de polimerização é feito após o tratamento do reator, conforme descrito anteriormente. O reator é aquecido até 303K, e então é adicionado o sistema catalítico previamente preparado, sob fluxo de N₂.

Primeiramente é feita uma pré-polimerização de 45 minutos e a temperatura de 303K com propeno, 400ml de propano e o sistema catalítico sob agitação. Após a pré-polimerização são adicionados os 1200ml restantes de propano e a temperatura é aumentada para 343K.

Quando o reator atinge a temperatura desejada para a reação, que de acordo com o planejamento de experimentos pode variar de 333,15K a 343,15K adiciona-se o buteno e o hidrogênio até que se obtenha a pressão desejada para a reação. Após a estabilização da pressão, inicia-se a adição do monômero (eteno) continuamente, para manter a pressão desejada com o uso do controlador. A partir da adição do eteno se inicia a contagem das duas horas de reação.

Após o término da reação, o fluxo de eteno é interrompido, se desliga o aquecimento e a agitação e então se abre o reator para a retirada do polímero. O polímero é colocado em bandejas e levado a estufa para secar qualquer resíduo de solvente antes da pesagem para o cálculo da atividade do catalisador e testes de IF.

4.6 Planejamento de Experimentos

Experimentos de copolimerização de eteno e buteno em fase líquida foram desenvolvidos em um reator de escala laboratorial, através de um planejamento fatorial fracionado, para a estimação dos parâmetros do modelo fase líquida.

O planejamento experimental adotado foi um fatorial fracionado do tipo 2^{k-1} , com quatro variáveis e adição de um ponto central. Os fatores e níveis escolhidos estão apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Variáveis do planejamento.

Variável	Nível mínimo (-1)	Ponto Central	Nível máximo (+1)	Unidade
Pressão parcial de hidrogênio (a)	150	200	250	kPa
Temperatura do reator (b)	333,15	338,15	343,15	K
Volume de buteno (c)	150	200	250	ml
Relação molar Al / Ti (d)	300	350	400	---

O planejamento fatorial fracionado tem por objetivo reduzir o número de experimentos necessários, considerando que os efeitos de interação de alta ordem são desprezíveis (MONTGOMERY, 2001). Houve necessidade da utilização desse planejamento devido à restrição de tempo e material imposta pelo grande número de experimentos necessários para se efetuar um planejamento fatorial completo.

As repetições foram feitas no ponto central e o erro experimental obtido aplicado aos outros pontos do planejamento. Os experimentos foram realizados de forma aleatória, para se evitar distorções estatísticas que possam comprometer a qualidade dos resultados obtidos. A Tabela 4.2 apresenta os experimentos do bloco principal.

Tabela 4.2: Matriz do planejamento.

Experimento	Pressão parcial de hidrogênio	Temperatura do reator	Volume de buteno	Relação molar Al / Ti
1	1 (250 kPa)	1 (343,15 K)	1 (250 ml)	1 (400)
2	-1 (150 kPa)	1 (343,15 K)	-1 (150 ml)	1 (400)
3	-1 (150 kPa)	-1 (333,15 K)	1 (250 ml)	1 (400)
4	1 (250 kPa)	-1 (333,15 K)	-1 (150 ml)	1 (400)
5	-1 (150 kPa)	1 (343,15 K)	1 (250 ml)	-1 (300)
6	1 (250 kPa)	1 (343,15 K)	-1 (150 ml)	-1 (300)
7	1 (250 kPa)	-1 (333,15 K)	1 (250 ml)	-1 (300)
8	-1 (150 kPa)	-1 (333,15 K)	-1 (150 ml)	-1 (300)
9	0 (200 kPa)	0 (338,15 K)	0 (200 ml)	0 (350)

O experimento 9 corresponde ao ponto central. Com o planejamento adotado o efeito de 4ª ordem (abcd) foi desprezado e os efeitos de 2ª e 3ª ordens foram confundidos de acordo com a Tabela 4.3.

Tabela 4.3: Efeitos confundidos pelo fracionamento.

Efeito	Efeito confundido
a	bcd
b	acd
c	abd
d	abc
ab	cd
ac	bd
ad	bc

Os experimentos foram realizados de forma aleatória, conforme a Tabela 4.4. Foi inserido também um experimento nas condições do ponto central, porém sem adição de hidrogênio. A Tabela também apresenta os resultados obtidos quanto ao rendimento, atividade e índice de fluidez (IF) do polímero obtido, para os experimentos feitos.

Tabela 4.4: Resultados dos experimentos.

Ordem	Número do experimento	Rendimento (g)	Atividade (kg polímero / g cat)	IF (2,16 kg)
1°	9	75,30	3,64	0,94
2°	9	207,41	10,47	0,23
3°	5	267,60	13,45	0,01
4°	2	214,42	11,00	0,11
5°	9	168,00	8,36	0,00
6°	8	133,09	6,79	0,01
7°	3	201,93	10,20	0,14
8°	7	0,51	0,03	0,00
9°	6	57,72	2,91	0,18
10°	1	----	----	----
11°	Sem H ₂	----	----	----
12°	4	----	----	----

O planejamento foi interrompido após análise dos resultados do ponto central, pois os resultados obtidos não apresentaram boa reprodutibilidade. Para se ter uma melhor avaliação realizou-se mais repetições no ponto central, onde os resultados para a atividade estão demonstrados na Tabela 4.5.

Tabela 4.5: Resultados para o ponto central.

Repetição do ponto central	Atividade (kg polímero / g catalisador)
1	3,64
2	10,47
3	8,36
4	3,44
5	4,21
6	3,18
7	11,64
8	10,76
9	6,00
10	7,46

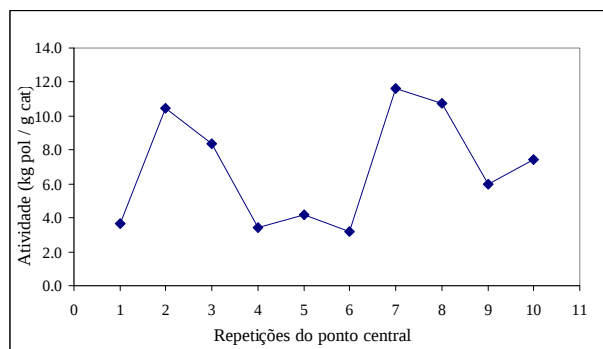


Figura 4.1: Repetições do ponto central.

A Figura 4.1 apresenta o gráfico dos experimentos realizados no ponto central. Pode-se observar uma grande variação nos resultados obtidos, obtendo-se um erro experimental maior que 47%. Os motivos que levaram ao erro não puderam ser encontrados, mas pode-se citar:

- Contaminação do catalisador com o ar ambiente, levando a sua desativação parcial ou total;
- Grau de impureza dos reagentes, visto que são captados diretamente das linhas de alimentação da empresa;
- Manuseio e limpeza das vidrarias;
- Ausência de um sistema de isolamento.

Em decorrência dos resultados e da limitação de tempo imposta para o término do trabalho optou-se por desprezar os experimentos em escala laboratorial.

4.7 Softwares

O *software* utilizado para a modelagem do reator fase líquida foi o gPROMS® (*general PROcess Modeling System*), que é um programa capaz de simular, otimizar e fazer estimação de parâmetros em estado estacionário ou transiente de sistemas complexos. O modelo é representado através de conjuntos de equações, as quais podem ser integrais, diferenciais, ordinárias ou parciais, e/ou algébricas. O modelo de copolimerização do reator fase líquida foi adaptado do modelo desenvolvido por Fisch (2004) para a homopolimerização de eteno

O reator fase gás foi modelado por Gambetta (2001) para o processo Unipol e adaptado para o processo *Spherilene* por Neumann (2005) no *software* Matlab®. O Matlab® é um software que permite modelagem, simulação e análise de sistemas dinâmicos. Suporta sistemas lineares e não-lineares, modelados em tempo contínuo, discreto ou sistemas híbridos. O Matlab® possui diversos métodos de integração disponíveis.

O modelo foi implementado na forma de *S-function* e escrito em linguagem C para aumentar a velocidade da simulação. Uma *S-function* é composta de três partes principais : i) a inicialização onde são definidas quantas entradas, saídas e estados tem o sistema; ii) a função onde são geradas a saídas do modelo; e iii) a função onde estão definidas as equações diferenciais a serem integradas durante a execução da simulação.

O *software* ASPEN PLUS® é uma ferramenta para simulação estacionária de processos de engenharia, como design e dimensionamento de reatores, conversão de reações e comportamento de equilíbrio termodinâmico e otimização de plantas industriais de química, petroquímica e metalurgia. Neste *software* foi construído um vaso de *flash*, que é um processo de vaporização havendo a separação de uma fração vapor, que sai pelo topo do vaso, e uma fração líquida, que é retirada a partir do fundo do vaso. O objetivo desta simulação foi determinar o equilíbrio líquido-vapor da mistura, e obter as constantes do equilíbrio termodinâmico e o fator de compressibilidade da fase gás, que posteriormente foram usados na estimação de parâmetros no Matlab® para obtenção de um modelo simplificado.

Capítulo 5

Resultados e Discussões

Os resultados deste trabalho estão apresentados da seguinte forma: implementação do modelo fase líquida, ajuste do modelo termodinâmico, análise de sensibilidade e avaliação dos parâmetros cinéticos do modelo fase líquida através de um planejamento das condições de operações do modelo fase gás.

5.1 Implementação do modelo fase líquida

O modelo do reator fase líquida foi implementado no software gPROMS® versão 2.3.5 (Apêndice H), pelo fato deste conter um pacote de estimação de parâmetros e análise estatística dos resultados. O reator é de aço inoxidável, encamisado, com um volume de 0,0036 m³ e está equipado com medidores de temperatura e pressão. As dimensões, condições de operação do reator e as condições iniciais do processo estão apresentadas na Tabela 5.1, onde Bu_0 e Ht_0 são as quantidades iniciais de buteno e hidrogênio, respectivamente.

Tabela 5.1: Condições do modelo fase líquida.

Condições do reator	Valor
Diâmetro do reator	0,14 m
Altura do reator	0,23 m
Velocidade de rotação do agitador	500 rpm
<i>Setpoint</i> da Temperatura	343,15 K
<i>Setpoint</i> da pressão	3400 kPa
Tempo de operação	2 h
Pressão parcial de eteno	700 kPa
Bu_0 (mol)	0,409
Ht_0 (mol)	0,161
C_4/C_2 (mol/mol)	0,156747
H_2/C_2 (mol/mol)	0,256569

Os parâmetros cinéticos utilizados no modelo em fase líquida e também no modelo em fase gás foram obtidos da literatura, conforme a Tabela 5.2. Sobre as referências utilizadas, Hatzantonis et al. (2000) avalia o efeito do tamanho das bolhas no desempenho de um reator fase gás de copolimerização de eteno/buteno com catalisadores Ziegler-Natta, onde a energia de ativação é considerada igual para os dois monômeros envolvidos na reação. Hutchinson

(1992) apresenta a variação de um modelo multigranular para prever um *scale-up* entre diferentes sistemas reacionais, utilizando parâmetros cinéticos para um modelo de copolimerização de eteno/buteno em fase gás e *slurry*. A constante de terminação pelo hidrogênio foi estimada por Fisch (2004) em um reator de bancada para a homopolimerização de eteno em fase líquida. A constante de desativação espontânea (k_{dsp}^k) foi estimada por Neumann (2005), através do uso do modelo fase gás em um reator industrial para a copolimerização de eteno e buteno. Os modelos cinéticos utilizados para os reatores fase líquida e fase gás apresentam apenas um tipo de sítio ativo, pois não há, na literatura aberta, dados cinéticos suficientes para se determinar os parâmetros cinéticos de dois tipos de sítios diferentes para cada uma das etapas de reação.

Tabela 5.2: Valores para os parâmetros do modelo.

Parâmetro	Valor	Unidade	Referência
$k_{p01}^k, k_{p11}^k, k_{p21}^k$	$4,52 \cdot 10^4$	$\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	Hutchinson (1992)
$k_{p02}^k, k_{p12}^k, k_{p22}^k$	$1,51 \cdot 10^3$		Hutchinson (1992)
k_{cH}^k	$1,80 \cdot 10^3$		Fisch (2004)
k_{cSp}^k	$4,99 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot \text{s}^{-1}$	Hutchinson (1992)
k_{dsp}^k	$1,85 \cdot 10^{-3}$	$\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	Neumann (2005)
$(-\Delta H_R)$	-58,59	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	Fisch (2004)
E_{aP0}	29,31		Hutchinson (1992)
E_{acHi}	33,50		Hatzantonis et al. (2000)
E_{acSp}	4,19		Hutchinson (1992)
E_{adH}	33,50		Hatzantonis et al. (2000)

Realizaram-se simulações para avaliar o desempenho do modelo fase líquida na predição das massas molares médias e da polidispersão do polímero final. A Figura 5.1 apresenta a evolução da temperatura e da pressão do reator.

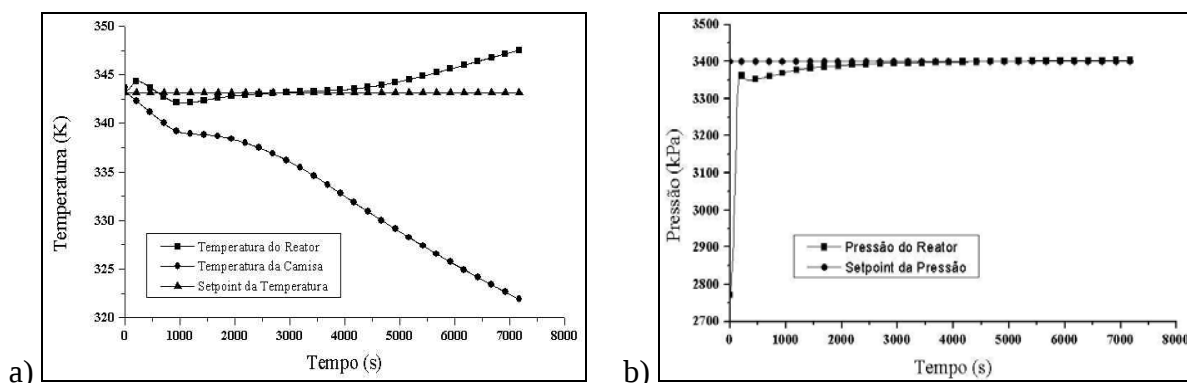


Figura 5.1: Variação da a) temperatura e b) pressão no modelo fase líquida.

Pode-se observar que a temperatura do reator ultrapassou o *setpoint* do modelo. Esse aumento pode ser atribuído à queda brusca no coeficiente convectivo de troca térmica no interior do reator (h_r), devido ao aumento da viscosidade da mistura, conforme apresentado na Figura 5.2.

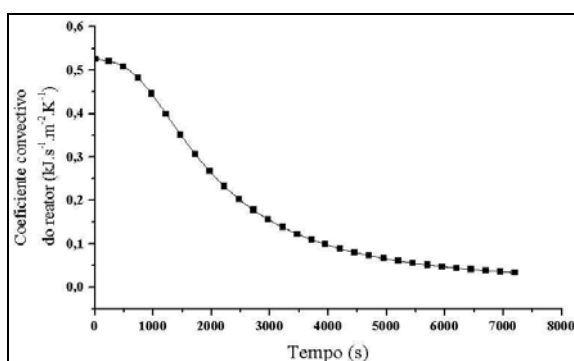


Figura 5.2: Coeficiente convectivo do reator fase líquida.

Na Figura 5.3 pode-se observar as propriedades do polímero final e a vazão de eteno no decorrer do experimento. A maior quantidade de eteno adicionada no início visa manter a pressão no *setpoint* desejado.

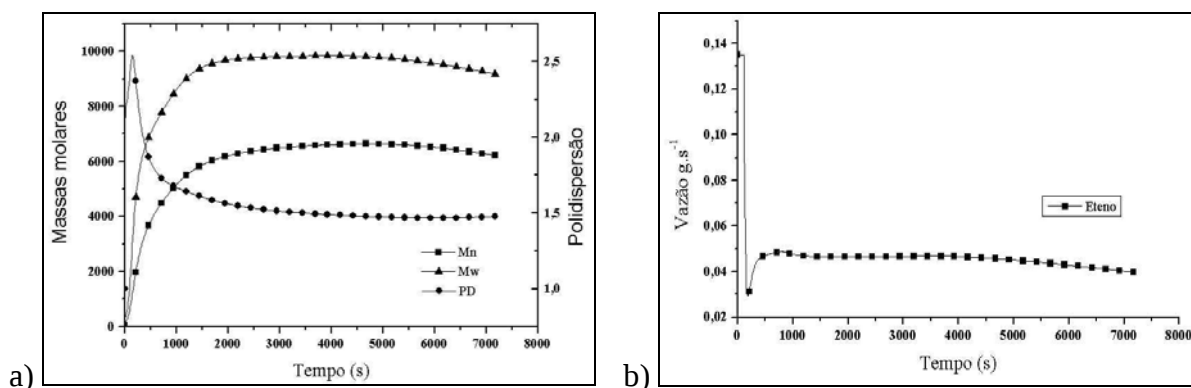


Figura 5.3: a) Massas molares (g/mol) e polidispersão; b) vazão de eteno.

A Figura 5.4 apresenta a variação da composição dos componentes na fase líquida e na fase gás. Pode-se observar que a composição do buteno na fase líquida diminui sem acarretar um aumento do mesmo na fase gás, o que indica que existe consumo deste componente. A quantidade de eteno se mantém elevada em ambas as fase, pois há adição constante desse monômero na reação.

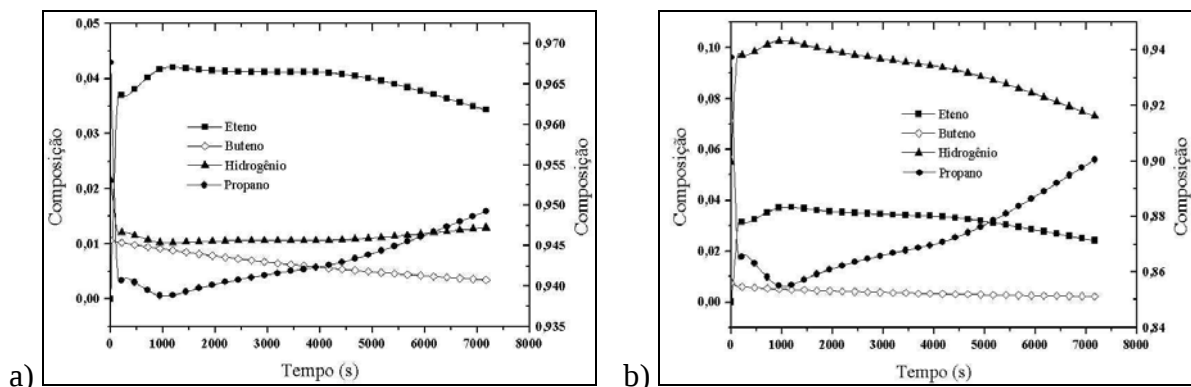


Figura 5.4: a) Composição na fase líquida; b) composição na fase gás.

Variando a temperatura do reator em 338,15, 343,15 e 348,15K, observa-se um aumento das massas molares com diminuição da temperatura (Figura 5.5), pelo favorecimento das reações de propagação em relação às de reações terminação.

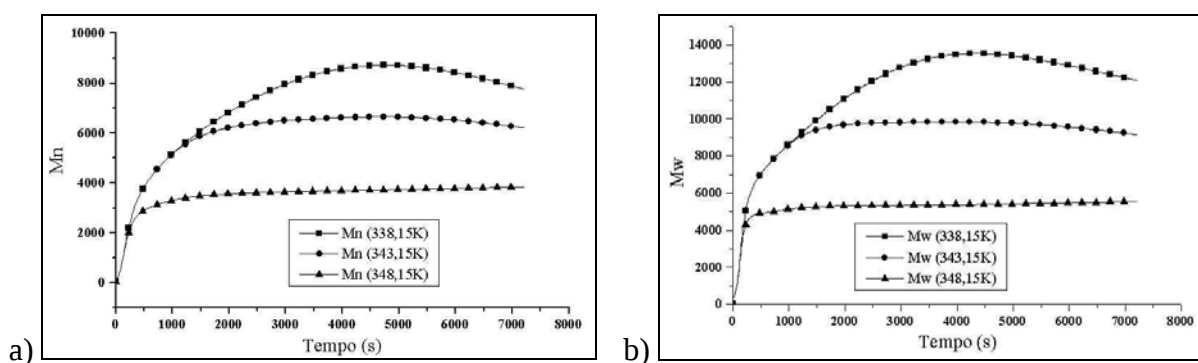


Figura 5.5: Variação de a) Mn e b) Mw com a temperatura.

Para correlacionar os dados do reator fase líquida e do reator fase gás, as propriedades finais do polímero seriam obtidas alterando as condições iniciais do reator fase gás. Com as saídas obtidas (Mn , Mw e PD) se estimaria a condição inicial que seria necessária ao reator fase líquida para que este produzisse um polímero com as mesmas características do reator fase gás.

Como exemplo da aplicação desta metodologia, foram estimadas a quantidade inicial de buteno (Bu_0) e hidrogênio (H_0) para algumas condições do reator fase gás. Também se avaliou a relação C_4/C_2 e H_2/C_2 resultante dessas condições. Para as condições apresentadas na Tabela 5.1, obtém-se um polímero de polietileno linear de baixa densidade com as propriedades apresentadas na Tabela 5.3.

Tabela 5.3: Propriedades finais do polímero preditas pelo modelo fase líquida.

Condições e saídas	Valor
Mn	6209,898
Mw	9173,885
PD	1,4773

Para se estimar Bu_0 e Ht_0 primeiramente algumas simulações foram feitas alterando as condições iniciais do reator fase gás para se analisar a influência dessas alterações nas condições iniciais do reator fase líquida. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 5.4, onde se tem as massas molares obtidas para cada uma das variáveis alteradas (temperatura, razão de C_4/C_2 e razão de H_2/C_2). Com o resultado das massas molares do reator fase gás fez-se uma estimativa da quantidade inicial de buteno e hidrogênio, Bu_0 e Ht_0 , respectivamente, necessário ao reator fase líquida para se obter as mesmas massas molares. Com a quantidade inicial de buteno e hidrogênio consegue-se determinar a razão de C_4/C_2 e H_2/C_2 presente no reator fase líquida.

Tabela 5.4: Análise das condições iniciais do reator fase líquida.

Temperatura (K)	C ₄ /C ₂ gás	H ₂ /C ₂ gás	Mn gás	Mw gás	Bu ₀	Ht ₀	C ₄ /C ₂ líquido	H ₂ /C ₂ líquido
342,15	0,27	0,33	9385,88	18743,46	0,3587	0,1908	0,1635	0,1864
338,15	0,25	0,30	10580,28	21132,26	0,4426	0,1586	0,1316	0,1747
338,15	0,30	0,35	9103,57	18178,80	0,4816	0,1480	0,1259	0,2001
338,15	0,35	0,25	12772,08	25515,78	0,3898	0,1688	0,1357	0,1439
340,65	0,25	0,30	10465,97	20903,64	0,3691	0,1771	0,1477	0,1684
340,65	0,3	0,35	9005,21	17982,08	0,4060	0,1415	0,1208	0,1960
340,65	0,35	0,25	12634,13	25239,87	0,3320	0,2264	0,1847	0,1426
343,15	0,25	0,25	12418,11	24807,92	0,2722	0,2220	0,1837	0,1392
343,15	0,30	0,25	12458,86	24889,38	0,2716	0,2226	0,1841	0,1388
343,15	0,35	0,35	8938,44	17848,50	0,3445	0,1914	0,1665	0,1942

A etapa dos experimentos foi parcialmente realizada, porém não pôde ser incluída neste trabalho devido a problemas operacionais durante os experimentos, fazendo com que não fosse possível obter uma boa reprodutibilidade dos dados e assim impossibilitando a sua utilização. Uma correção dos problemas encontrados e realização de novos experimentos não foram efetuadas em decorrência da limitação de tempo imposta para o término desse trabalho.

Como o projeto original não pôde ser executado em sua totalidade, optou-se por fazer um estudo da influência da transferência de massa e dos efeitos difusivos que ocorrem no processo em fase líquida. Para isso se determinou quais as constantes cinéticas de maior influência nos dois modelos, e utilizou-se um fator de correção nestas constantes cinéticas do modelo fase líquida para adequar o processo ao reator fase gás, considerando que as maiores diferenças entre os dois modelos estão concentradas nos fenômenos de transferência de massa entre as fases.

5.2 Estimação dos parâmetros do modelo termodinâmico

Para facilitar a convergência numérica do modelo e reduzir o tempo computacional durante a estimação dos parâmetros, as constantes de equilíbrio termodinâmico (K_i) e o fator de compressibilidade da fase gasosa (Z_G) utilizado no cálculo da pressão do reator pela Equação 3.91, foram aproximados por funções empíricas com dados obtidos das simulações de um *flash* no ASPEN PLUS® com o modelo termodinâmico escolhido e com uma composição total aproximada do sistema, para uma faixa de temperatura de 336,15 a 350,15K e pressão de 3000 a 4000 kPa. As funções empíricas das constantes de equilíbrio para o eteno

(K_{c2}), buteno (K_{c4}), hidrogênio (K_{h2}), propano (K_{c3}) e para o fator de compressibilidade (Z_G) foram as seguintes:

$$K_{C2} = \frac{e^{(a_1 + b_1/T_r + c_1 \cdot \ln(T_r) + d_1 \cdot x_{H2} + e_1 \cdot x_{C4}^2 + f_1 \cdot x_{C3}^2)}}{P_r} \quad (5.1)$$

$$K_{C4} = \frac{e^{(a_1 + b_1/T_r + c_1 \cdot \ln(T_r) + d_1 \cdot x_{H2} + e_1 \cdot x_{C2}^2 + f_1 \cdot x_{C3}^2)}}{P_r} \quad (5.2)$$

$$K_{h2} = \frac{e^{(a_1 + b_1/T_r + c_1 \cdot \ln(T_r) + d_1 \cdot x_{C2} + e_1 \cdot x_{C4}^2 + f_1 \cdot x_{C3}^2)}}{P_r} \quad (5.3)$$

$$K_{C3} = \frac{e^{(a_1 + b_1/T_r + c_1 \cdot \ln(T_r) + d_1 \cdot x_{H2} + e_1 \cdot x_{C2}^2 + f_1 \cdot x_{C4}^2)}}{P_r} \quad (5.4)$$

$$Z_G = a + b \frac{P_r}{T_r} + c \ln(T_r) + d \ln(P_r) + e \cdot x_{H2} \quad (5.5)$$

As equações acima conseguiram prever adequadamente o comportamento da mistura. O modelo de Lee-Kesler-Plöcker (LK-PLOC) foi o que gerou os melhores resultados para a faixa de temperatura e pressão utilizados no reator como pode ser visto na Figura 5.6, que apresenta a constante de equilíbrio para o eteno com um erro máximo de 0,03%, obtida pelo modelo dado pela Equação 5.2 e pelo ASPEN PLUS®. Os outros componentes apresentaram o mesmo comportamento representado na Figura 5.6.

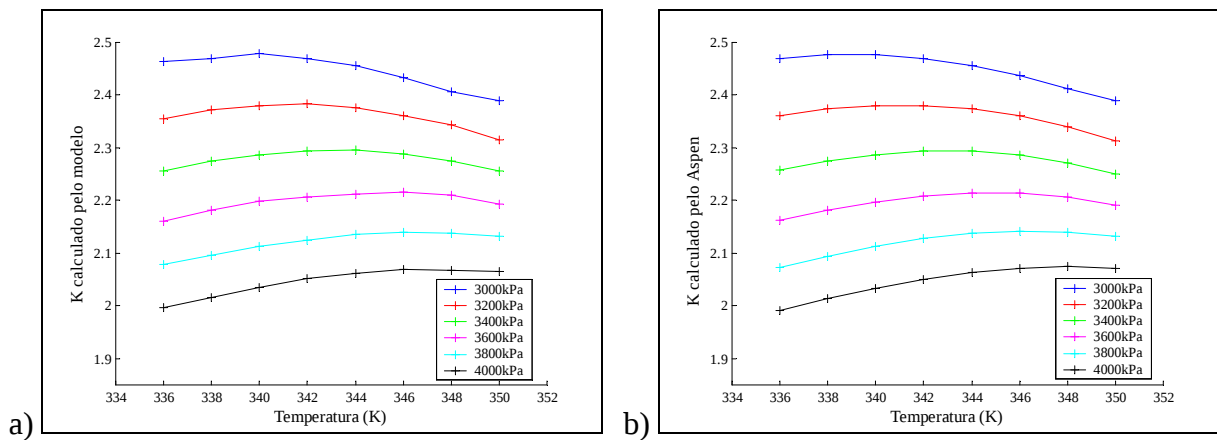


Figura 5.6: Constante de equilíbrio termodinâmico do eteno calculado pelo a) modelo empírico e pelo b) ASPEN PLUS®.

Para todos os componentes da reação obteve-se um coeficiente de correlação muito próximo da unidade, conforme pode ser verificado na Figura 5.7 que apresenta o coeficiente de correlação para o fator de compressibilidade calculado pelo ASPEN PLUS® e estimado pelo modelo da Equação 5.5. A Figura 5.8 mostra a pressão de vapor calculada pelo modelo versus a pressão de vapor obtida nas simulações para o modelo termodinâmico de LK-PLOC.

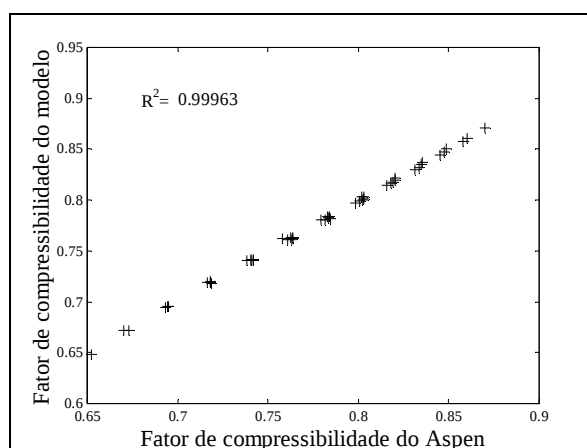


Figura 5.7: Correlação entre o fator de compressibilidade do modelo e do ASPEN PLUS®.

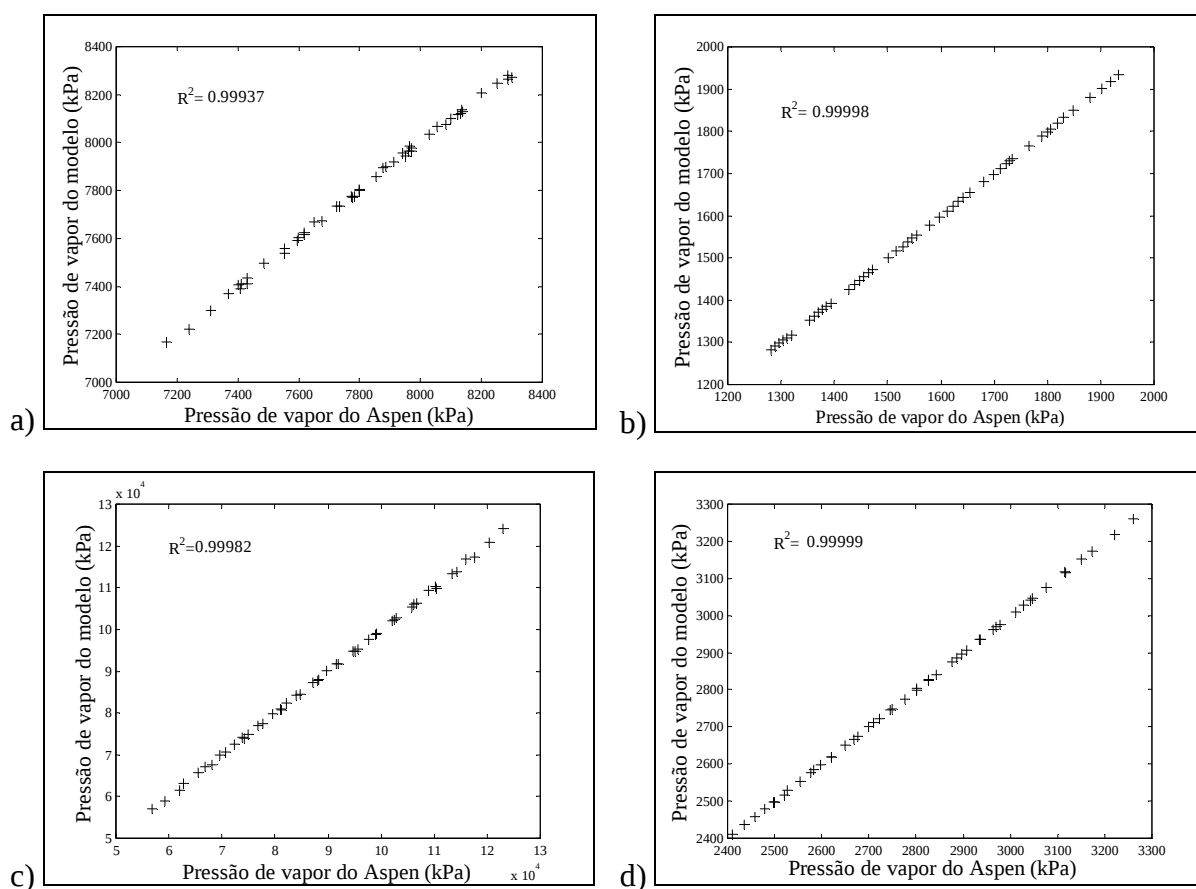


Figura 5.8: Correlação entre a pressão de vapor predita pelo modelo empírico e do modelo LK-PLOC para a) Eteno; b) Buteno; c) Hidrogênio e d) Propano.

Como as funções propostas na forma logarítmica são lineares nos parâmetros (Equações 4.1 a 4.5), utilizou-se a solução analítica do método dos mínimos quadrados para a estimação dos parâmetros. Os resultados das estimativas dos parâmetros e as respectivas matrizes de correlações são apresentados nas Tabelas 5.5 a 5.14.

A matriz de covariância (V_β) para os parâmetros foi obtida pela Equação 5.6, onde a variância experimental (σ_Y^2) foi predita pela Equação 5.7. A partir desta matriz calculou-se a matriz de correlações, dada pela Equação 5.8.

$$V_\beta = X^{-1} \sigma_Y^2 X^{-T} \quad (5.6)$$

$$\sigma_Y^2 = \frac{\epsilon^T \epsilon}{n - p} \quad (5.7)$$

$$r_{ij} = \frac{V_{\beta,ij}}{\sqrt{V_{\beta,ii} V_{\beta,jj}}} \quad (5.8)$$

onde:

X – matriz das variáveis independente;

ϵ – vetor dos erros quadráticos entre variável medida experimental e o modelo;

n – número de pontos experimentais;

p – número de parâmetros;

r_{ij} – elemento da matriz de correlação.

Todos os parâmetros foram significativos e o intervalo de confiança foi calculado com a distribuição t de Student, onde a condição de significância é dada pela Equação 5.9 e o intervalo de confiança pela Equação 5.10.

$$t_o = \frac{\beta_i}{\sigma_{\beta_i}} > t_{\alpha, n-p} \quad (5.9)$$

$$b_i = \beta_i \pm t_{\alpha, n-p} \sigma_{\beta_i} \quad (5.10)$$

Sendo que, para 95% de confiança, $\alpha = \frac{1+0,95}{2}$,

onde:

β_i – parâmetro;

b_i – valor limite do intervalo de confiança para o parâmetro;

σ_{β_i} – desvio padrão do parâmetro;

t – inverso da distribuição de Student.

Tabela 5.5: Valores estimados dos parâmetros do modelo termodinâmico para K_{C2} .

Parâmetro	Valor	Intervalo de confiança
a_1	281,4651	+39,1753
b_1	$-1,3632 \times 10^4$	$\pm 1954,4888$
c_1	-38,3646	$\pm 5,7015$
d_1	-10,0203	$\pm 2,6742$
e_1	-57,1818	$\pm 5,6282$
f_1	-10,9086	$\pm 1,3186$

Tabela 5.6: Matriz de correlação para os parâmetros de K_{C2} .

	a_1	b_1	c_1	d_1	e_1	f_1
a_1	1	-0,99970	-0,99963	-0,18081	-0,15770	-0,19760
b_1	-0,99968	1	0,99998	0,15672	0,13390	0,17349
c_1	-0,99963	0,99998	1	0,15428	0,13118	0,17110
d_1	-0,18081	0,15672	0,15428	1	0,99528	0,99522
e_1	-0,15771	0,13390	0,13118	0,99528	1	0,98862
f_1	-0,19765	0,17349	0,17110	0,99522	0,98862	1

Tabela 5.7: Valores estimados dos parâmetros do modelo termodinâmico para K_{C4} .

Parâmetro	Valor	Intervalo de confiança
a_1	-107,2584	+23,0451
b_1	$2,889 \times 10^3$	$\pm 1153,4941$
c_1	18,0310	$\pm 3,3651$
d_1	4,8399	$\pm 0,7161$
e_1	56,4155	$\pm 13,4895$
f_1	1,1555	$\pm 0,2554$

Tabela 5.8: Matriz de correlação para os parâmetros de K_{C4} .

	a_1	b_1	c_1	d_1	e_1	f_1
a_1	1	-0,99997	-0,99997	-0,13106	0,07954	-0,19974
b_1	-0,99997	1	0,99997	0,12644	-0,07589	0,19416
c_1	-0,99997	0,99997	1	0,12320	-0,07197	0,19160
d_1	-0,13106	0,12644	0,12320	1	-0,97655	0,94310
e_1	0,07954	-0,07589	-0,07197	-0,97655	1	-0,88733
f_1	-0,19974	0,19416	0,19160	0,94310	-0,88733	1

Tabela 5.9: Valores estimados dos parâmetros do modelo termodinâmico para K_{h2} .

Parâmetro	Valor	Intervalo de confiança
a_1	770,6213	+104,4326
b_1	$-3,4330 \times 10^4$	$\pm 5236,2466$
c_1	-111,6281	$\pm 15,2768$
d_1	22,2789	$\pm 5,9619$
e_1	-16,5265	$\pm 14,2291$
f_1	-10,6444	$\pm 0,8460$

Tabela 5.10: Matriz de correlação para os parâmetros de K_{h2} .

	a_1	b_1	c_1	d_1	e_1	f_1
a_1	1	-0,99992	-0,99997	0,06313	0,08694	-0,01821
b_1	-0,99992	1	0,99997	-0,07462	-0,09807	0,00658
c_1	-0,99997	0,99997	1	-0,07107	-0,09485	0,00998
d_1	0,06313	-0,07462	-0,07107	1	0,99459	0,91123
e_1	0,08694	-0,09807	-0,09485	0,99459	1	0,89777
f_1	-0,01821	0,00658	0,00998	0,91123	0,89777	1

Tabela 5.11: Valores estimados dos parâmetros do modelo termodinâmico para K_{C3} .

Parâmetro	Valor	Intervalo de confiança
a_1	18,3200	+11,1133
b_1	$-2,4764 \times 10^3$	$\pm 557,2597$
c_1	-0,5606	$\pm 1,6257$
d_1	4,5541	$\pm 0,1714$
e_1	115,4510	$\pm 9,2670$
f_1	-0,7165	$\pm 0,7489$

Tabela 5.12: Matriz de correlação para os parâmetros de K_{C3} .

	a_1	b_1	c_1	d_1	e_1	f_1
a_1	1	-0,99997	-1	-0,00305	0,08430	0,16273
b_1	-0,99997	1	0,99997	0,00737	-0,08895	-0,16653
c_1	-1	0,99997	1	0,00343	-0,08488	-0,16346
d_1	-0,00305	0,00737	0,00343	1	-0,89822	-0,73819
e_1	0,08430	-0,08895	-0,08488	-0,89822	1	0,94538
f_1	0,16273	-0,16653	-0,16346	-0,73819	0,94538	1

Tabela 5.13: Valores estimados dos parâmetros do modelo termodinâmico para Z_G .

Parâmetro	Valor	Intervalo de confiança
a	13,0421	$\pm 0,3904$
b	-0,0718	$\pm 0,0104$
c	-2,7858	$\pm 0,1416$
d	0,5624	$\pm 0,1077$
e	18,6811	$\pm 1,5413$

Tabela 5.14: Matriz de correlação para os parâmetros de Z_G .

	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>
<i>a</i>	1	0,4464	-0,3587	-0,9371	-0,7864
<i>b</i>	0,4464	1	0,6498	-0,9292	-0,1401
<i>c</i>	-0,3587	0,6498	1	-0,8686	0,6232
<i>d</i>	-0,1507	-0,9292	-0,8686	1	-0,2332
<i>e</i>	-0,7864	-0,1401	0,6232	-0,2332	1

Pode-se observar que as constantes de equilíbrio (K_i) para todos os componentes apresentaram alta correlação entre os parâmetros *a*, *b* e *c*, e entre os parâmetros *d*, *e* e *f*. A alta correlação entre os parâmetros *b* e *c* pode ser explicada devido à relação desses parâmetros com termos influenciados pela mesma variável, a temperatura. Os parâmetros *d*, *e* e *f* são referentes às composições dos reagentes, e a correlação entre eles apresentou valor elevado porque qualquer alteração na composição de um elemento é compensada pela composição de outro. O parâmetro *a*, por ser o termo independente, corrige o efeito total do ajuste, e está correlacionado com a variável que tem maior influência no modelo, a temperatura.

As Figuras 5.9 e 5.10 mostram os erros relativos das predições, conforme a Equação 5.11. Os vários pontos para uma dada pressão representam as diversas temperaturas utilizadas (336,15 a 350,15K no sentido indicado).

$$erro = 100 \frac{y - \hat{y}}{\hat{y}} \quad (5.11)$$

onde:

y – variável dependente predita pelo modelo rigoroso (ASPEN PLUS®);

$\hat{y}$ – variável dependente predita pelo modelo simplificado.

Estas aproximações foram consideradas satisfatórias e serviram para facilitar a convergência numérica do modelo do reator nas estimações e simulações.

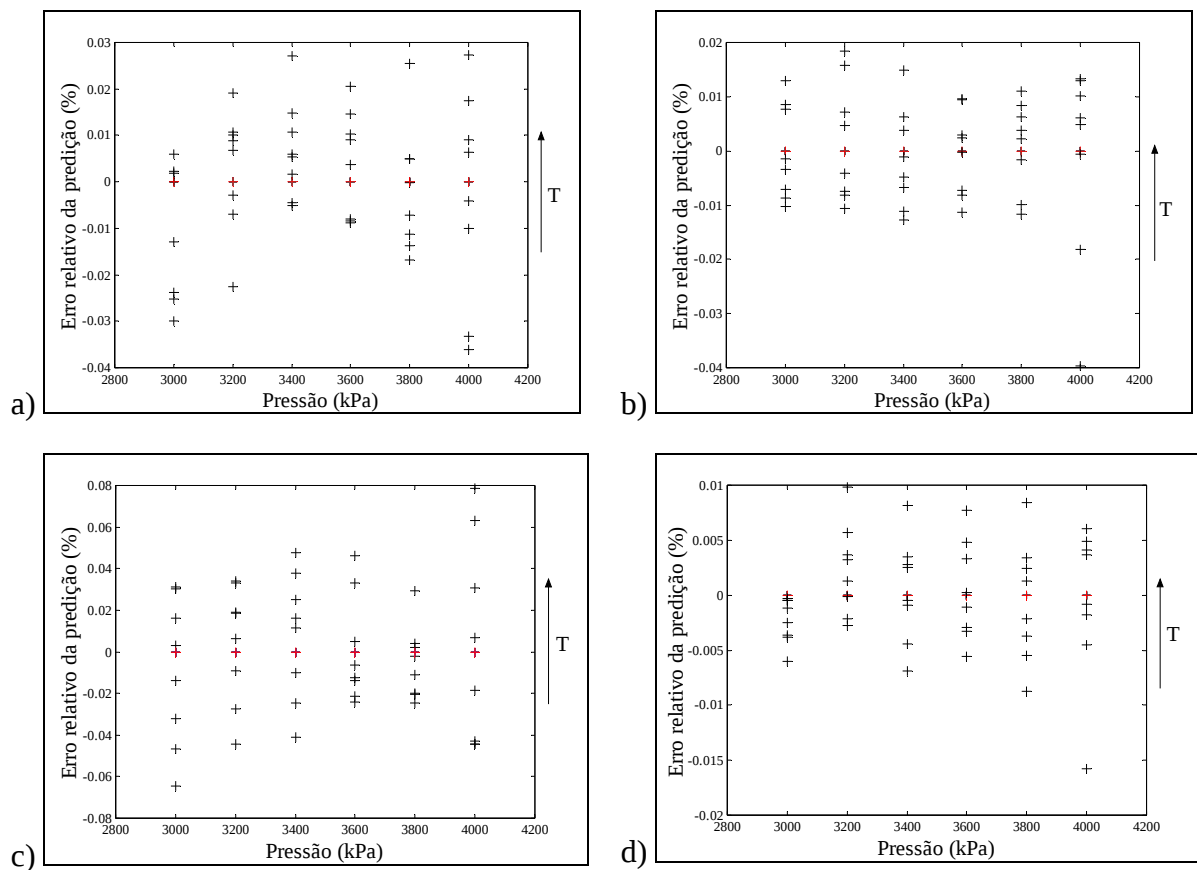


Figura 5.9: Erro relativo da predição de a) Eteno; b) Buteno; c) Hidrogênio e d) Propano.

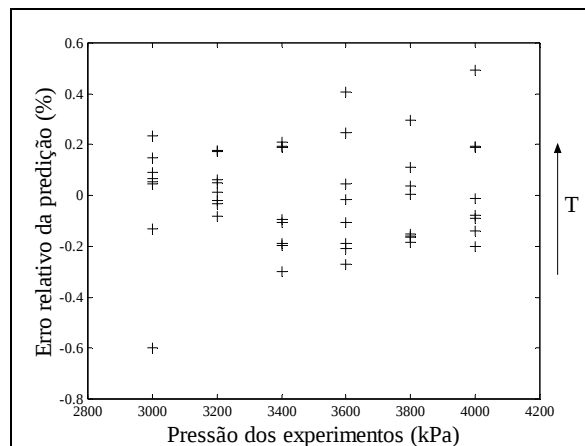


Figura 5.10: Erro relativo da predição de Z_G .

5.3Análise de sensibilidade

Para se avaliar a influência dos fatores de entrada nas variáveis de saída utilizou-se a análise de sensibilidade. Esta análise, realizada através de simulações, revela os efeitos dos parâmetros cinéticos sobre as variáveis de saída. As simulações são realizadas com níveis

diferentes para um determinado parâmetro e comparam-se as variáveis de resposta para cada nível. Para uma análise consistente, é necessário que se tenha um valor próximo ao real para cada parâmetro a ser analisado. Os valores utilizados foram retirados da literatura ou previamente estimados, conforme a Tabela 5.2.

Através da análise de sensibilidade se deseja determinar os parâmetros cinéticos que apresentam maior influência nas saídas do modelo, para então montar um planejamento de simulações para avaliar a variação desses parâmetros em diversas condições de operação.

O primeiro passo para realização da análise de sensibilidade consiste em colocar o modelo em fase líquida e o modelo em fase gás em iguais condições de operação. Os ajustes foram feitos no modelo do reator em fase líquida, visto que o modelo em fase gás segue as condições de operação de uma planta real.

Os ajustes efetuados nos modelos contemplam:

- Número de monômeros: o modelo fase gás contém dados para a produção de copolímeros de eteno com buteno e hexeno. Como o objetivo do trabalho é a copolimerização de eteno e buteno, os dados referentes ao hexeno foram retirados do modelo;
- Temperatura: a temperatura de trabalho dos reatores foi fixada em 343,15K;
- Pressão: a pressão dos reatores não pode ser alterada, pois compromete as propriedades do produto final, devido à diferença dos processos. O reator fase gás opera a uma pressão de 2400 kPa e o reator fase líquida a uma pressão de 3400 kPa;
- C4/C2: a quantidade de buteno do reator fase líquida foi alterada para se obter a mesma razão de C4/C2 do reator fase gás. As medidas foram tomadas no tempo intermediário da reação em fase líquida;
- H2/C2: a quantidade de hidrogênio do reator fase líquida foi alterada para se obter a mesma razão de H2/C2 do reator fase gás. As medidas foram tomadas no tempo intermediário da reação em fase líquida;

- Tempo de residência: devido à diferença de processo, esse valor não foi alterado, mantendo-se um tempo de operação de 2h para o reator fase líquida e um tempo de residência de 5h para o reator fase gás.

5.3.1 Análise de sensibilidade do modelo fase líquida

Os parâmetros cinéticos utilizados para a análise de sensibilidade foram obtidos utilizando parâmetros de literatura, conforme a Tabela 5.2. As condições utilizadas nas simulações da análise de sensibilidade estão apresentadas na Tabela 5.15.

Tabela 5.15: Condições utilizadas na simulação do modelo fase líquida.

Variável	Valor	Unidade
Temperatura do reator	343,15	K
C4/C2	0,1567	mol/mol
H2/C2	0,2566	mol/mol

A matriz de sensibilidade é construída através da comparação dos valores obtidos para cada saída nas simulações, onde se varia o valor do parâmetro. Os parâmetros cinéticos da Tabela 5.2 foram alterados por um fator de multiplicação na escala logarítmica e então perturbados em 0,01%. A Equação 5.12 apresenta o cálculo utilizado para se encontrar a matriz de sensibilidade normalizada das saídas à perturbação nos parâmetros.

$$S_{i,j} = \frac{\partial y_i}{\partial p_j} \frac{p_j^{ref}}{y_i^{ref}} \approx \frac{\Delta y_i}{\Delta p_j} \frac{p_j^{ref}}{y_i^{ref}} \quad (5.12)$$

onde:

y_i – i-ésima saída do modelo;

y^{ref} – saída do modelo nas condições de referência;

p_j – j-ésimo parâmetro do modelo;

p^{ref} – parâmetro do modelo dado pela literatura.

A matriz de sensibilidade dos parâmetros sobre as saídas está representada na Tabela 5.16, e os valores foram obtidos ao final do processo de batelada do reator, em um tempo de 2h. As variáveis de saída medidas foram a massa molar média numérica (M_n), a massa molar média ponderal (M_w) e a polidispersão do polímero formado (PD).

Tabela 5.16: Matriz de sensibilidade do modelo fase líquida.

Perturbação		Variáveis de Saída		
Parâmetro	Fator	<i>Mn</i>	<i>Mw</i>	<i>PD</i>
$k_{P01}^k, k_{P11}^k, k_{P21}^k$	0,001	0,037060503	0,028513623	-0,008546848
	0,01	0,393762274	0,279747696	-0,114010089
	0,1	0,815879977	0,752775236	-0,063099592
	1	0,561716514	0,552616899	-0,009099104
	10	0,1155906	0,114975234	-0,000615359
	100	0,012723637	0,012811635	8,79978E-05
	1000	0,001278104	0,001294946	1,6842E-05
$k_{P02}^k, k_{P12}^k, k_{P22}^k$	0,001	-2,13158E-05	-5,94863E-06	1,53672E-05
	0,01	-0,000197034	-4,9553E-05	0,000147481
	0,1	-0,001876726	-0,000631181	0,001245545
	1	-0,013732008	-0,00464065	0,00909137
	10	-0,007355218	0,133405662	0,140760984
	100	-0,000677584	0,500722406	0,501400024
	1000	0,000525478	0,860743291	0,860217768
k_{CH1}^k, k_{CH2}^k	0,001	-0,88180523	-0,8650322	0,016774509
	0,01	-0,985591203	-0,987068754	-0,001477697
	0,1	-0,987592139	-0,987533357	5,87873E-05
	1	-0,89980791	-0,890488458	0,009320291
	10	-0,420558914	-0,159689352	0,260880533
	100	0,019220886	6,870353951	6,851119897
	1000	0,001777565	0,249712636	0,247935027
k_{dH}^k	0,001	-8,56433E-07	-6,93489E-07	1,62941E-07
	0,01	1,33187E-07	1,44126E-07	1,09389E-08
	0,1	1,64426E-06	1,72886E-06	8,46103E-08
	1	1,68401E-05	1,75818E-05	7,41683E-07
	10	0,000167536	0,000175048	7,51254E-06
	100	0,001669229	0,001744229	7,49992E-05
	1000	0,016003812	0,016757511	0,000753698
k_{cSp}^k	0,001	-1,93173E-07	-1,72212E-07	2,09602E-08
	0,01	-7,82219E-07	-7,25868E-07	5,63508E-08
	0,1	-4,3012E-06	-4,39657E-06	-9,53659E-08
	1	-4,51979E-05	-4,57125E-05	-5,14571E-07
	10	-0,000457729	-0,000461764	-4,03518E-06
	100	-0,004556693	-0,004596782	-4,00889E-05
	1000	-0,043752355	-0,044104236	-0,000351882

Os gráficos representados na Figura 5.11 apresentam o comportamento da variável de saída com o fator multiplicativo da constante de propagação pelo monômero eteno. Os outros gráficos bem como os dados relacionados são apresentados no Apêndice F.

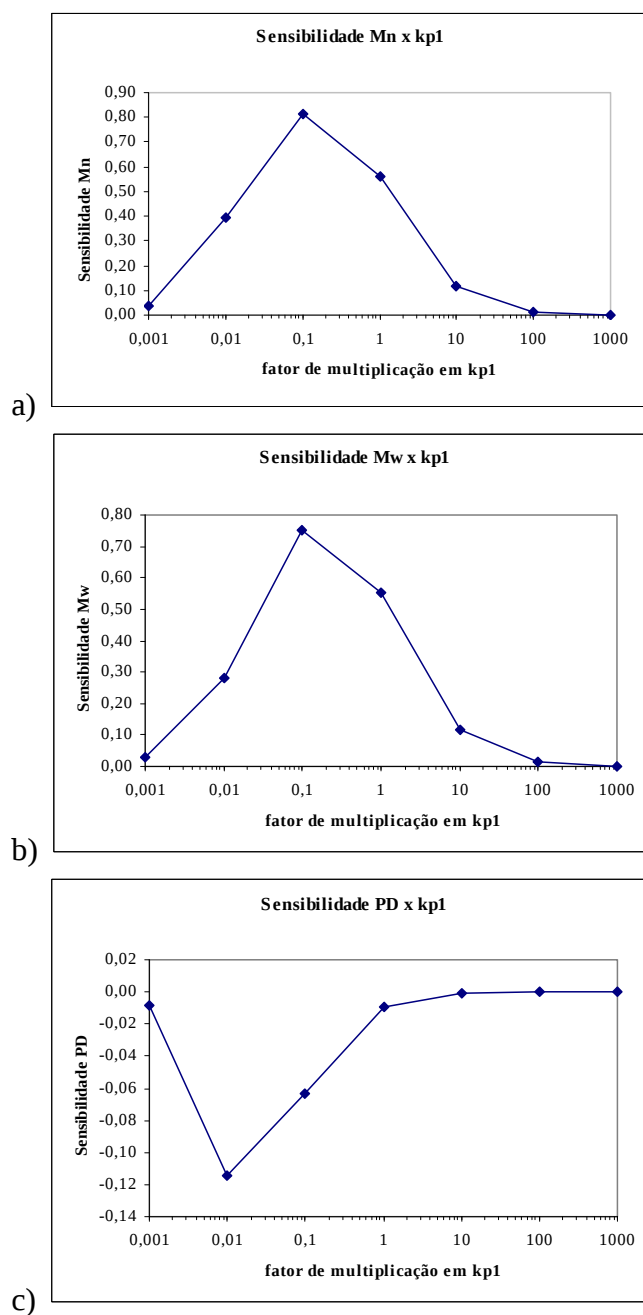


Figura 5.11: Sensibilidade versus parâmetro perturbado.

Pode-se observar que o comportamento das variáveis de saída Mn e Mw tem formato muito similar, e os pontos de maior sensibilidade foram em torno do ponto nominal. A importância da variável PD pode ser considerada de pouca significância para todos os parâmetros avaliados, pois os valores obtidos na matriz de sensibilidade mantiveram-se muito próximos de zero. A constante de propagação por eteno afeta Mn e Mw na mesma direção da perturbação, pois quanto maior o valor da constante maior será o valor das massas molares.

A constante de terminação por hidrogênio e espontânea afeta Mn e Mw na direção oposta a perturbação, causando uma redução nas massas molares quando o valor do parâmetro é aumentado, pois a etapa de terminação gera um sítio ativo, capaz de iniciar nova cadeia polimérica. A constante de desativação apresentou valores pouco significativos e na direção da perturbação, coerente com a formação de sítios mortos, não mais capazes de gerarem polímero.

A constante de propagação do buteno apresentou sinal negativo, o que não é coerente com o aumento do parâmetro cinético. Isso aconteceu porque no reator fase líquida a concentração de buteno não é constante no decorrer da reação, ao contrário do reator fase gás, onde eteno e buteno são constantemente adicionados ao reator. Para verificar essa alteração de sinal avaliou-se o grau de polimerização médio em massa (DPn) do eteno e do buteno, para o valor nominal do parâmetro de propagação do buteno e um novo parâmetro duas vezes maior que o nominal (Figura 5.12).

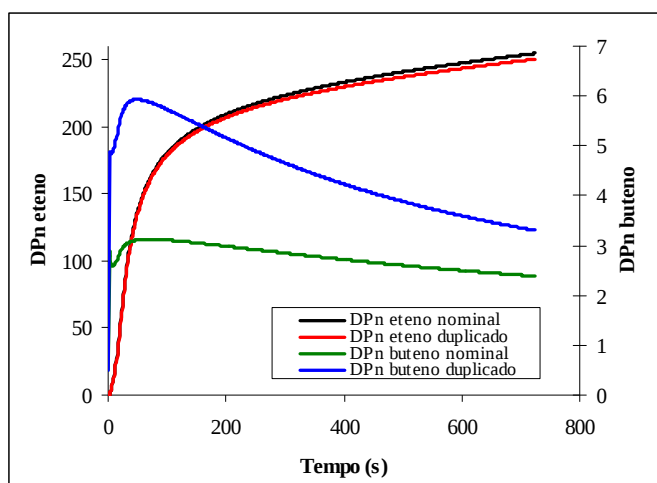


Figura 5.12: Grau de polimerização média em massa do eteno e do buteno nominal e duplicado.

Observa-se na Figura 5.12 uma diminuição no DPn do eteno devido ao aumento da reatividade do buteno. O valor do DPn do buteno aumenta com o aumento do valor do parâmetro, entretanto, esse aumento não é significativo o bastante para aumentar o valor de Mn do polímero, conforme pode ser visto na Figura 5.13, que apresenta a massa molar média em número do polímero para o valor nominal da constante de propagação do buteno e para o valor duplicado desta mesma constante. Na Figura 5.13b, que é uma ampliação da faixa final do gráfico de Mn , pode-se observar que o Mn do polímero obtido com a constante duplicada

foi menor que o Mn obtido com o valor da constante nominal, ocasionando a alteração de sinal vista na análise de sensibilidade.

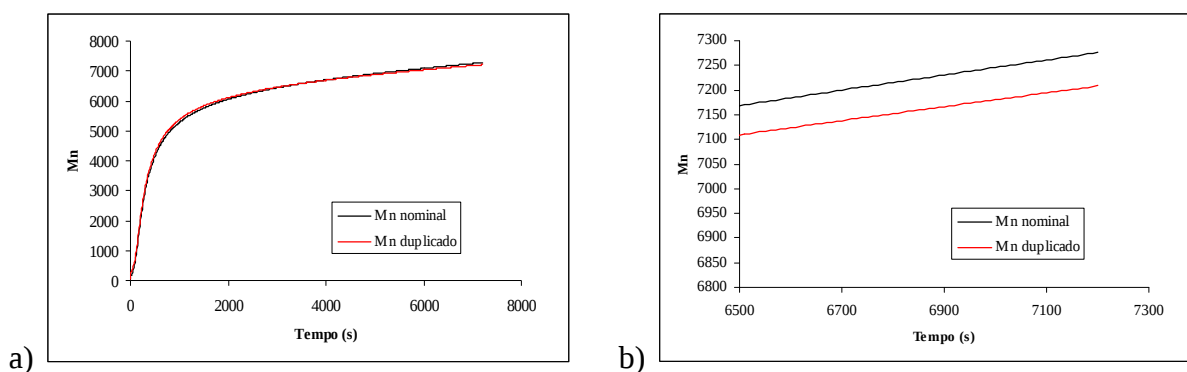


Figura 5.13: a) Mn do polímero com a constante de propagação do buteno nominal e duplicado, b) ampliação da faixa final do gráfico.

Uma análise dos valores singulares da matriz de sensibilidade mostra o conjunto de parâmetros que apresenta maior influência sobre as saídas medidas (SECCHI, 2000). Essa análise foi feita através do método desenvolvido por Li et al. (2004), onde a magnitude de cada efeito nas variáveis medidas é quantificada através da análise do componente principal (PCA – *Principal Component Analysis*) na matriz de sensibilidade obtida no estado estacionário e da independência linear dos parâmetros. O método PCA foi aplicado na matriz de sensibilidade nominal apresentada na Tabela 5.17.

Tabela 5.17: Matriz de sensibilidade nominal.

Parâmetro	Sensibilidade das Variáveis de Saída		
	Mn	Mw	PD
$k_{P01}^k, k_{P11}^k, k_{P21}^k$	0,561716514	0,552616899	-0,009099104
$k_{P02}^k, k_{P12}^k, k_{P22}^k$	-0,013732008	-0,00464065	0,00909137
k_{cH1}^k, k_{cH2}^k	-0,89980791	-0,890488458	0,009320291
k_{dH}^k	1,68401E-05	1,75818E-05	7,41683E-07
k_{cSp}^k	-4,51979E-05	-4,57125E-05	-5,14571E-07

Os resultados obtidos para os efeitos significativos, calculados pela Equação 5.13, são apresentados na Tabela 5.18, com o valor obtido para cada parâmetro. A ordem apresentada considera os efeitos e a dependência linear dos parâmetros de acordo com índice de identificabilidade, definido por Li et al. (2004).

$$E_f = \frac{|V_m| \lambda}{\sum_{j=1}^m \lambda_j} \quad (5.13)$$

onde:

V_m – m primeiras colunas da matriz V resultante da decomposição em valores singulares da matriz de sensibilidade $S = U \Sigma V^T$, onde m representa os principais componentes (neste caso = 3, menor valor entre o número de parâmetros e o número de saídas);

λ – são os m maiores valores característicos da matriz de informação de Fisher, também obtidos pelo quadrado dos valores singulares Σ .

Tabela 5.18: Efeito dos parâmetros nas saídas.

Ordem	Parâmetro	Efeito
1	k_{cH1}^k, k_{cH2}^k	0,84889121
2	$k_{p02}^k, k_{p12}^k, k_{p22}^k$	0,00884615
3	$k_{p01}^k, k_{p11}^k, k_{p21}^k$	0,52841218
4	k_{cSp}^k	0,00004310
5	k_{dH}^k	0,00001632

Como pode ser observado na Tabela 5.18 o valor do parâmetro de propagação do eteno apresentou uma maior magnitude que o parâmetro de propagação do buteno mas ficou classificado apenas como o terceiro parâmetro na escala de importância dos efeitos. Isso se deve a dependência linear observada na matriz de sensibilidade entre a constante de propagação e a constante de terminação por hidrogênio (LI et al., 2004).

5.3.2 Análise de sensibilidade do modelo fase gás

A análise de sensibilidade do modelo fase gás foi realizada utilizando os mesmos parâmetros obtidos da literatura para o modelo fase líquida, conforme a Tabela 5.2 (ver página 94). As condições utilizadas para a simulação do modelo estacionário fase gás são apresentadas na Tabela 5.19.

Tabela 5.19: Condições utilizadas na simulação do modelo fase gás.

Variável	Valor	Unidade
Pressão do reator	2400	kPa
Temperatura do reator	342,15	K
Nível do leito	0,8	m
Vazão de reciclo	$1,13 \times 10^3$	g.s^{-1}
C_4/C_2	0,274	mol/mol
H_2/C_2	0,333	mol/mol

Os parâmetros cinéticos da Tabela 5.2 foram alterados por um fator de multiplicação na escala logarítmica e então perturbados em 0,01%. O resultado foi analisado ao final do segundo reator em fase gás, onde é retirado o produto final. Utilizando o cálculo da Equação 5.12 obteve-se a matriz de sensibilidade representada na Tabela 5.20 para o modelo fase gás.

Devido a restrições do integrador utilizado no modelo do reator fase gás as simulações só foram realizadas para perturbações de uma ordem de grandeza. Conforme pode ser observado, a variável de saída da polidispersão (*PD*) não apresenta uma alteração significativa na sensibilidade, obtendo valores muito próximos a zero.

A constante de terminação por hidrogênio e espontânea e a constante de desativação afetam *Mn* e *Mw* na direção oposta a perturbação, causando uma redução nas massas molares quando o valor do parâmetro é aumentado.

Tabela 5.20: Matriz de sensibilidade do modelo fase gás.

Perturbação		Variáveis de Saída		
Parâmetro	Fator	<i>Mn</i>	<i>Mw</i>	<i>PD</i>
$k_{P01}^k, k_{P11}^k,$ k_{P21}^k	0,1	0,804660975	0,815737881	0,011076015
	1	0,971620755	0,973249183	0,00162827
	10	0,995909314	0,997503365	0,001593892
$k_{P02}^k, k_{P12}^k,$ k_{P22}^k	0,1	0,00262168	0,002604282	-1,73982E-05
	1	0,017179007	0,017429873	0,000250866
	10	0,17730357	0,178970964	0,001667365
k_{CH1}^k, k_{CH2}^k	0,1	-1,005625139	-1,004093354	0,00153194
	1	-1,001234873	-1,002494362	-0,001259615
	10	-0,97157419	-0,98551839	-0,013945555
k_{dH}^k	0,1	-0,000450963	-0,00027732	0,000173644
	1	-0,004348392	-0,004159869	0,000188524
	10	0,003263466	0,003073058	-0,000190408
k_{cSp}^k	0,1	-0,004582322	-0,004264783	0,00031754
	1	-0,005178015	-0,004913903	0,000264112
	10	-0,017679089	-0,018157593	-0,000478505

Os gráficos representados na Figura 5.14 apresentam o comportamento da variável de saída com o fator multiplicativo da constante de propagação pelo monômero eteno. Os outros gráficos bem como os dados relacionados são apresentados no Apêndice F.

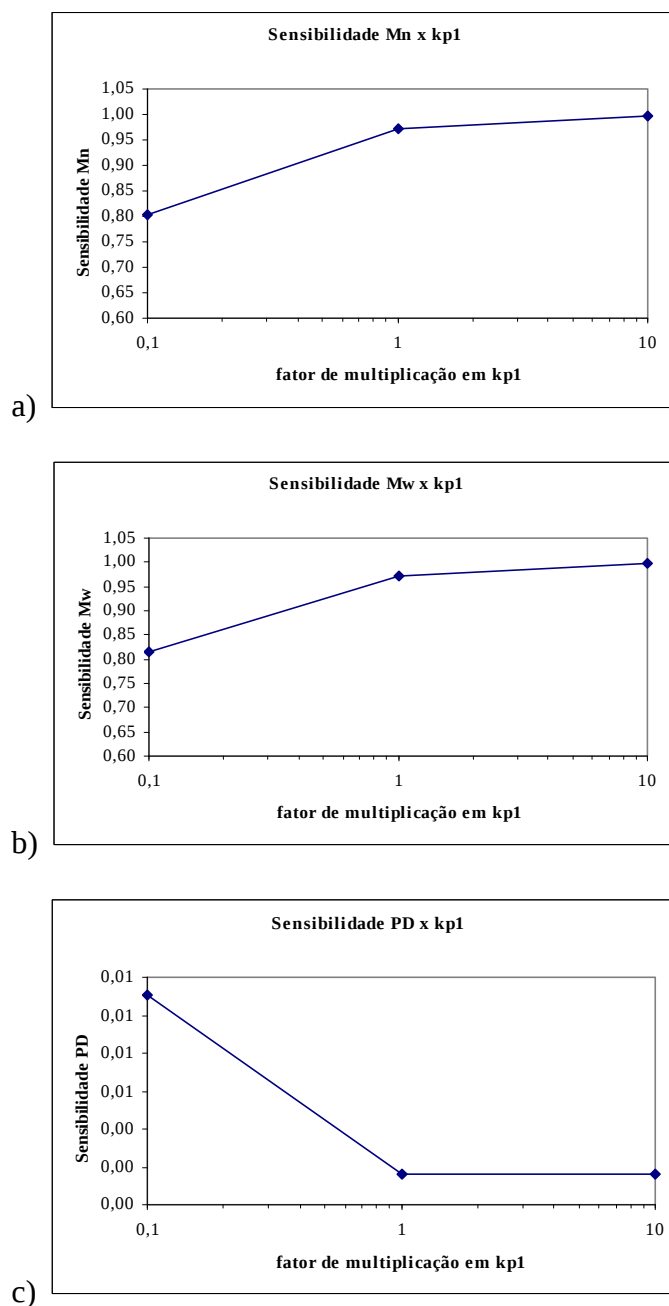


Figura 5.14: Sensibilidade versus parâmetro perturbado.

Pode-se observar que o comportamento das variáveis de saída Mn e Mw tem formato muito similar. A constante de propagação por eteno e por buteno afeta Mn e Mw na mesma direção da perturbação, pois quanto maior o valor da constante maior será o valor das massas molares.

A matriz nominal do modelo fase gás é apresentada na Tabela 5.21.

Tabela 5.21: Matriz de sensibilidade nominal.

Parâmetro	Sensibilidade das Variáveis de Saída		
	<i>Mn</i>	<i>Mw</i>	<i>PD</i>
$k_{P01}^k, k_{P11}^k, k_{P21}^k$	0,971620755	0,973249183	0,00162827
$k_{P02}^k, k_{P12}^k, k_{P22}^k$	0,017179007	0,017429873	0,000250866
k_{cH1}^k, k_{cH2}^k	-1,001234873	-1,002494362	-0,001259615
k_{dH}^k	-0,004348392	-0,004159869	0,000188524
k_{cSp}^k	-0,005178015	-0,004913903	0,000264112

Os efeitos mais significativos foram avaliados através do método PCA (LI et al., 2004) e estão apresentados na Tabela 5.22. Pode-se observar que existe uma dependência linear entre os parâmetros de propagação pelo eteno e buteno, entretanto o modelo fase gás não foi capaz de detectar a relação existente entre a constante de terminação por hidrogênio e a constante de propagação, alterando assim a ordem de classificação do efeitos dos parâmetros com relação ao fase líquida.

Tabela 5.22: Efeito dos parâmetros nas saídas.

Ordem	Parâmetro	Efeito
1	k_{cH1}^k, k_{cH2}^k	0,71750415
2	$k_{P01}^k, k_{P11}^k, k_{P21}^k$	0,69642788
3	k_{cSp}^k	0,00361360
4	$k_{P02}^k, k_{P12}^k, k_{P22}^k$	0,01239312
5	k_{dH}^k	0,00304656

5.4 Ajuste dos parâmetros cinéticos

O reator em fase gás opera a uma temperatura de 343,15K, com uma razão C_4/C_2 de 0,274 e uma razão H_2/C_2 de 0,333.

Para se determinar uma relação entre as constantes cinéticas fez-se um planejamento de experimentos no reator em fase gás, utilizando as variáveis de entrada temperatura, C_4/C_2 e H_2/C_2 , em três níveis diferentes, conforme a Tabela 5.23.

Tabela 5.23: Variáveis do planejamento.

Variável	Níveis		
Temperatura (K)	338,15	340,65	343,15
C ₄ /C ₂	0,25	0,30	0,35
H ₂ /C ₂	0,25	0,30	0,35

O primeiro passo foi obter as propriedades finais do polímero do reator fase gás para as condições propostas no planejamento. Em seguida se determinou, através do método dos mínimos quadrados, as quantidades iniciais de buteno (Bu_0) e hidrogênio (H_0) que deveriam ser adicionadas no reator em fase líquida para manter as razões desejadas no planejamento. Com esses dados, determinou-se através de uma estimativa de parâmetros no modelo fase líquida os valores que devem ter as constantes cinéticas para que se obtenha um produto final o mais similar possível ao obtido no reator fase gás. A Tabela 5.24 apresenta os dados obtidos para as propriedades finais do polímero do reator fase gás e a quantidade inicial de buteno e hidrogênio do reator fase líquida. O caso número um representa a condição original do reator fase gás.

A determinação das novas constantes cinéticas se deu pela multiplicação de um fator estimado pelas constantes que apresentaram maiores efeitos nas saídas do modelo fase líquida. As constantes escolhidas, k_{cH}^k e k_{p2}^k , foram alteradas de acordo com as Equações 4.14 e 4.15, respectivamente.

$$k_{cH}^k = 1,8039 \cdot 10^3 \times fcH \quad (5.14)$$

$$k_{p2}^k = 1,51 \cdot 10^{-3} \times fkp2 \quad (5.15)$$

onde:

fcH – fator de correção da constante cinética de terminação por hidrogênio;

$fkp2$ – fator de correção da constante cinética de propagação do buteno.

Tabela 5.24: Condições para a estimação das constantes cinéticas.

caso	T (K)	C_4/C_2	H_2/C_2	Mn	Mw	PD	Bu_0	H_0
1	343,15	0,27	0,33	9385,88	18743,46	1,996984	0,280859	0,51808
2	338,15	0,25	0,25	12688,81	25349,32	1,997770	0,272646	0,56798
3	338,15	0,25	0,30	10580,28	21132,26	1,997326	0,25734	0,61369
4	338,15	0,25	0,35	9073,80	18119,31	1,996883	0,256402	0,65882
5	338,15	0,30	0,25	12730,45	25432,55	1,997774	0,33009	0,56937
6	338,15	0,30	0,30	10614,99	21201,64	1,997331	0,316165	0,62776
7	338,15	0,30	0,35	9103,57	18178,80	1,996888	0,299771	0,67055
8	338,15	0,35	0,25	12772,08	25515,78	1,997778	0,382341	0,56898
9	338,15	0,35	0,30	10649,70	21271,03	1,997335	0,365508	0,63273
10	338,15	0,35	0,35	9133,33	18238,29	1,996893	0,348057	0,67659
11	340,65	0,25	0,25	12551,75	25075,20	1,997746	0,270973	0,48227
12	340,65	0,25	0,30	10465,97	20903,64	1,997297	0,264559	0,54186
13	340,65	0,25	0,35	8975,76	17923,24	1,996849	0,255622	0,59027
14	340,65	0,30	0,25	12592,94	25157,53	1,997750	0,326096	0,48586
15	340,65	0,30	0,30	10500,30	20972,27	1,997302	0,312535	0,54099
16	340,65	0,30	0,35	9005,21	17982,08	1,996854	0,296324	0,58411
17	340,65	0,35	0,25	12634,13	25239,87	1,997753	0,375576	0,50477
18	340,65	0,35	0,30	10534,64	21040,91	1,997306	0,362788	0,55004
19	340,65	0,35	0,35	9034,65	18040,93	1,996859	0,346446	0,59476
20	343,15	0,25	0,25	12418,11	24807,92	1,997722	0,268801	0,41834
21	343,15	0,25	0,30	10354,51	20680,74	1,997268	0,261149	0,46899
22	343,15	0,25	0,35	8880,18	17732,08	1,996815	0,243669	0,49952
23	343,15	0,30	0,25	12458,86	24889,38	1,997725	0,322459	0,41793
24	343,15	0,30	0,30	10388,49	20748,64	1,997273	0,307998	0,46963
25	343,15	0,30	0,35	8909,31	17790,29	1,996820	0,288798	0,50934
26	343,15	0,35	0,25	12499,61	24970,84	1,997729	0,372539	0,41967
27	343,15	0,35	0,30	10422,46	20816,54	1,997277	0,3554	0,46971
28	343,15	0,35	0,35	8938,44	17848,50	1,996825	0,347155	0,51589

A Tabela 5.25 apresenta os dados obtidos para cada um desses fatores das Equações 4.14 e 4.15, bem como a razão entre eles e a média obtida para cada fator. Aplicando os fatores obtidos às suas devidas constantes cinéticas obtêm-se, no reator em fase líquida, um polímero com propriedades finais muito semelhantes ao produto obtido no reator em fase gás de leito fluidizado.

Tabela 5.25: Determinação dos fatores das constantes cinéticas.

caso	T (K)	C ₄ /C ₂	H ₂ /C ₂	<i>ftH</i>	<i>f_{kp2}</i>	<i>ftH/f_{kp2}</i>
1	343,15	0,27	0,33	0,5318	13,3667	0,0398
2	338,15	0,25	0,25	0,5286	16,7079	0,0316
3	338,15	0,25	0,30	0,5549	17,0953	0,0325
4	338,15	0,25	0,35	0,5710	16,6625	0,0343
5	338,15	0,30	0,25	0,5324	13,1646	0,0404
6	338,15	0,30	0,30	0,5370	13,2327	0,0406
7	338,15	0,30	0,35	0,5541	13,4836	0,0411
8	338,15	0,35	0,25	0,5394	11,7176	0,0460
9	338,15	0,35	0,30	0,5347	11,8078	0,0453
10	338,15	0,35	0,35	0,5484	11,7109	0,0468
11	340,65	0,25	0,25	0,5297	15,7834	0,0336
12	340,65	0,25	0,30	0,5257	14,9699	0,0351
13	340,65	0,25	0,35	0,5260	14,6936	0,0358
14	340,65	0,30	0,25	0,5313	12,7132	0,0418
15	340,65	0,30	0,30	0,5334	14,2508	0,0374
16	340,65	0,30	0,35	0,5367	12,2011	0,0440
17	340,65	0,35	0,25	0,5024	11,1371	0,0451
18	340,65	0,35	0,30	0,5190	10,9571	0,0474
19	340,65	0,35	0,35	0,5243	10,5795	0,0496
20	343,15	0,25	0,25	0,5040	14,6525	0,0344
21	343,15	0,25	0,30	0,5050	15,5733	0,0324
22	343,15	0,25	0,35	0,5307	15,5819	0,0341
23	343,15	0,30	0,25	0,5096	11,7008	0,0436
24	343,15	0,30	0,30	0,5069	11,6053	0,0437
25	343,15	0,30	0,35	0,5147	11,7077	0,0440
26	343,15	0,35	0,25	0,5103	11,3045	0,0451
27	343,15	0,35	0,30	0,5108	10,9964	0,0465
28	343,15	0,35	0,35	0,5079	10,5124	0,0483
Média				0,5272	13,2096	0,0407

Uma análise dos valores obtidos para os fatores utilizados para avaliar as constantes cinéticas de maior efeito ao processo fase líquida mostra que se obteve uma variabilidade muito pequena no fator de terminação por hidrogênio. A constante cinética de terminação por hidrogênio (k_{cH}^k) teve uma diminuição do seu valor original, enquanto que a constante cinética de propagação por buteno (k_{p2}^k) apresentou um aumento significativo do seu valor original. A Figura 5.15 ilustra o resultado dos parâmetros para a variação de H₂/C₂ mantendo a temperatura em 343,15K e a relação C₄/C₂ em 0,35, mostrando as suas pequenas variabilidades.

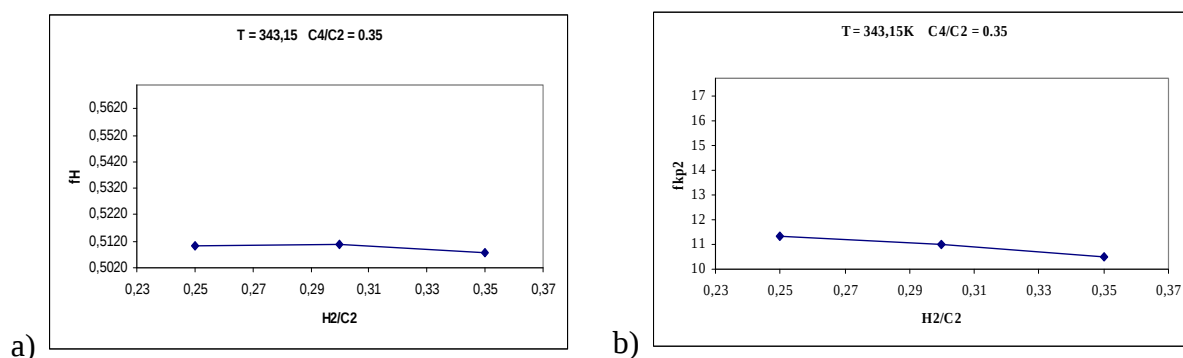


Figura 5.15: Variação de f_H e f_{kp2} .

No reator de polimerização de laboratório a reação de formação do polímero ocorre em meio líquido (solvente), sendo que o eteno e o hidrogênio são adicionados ao reator na forma gasosa. A necessidade de aumento da constante de propagação do buteno mostra que os efeitos de transferência de massa no reator em fase líquida são significativos quando comparados ao reator fase gás. A diminuição do valor da constante cinética de terminação por hidrogênio não era esperada, mas pode ser atribuída a maior pressão total no reator fase líquida, favorecendo a solubilidade do hidrogênio no meio líquido ou a uma compensação indireta na constante de propagação do eteno (que foi mantida constante) relativa aos efeitos de transferência de massa.

Capítulo 6

Conclusões e Sugestões

A modelagem cinética desenvolvida para o reator de copolimerização em fase líquida de eteno e buteno, que foi o primeiro objetivo deste trabalho, apresentou resultados satisfatórios em relação às propriedades finais do polímero formado, demonstrando que tal modelo pode ser utilizado para avaliar o mecanismo cinético das reações de copolimerização.

Pode-se concluir que o modelo termodinâmico, representado no modelo fase líquida através das equações simplificadas do modelo de Lee-Kesler-Plöcker, representou eficientemente o comportamento da mistura real, permitindo a realização robusta da estimação de parâmetros.

A parte experimental do trabalho foi efetuada parcialmente, conforme apresentado no Capítulo 4, pois não se obteve uma boa reprodutibilidade nos resultados obtidos. Devido a restrições de tempo não foi possível efetuar uma investigação mais profunda dos motivos que estariam causando tal erro. Sabe-se que o estudo de variáveis de processo em escala de laboratório é utilizado amplamente na área científica, e acredita-se que uma vez resolvido o problema do aparato experimental ter-se-iam obtidos dados para se determinar as constantes de propagação e as condições de operação do reator, que era um dos objetivos deste trabalho.

O objetivo final do trabalho, de determinar uma relação entre as constantes cinéticas dos modelos de reatores de copolimerização de eteno e buteno em fase líquida e fase gás para facilitar a aplicabilidade dos dados, foi alcançado, obtendo-se os fatores de correção das constantes cinéticas do modelo em fase líquida para reproduzir as condições do reator em fase gasosa.

A análise de sensibilidade do modelo fase líquida mostrou que a polidispersão é fracamente influenciada pela variação dos parâmetros cinéticos. Os parâmetros que tiveram um maior efeito sobre as variáveis de saída das massas molares médias foram as constantes cinéticas de terminação por hidrogênio e a constante de propagação por buteno.

A análise de sensibilidade do modelo fase gás mostrou que os parâmetros que apresentam maior efeito sobre as saídas escolhidas foram a constante cinética de terminação por hidrogênio e a constante cinética de propagação pelo monômero eteno.

Os resultados obtidos para as correlações entre as constantes cinéticas dos modelos fase gás e fase líquida mostraram que é possível se trabalhar com os dois reatores nas mesmas condições de operação e obtendo polímeros com as mesmas propriedades finais, bastando para isto embutir os efeitos de transferência de massa nas constantes cinéticas do modelo do reator fase líquida. Para isto, é necessário realizar experimentos no reator fase líquida para realizar estas correções através de estimação de parâmetros e aplicar a metodologia proposta neste trabalho.

O valor obtido para as constantes cinéticas está diretamente ligado ao tipo de processo utilizado, utilização ou não de solvente, remoção de calor e outros critérios que diferenciam o processo em fase líquida do processo em fase gás. Logo, aplicando os fatores obtidos às suas devidas constantes cinéticas obtêm-se, no reator em fase líquida, um polímero com propriedades finais muito semelhantes ao produto obtido no reator em fase gás de leiteo fluidizado, considerando as diferenças de processo.

6.1 Sugestões para trabalhos futuros

As sugestões para uma melhor complementação ao trabalho apresentado envolvem a realização de experimentos em um reator fase líquida de escala laboratorial com ambiente e condições operacionais controladas, em um laboratório equipado, com procedimentos rígidos e pessoal treinado, para obtenção de dados e estimação dos parâmetros cinéticos do modelo do reator fase líquida.

No modelo fase líquida pode-se melhorar a troca térmica do sistema, para englobar a etapa de refrigeração do banho termostático.

Outra sugestão é a implementação das reações de desativação por impurezas no modelo cinético dos dois reatores, para se poder avaliar a real influência da desativação espontânea.

Referências

- ALIZADEH, M.; MOSTOUFI, N.; POURMAHDIAN, S.; SOTUDEH-GHAREBAGH, R. *Modeling of fluidized bed reactor of ethylene polymerization*. Chemical Engineering Journal, v.97, p.27–35, 2004.
- BIANCHINI, D.; STEDILE, F. C.; SANTOS, J. H. Z. *Effect of MAO silica surface loading on $(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ anchoring, on catalyst activity and on polymer properties*. Applied Catalysis A: General, v.261, p.57-67, 2004.
- BURRISS, W. L.; HSU, N. T.; REAMER, H. H.; SAGE, B. H. *Phase Behavior of the Hydrogen-Propane System*. Industrial and Engineering Chemistry, v.45, p.210-213, 1953.
- CERRUTI, L. *Historical and Philosophical Remarks on Ziegler-Natta Catalysts – A Discourse on Industrial Catalysis*. HYLE – International Journal for Philosophy of Chemistry, v.5, p.3-41, 1999.
- CHILTON, T. H., DREW, T. B., JEBENS, R. H. *Heat Transfer Coefficients in Agitated Vessels*. Industrial and Engineering Chemistry, v.36, p.510-516, 1944.
- CHOI, K. Y.; RAY, W. H. *The dynamic behavior of fluidized bed reactors for solid catalyzed gas phase olefin polymerization*. Chemical Engineering Science, v.40, p.2261-2279, 1985.
- COUTINHO, F. M. B.; MELLO, I. L.; SANTA MARIA, L. C. *Polietileno: principais tipos, propriedades e aplicações*. Polímeros: Ciência e Tecnologia, v.13, p.1-13, 2003.
- CUI, H. P.; MOSTOUFI, N.; CHAOUKI, J. *Characterization of dynamic gas–solid distribution in fluidized beds*. Chemical Engineering Journal, v.79, p.133-143, 2000.
- FERNANDES, F. A. N.; BATISTA, L. M. F. L. *Reactor modeling and physicochemical properties characterization for a polyethylene fluidized bed reactor*. Brazilian Journal of Chemical Engineering, v.16, p.369-376, 1999.
- FERNANDES, F. A. N.; LONA, L. M. F. *Heterogeneous modeling for fluidized-bed polymerization reactor*. Chemical Engineering Science, v.56, p.963-969, 2001.
- FERNANDES, F. A. N.; LONA, L. M. F. *The fluidized bed reactor with a prepolymerization system and its influence on polymer physicochemical characteristics*. Brazilian Journal of Chemical Engineering, v. 20, p. 171-179, 2003.
- FISCH, A. G. *Modelagem da cinética de polimerização em lama do eteno*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul, Brasil, 2004.
- GALLAND, G. B.; SANTOS, J. H. Z.; STEDILE, F. C.; GRECO, P. P.; CAMPANI, A. D. *Ethylene homo- and copolymerization using $(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ grafted on silica modified with different spacers*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, v.210, p.149-156, 2004.

GAMBETTA, R. *Modelagem e simulação de reatores em leito fluidizado*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul, Brasil, 2001.

HARSHE, Y. M.; UTIKAR, R. P.; RANADE, V. V. *A computational model for predicting particle size distribution and performance of fluidized bed polypropylene reactor*. Chemical Engineering Science, v.59, p.5145–5156, 2004.

HATZANTONIS, H.; GOULAS, A.; KIPARISSIDES, C. *A comprehensive model for the prediction of particle-size distribution in catalyzed olefin polymerization fluidized-bed reactors*. Chemical Engineering Science, v.53, p.3251–3267, 1998.

HATZANTONIS, H.; YIANNOULAKIS, H.; YIAGOPOULOS, A.; KIPARISSIDES, C. *Recent developments in modeling gas-phase catalyzed olefin polymerization fluidized-bed reactors: The effect of bubble size variation on the reactor's performance*. Chemical Engineering Science, v.55, p.3237-3259, 2000.

HLATKY, G. G. *Heterogeneous single-site catalysts for olefin polymerization*. Chemical Reviews, v.100, p.1347-1376, 2000.

HUNGER, R. S. *Modelagem e Simulação de um Reator Trickle-Bed para Hidrogenação de Propeno*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul, Brasil, 2002.

HUTCHINSON, R. *Polymerization of Olefin through Heterogeneous Catalysis X: Modeling of Particle Growth and Morphology*. Journal of Applied Polymer Science, v.44, p.1389-1444, 1992.

INCROPERA, F.; DEWITT, D. P. *Fundamentos de Transferência de Calor e Massa*. 4ª Edição, Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1998.

KHANG, D. Y.; LEE, H. H. *Particle size distribution in fluidized beds for catalytic polymerization*. Chemical Engineering Science, v.52, p.421-431, 1997.

KONTOU, E.; NIAOUNAKIS, M.; SPATHIS, G. *Thermomechanical behavior of metallocene ethylene- α -olefin copolymers*. European Polymer Journal, v.38, p.2477-2487, 2002.

KUNII, D.; LEVENSPIEL, O. *Fluidization engineering*. Butterworth-Heinemman, New York, 1991.

LEITES, I. L. *Some trends and a prediction of the solubility of gases in liquids and the heat of dissolution*. Separation and Purification Technology, v.12, p.201-213, 1997.

LI, R.; HENSON, M. A.; KURTZ, M. J. *Selection of Model Parameters for Off-Line Parameter Estimation*. IEEE Transactions on Control Systems Technology, v.12, p.402-412, 2004.

MCAULEY, K. B.; MACGREGOR, J. F.; HAMIELEC, A. E. *A kinetic model for industrial gas-phase ethylene copolymerization*. *AIChE Journal*, v.36, p.837-850, 1990.

MCAULEY, K. B. *"Modelling, estimation and control of product properties in a gas phase polyethylene reactor"*. Ph.D. Thesis, McMaster University, 1991.

MCAULEY, K. B.; TALBOT, J. P.; HARRIS, T. J. *A comparison of two phase and well-mixed models for fluidized bed polyethylene reactors*. *Chemical Engineering Science*, v.49, p.2035-2045, 1994.

MCAULEY, K. B.; MACDONALD, D. A.; MCLELLAN, P. J. *Effects of operating conditions on stability of gas-phase polyethylene reactors*. *AIChE Journal*, v.41, p.868-879, 1995.

MONTGOMERY, D. C. *Design and Analysis of Experiments*. 5th Edition, New York: John Wiley, 2001.

NEUMANN, G. A. *Modelagem e simulação de um Reator Tubular de Alta Pressão para Produção de PEBD*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul, Brasil, 2001.

NEUMANN, G. A. *Modelagem do Processo Spherilene*. Comunicação interna, Porto Alegre, RS, 2005.

PATER, J. T. M.; WEICKERT, G.; LOOS, J.; SWAAIJ, W. P. M. van. *High precision prepolymerization of propylene at extremely low reaction rates - kinetics and morphology*. *Chemical Engineering Science*, v.56, p.4107-4120, 2001.

PEACOCK, A. J. *Handbook of polyethylene*. Marcel Dekker Inc, New York, 2000.

PERRY, R. H.; GREEN, D. W.; MALONEY, J. O. *Chemical Engineering Handbook*. 7th Edition, McGraw Hill Handbooks, 1999.

PRAUSNITZ, J. M. *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*. Englewood Cliffs, N.J.: Prentice-Hall, 1969.

REGINATO, A. S. *Modelagem e simulação dos reatores de polimerização em fase líquida do processo Spheripol*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul, Brasil, 2001.

REID, R. C.; PRAUSNITZ, J. M.; POLING, B. E. *The properties of gases and liquids*. 4th Edition, New York: McGraw-Hill, Inc., 1987.

RODRIGUES, S.; SILVEIRA, F.; SANTOS, J. H. Z.; FERREIRA, M. L. *An explanation for experimental behavior of hybrid metallocene silica-supported catalyst for ethylene polymerization*. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v.216, p.19-27, 2004.

- SALAU, N. P. G. *Controle de Temperatura em Reatores de Polimerização em Fase Gasosa*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul, Brasil, 2004.
- SANDLER, S. I. *Chemical and Engineering Thermodynamics*. 3rd Edition, New York: John Wiley, 1999.
- SECCHI, A. R., *Comunicação Interna*, UFRGS, 2000.
- SEVERN, J. R.; CHADWICK, J. C.; DUCHATEAU, R.; FRIEDERICH, N. “Bound but Not Gagged” – Immobilizing Single-Site α -Olefin Polymerization Catalysts. *Chem. Rev.* v. 105, p.4073-4147, 2005.
- SOGA, K.; YANAGIHARA, H.; LEE, D. H. *Effect of Monomer Diffusion in the Polymerization of Olefins over Ziegler-Natta Catalysts*. *Makromol. Chem.* v.190, p.995-1006, 1989.
- SUPPES, G. *Selecting Thermodynamic Models for Process Simulation of Dynamic VLE and LLE Systems*. Class Notes, Department of Chemical Engineering, The University of Missouri-Columbia, 2003.
- WANG, W.J.; YAN, D.; ZHU, S.; HAMIELEC, A.E. *Kinetics of Long Chain Branching in Continuous Solution Polymerization of Ethylene Using Constrained Geometry Metallocene*. *Macromolecules* v.31, p.8677-8683, 1998.
- WELLS, G. J.; RAY, W. H. E KOSEK, J. *Effects of Catalyst Activity Profiles on Polyethylene Reactor Dynamics*. *AIChE Journal*, v.47, p.2768-2780, 2001.
- XIE, T.; MCAULEY, K. B.; HSU, J. C. C.; BACON, D. W. *Gas phase ethylene polymerization: production process, polymer properties, and reactor modelling*. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v.33, p.449-479, 1994.
- ZACCA, J. J. *Modelling of the liquid phase olefin polymerization in loop reactors*. Dissertação de Mestrado. University of Wisconsin, Madison. EUA. 1991.
- ZACCA, J. J. *Distributed Parameter Modeling of the Polymerization of Olefins in Chemical Reactors*. Tese de Doutorado, Universidade de Wisconsin, Madison, EUA, 1995.
- ZACCA, J. J.; DEBLING, J. A.; RAY, W. H. *Reactor Residence Time Distribution Effects on the Multistage Polymerization of Olefins--I. Basic Principles and Illustrative Examples, Polypropylene*. *Chemical Engineering Science*, v.51, p.4859-4886, 1996.

Apêndice A – Polietileno

Na sua forma mais simples, a molécula de polietileno consiste de uma longa cadeia de átomos de carbono unidos por ligações covalentes e com dois átomos de hidrogênio preso a cada carbono. Polietileno quimicamente puro consiste de alcanos com a forma $C_{2n}H_{4n+2}$, onde n é o grau de polimerização, i.e., o número de monômeros de eteno que formam a cadeia (Figura A.1). Entretanto, o polietileno não é formado unicamente por moléculas iguais e sim por uma distribuição de comprimentos de cadeia. As moléculas de polietileno podem apresentar insaturações e ramificações, que determinam as propriedades finais do polímero, como distribuição de peso molecular, configuração de cadeias, cristalinidade e densidade.

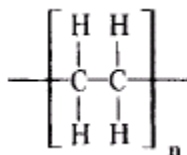


Figura A.1: Estrutura do polietileno.

O polietileno é um polímero parcialmente cristalino, flexível e de elevado peso molecular, cujas propriedades são influenciadas pela quantidade de fase amorfa e cristalina.

A.1 Tipos de Polietileno

Existem várias maneiras de se classificar o polietileno, podendo ser de acordo com suas propriedades químicas e físico-químicas ou de acordo com os processos produtivos. Segundo Coutinho et al. (2003), atualmente os polietilenos são mais apropriadamente descritos como polietilenos ramificados e polietilenos lineares, dependendo das condições reacionais e do sistema catalítico empregado.

Polietileno de alta densidade (PEAD ou HDPE): apresenta poucas ramificações ou defeitos na rede cristalina, fazendo com que a resina tenha um alto grau de cristalinidade (acima de 90%) e uma densidade em torno de $0,94-0,97 \text{ g.cm}^{-3}$. O PEAD pode ser produzido por catalisadores Ziegler-Natta ou catalisadores a base de óxido de cromo (catalisador Phillips) ou óxido de níquel. De acordo com Kontou et al. (2002), o PEAD pode se referir a homopolímeros de densidades entre $0,96-0,97 \text{ g.cm}^{-3}$ ou a copolímeros de eteno com α -

olefinas como 1-buteno ou 1-hexeno, com densidades entre 0,94-0,958 g.cm⁻³, sendo que ambos apresentam uma morfologia lamelar com estruturas esferulíticas bem desenvolvidas.

Polietileno de baixa densidade (PEBD ou LDPE): tem uma maior concentração de ramificações apresentando um grau de cristalinidade mais baixo que o PEAD e uma densidade entre 0,90-0,94 g.cm⁻³. Também pode ser produzido por copolimerização com grupos polares como acetato de vinila ou acetato de etila (KONTOU et al., 2002). O PEBD é obtido em reatores de alta pressão e é mais flexível que o PEAD. Polietileno de baixa densidade é um polímero parcialmente cristalino (50 – 60%), cuja temperatura de fusão (T_m) está na região de 110 a 115 °C. O PEBD geralmente é produzido em processos de alta pressão do tipo autoclave ou tubular, através de radicais livres (NEUMANN, 2001).

Polietileno linear de baixa densidade (PELBD ou LLDPE): o PELBD é formado pela adição de comonômeros como buteno ou hexeno, que se ligam a cadeia principal a cada 25-100 átomos de carbono. Essa adição não altera a densidade do polímero quando comparado ao PEBD, ficando na faixa de 0,90-0,94 g.cm⁻³, mas melhora as propriedades finais, encurtando o tamanho das ramificações e estreitando a distribuição do peso molecular e com isso aumentando a cristalinidade do polímero. O PELBD tem lamelas finas e esferulitas menores devido à cristalização que ocorre por dobras de cadeia e uma espinha central com ramificações mais curtas, o que impede que as cadeias se aglomerem. As propriedades do PELBD podem ser facilmente alteradas variando o tipo e a quantidade de comonômero (KONTOU et al., 2002). Atualmente o PELBD é produzido a partir de catalisadores Ziegler-Natta e metalocênicos.

Polietileno de ultra-alto peso molecular (PEUAPM ou UHMWPE): essa resina é produzida pelo processo *slurry* com a utilização de um solvente inerte tipo hidrocarboneto e com um catalisador Ziegler-Natta. O processo ocorre a uma pressão de aproximadamente 30bar e uma temperatura de até 200°C. O polímero é obtido na forma de um pó fino, podendo ser extrudado ou moldado por compressão. Em relação à estrutura química, o PEUAPM e o PEAD são muito parecidos, sendo ambos os polímeros de cadeia essencialmente linear. A diferença entre os dois está no peso molecular, pois enquanto o PEAD tem um peso molecular que raramente ultrapassa 500.000 g.mol⁻¹ o PEUAPM pode chegar a um peso molecular de 12.000.000 g.mol⁻¹ ou mais, conferindo ao polímero melhores propriedades físicas como

maior resistência à abrasão, maior resistência ao impacto, maior resistência à tração e maior alongamento na ruptura.

Polietileno de ultra-baixa densidade (PEUBD ou ULDPE): é similar ao PELBD, tendo apenas concentração de ramificações bem maiores, devido a maior incorporação de comonômero, com separação entre as ramificações a cada 7-25 átomos de carbono. Por conta do tamanho e quantidade de ramificações a densidade fica entre 0,86-0,90 g.cm⁻³. Apesar da baixa densidade, essa classe de polímeros tem propriedades físicas melhores, como baixo módulo, maior resistência ao impacto, maior transparência e maior facilidade de processamento. A Dow Chemical produz plastômeros de PEUBD através da copolimerização de eteno e 1-butenos com catalisadores metalocênicos.

Polietileno de alta densidade e altíssimo peso molecular (PEADAPM ou HMWHDPE): sua massa molar está na faixa de 3.000.000 a 6.000.000 g.mol⁻¹ e densidade entre 0,93 e 0,94 g.cm⁻³. Ele apresenta alta resistência ao desgaste, baixo coeficiente de fricção, é fisiologicamente inerte, auto-lubrificante e possui alta resistência a produtos químicos corrosivos, exceto aos ácidos oxidantes

A.2 Propriedades e Caracterização

O objetivo do estudo de desenvolvimento de processos e modelagem cinética e dinâmica é de produzir polímeros com alta qualidade e alta produtividade. Para isso, é importante se conhecer a relação entre propriedade final do polímero, suas características e condições de operação dos reatores.

As propriedades físicas e mecânicas do polietileno dependem da densidade, cristalinidade, peso molecular, distribuição do peso molecular, composição química e outras. Essas variáveis são controladas pelas condições de polimerização e não são independentes entre si. A variável que afeta todas as propriedades físicas é a microestrutura da cadeia. A linearidade da cadeia principal contribui para aumentar as propriedades de tensão e ruptura, enquanto que as ramificações aumentam a dureza do material.

Os polímeros comerciais de polietileno são essencialmente ramificados, sendo que o PELBD tem ramificações longas e curtas e o PEAD e o PELBD tem ramificações mais curtas,

conforme ilustração da Figura A.2. Isso demonstra que a caracterização do polietileno requer não só a análise do tamanho molecular, mas também de ramificações e composição. Na prática, essa especificação é feita através da densidade e do índice de fluidez, e por isso são detalhadas abaixo.

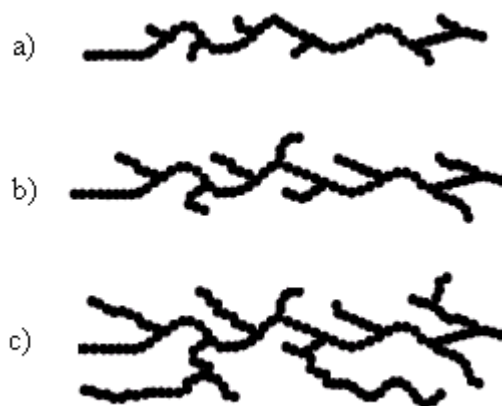


Figura A.2: Esquema da estrutura molecular de a)PEAD, b)PELBD e c)PEBD (XIE et al.,1994).

Densidade: esta propriedade distingue e caracteriza o tipo de polietileno, pois tem grande influência nas propriedades finais do polímero. A natureza semicristalina do polietileno é razão pela qual existe a relação entre a densidade e várias propriedades mecânicas. Os fatores que afetam a densidade são os mesmos que afetam a cristalinidade. Esses fatores são: quantidade de ramificações, distribuição das ramificações, distribuição da composição química, peso molecular e distribuição do peso molecular.

Índice de fluidez (IF): também conhecido como *melt index (MI)* ou *melt flow index (MFI)*, caracteriza o polímero como o peso em gramas de polímero que é extrudado através de um capilar padrão sob uma carga fixa durante um determinado tempo. O IF é amplamente utilizado para caracterização dos diversos *grades* de polietileno. Para outros tipos de polímero utiliza-se mais o índice *melt flow ratio (MFR)*, que expressa a razão entre dois IF medidos com diferentes cargas. Ambas as medidas demonstram a facilidade do polímero fundido em fluir, expresso em g/10min.

Apêndice B – Geração dos catalisadores Ziegler-Natta

B.1 Catalisadores de primeira geração

Esse catalisador, conhecido também por catalisador convencional, consistia basicamente de tricloreto de titânio sólido (TiCl_3) cocrystalizado com um haleto de alumínio (AlCl_3) obtido pela redução do TiCl_4 com um composto organo-alumínio, como cloreto de dietil-alumínio (DEAC – AlClEt_2) ou trietil-alumínio (TEAL – AlEt_3). Natta utilizou TiCl_3 devido a sua maior estéreo-seletividade para polímeros de α -olefinas, que ocorre em três das quatro modificações estruturais dessa molécula. Os quatro tipos diferentes de estruturas cristalinas são: α (hexagonal), β (linear), γ (cúbica) e δ (intermediária entre a hexagonal e cúbica). Entre essas formas, α , γ e δ são estéreo-seletivas segundo estudos de Natta (CERRUTI, 1999). A conversão entre as formas cristalinas do TiCl_3 é feita através de tratamento térmico e moagem, conforme mostra a Figura B.1.

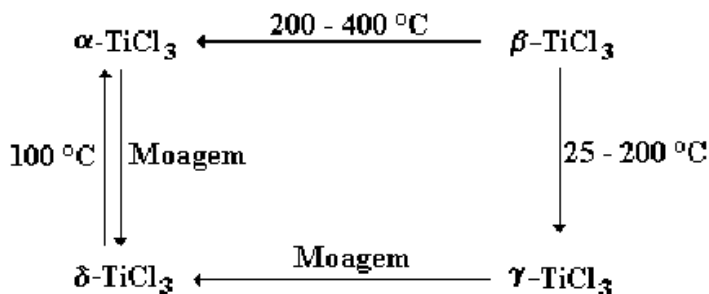


Figura B.1: Conversão entre as formas cristalinas de TiCl_3 .

A atividade catalítica desta geração pode ser considerada baixa, ficando em torno de 0,8 a 1,2 kg polímero / g de catalisador, podendo ser explicada considerando-se que apenas os átomos da superfície da partícula de catalisador são acessíveis ao alquil-alumínio para a formação de sítios ativos, que fica em torno de 1 a 4% de acordo com Zacca (1995). Essa baixa atividade exige a remoção do catalisador ao final do processo, para evitar corrosão dos equipamentos utilizados na etapa de transformação do polímero. Outro custo no processo é a separação do polímero atático. Devido à baixa isoespecificidade do catalisador e a falta de controle morfológico das partículas de polímero formado, exige processos complicados e caros para a separação do polímero formado do meio reacional.

B.2 Catalisadores de segunda geração

Os catalisadores de segunda geração surgiram da transformação do β -TiCl₃ em δ -TiCl₃ a baixas temperaturas (CERRUTI, 1999) e a deposição sobre suportes inertes como SiO₂, Al₂O₃ e CaO (REGINATO, 2001). Esse aprimoramento aumentou a atividade do catalisador em até 5 vezes, devido a melhor acessibilidade aos átomos de Ti e aumento do número de sítios ativos, gerando um aumento na área superficial, entretanto, ainda existe a necessidade de retirada do catalisador do polímero final. A estéreo-especificidade passou para 95%, evitando a retirada do polímero atático ao final do processo de polimerização do propeno.

B.3 Catalisadores de terceira geração

Surgiram na década de 60, utilizam TiCl₄ com MgCl₂ esférico como suporte, o que acarretou um melhor controle da morfologia e a inserção de um doador interno de elétrons e um doador externo de elétrons. O doador interno de elétrons é colocado junto com o suporte catalítico e tem como objetivos aumentar a área superficial do suporte e direcionar a coordenação do TiCl₄ para as faces do MgCl₂ onde os centros estéreo-específicos podem ser formados. O doador externo de elétrons é adicionado ao catalisador no início do processo de polimerização e serve para envenenar seletivamente sítios não estéreo-específicos e aumenta a taxa de propagação por um efeito eletrônico sobre os sítios ativos. Os doadores de elétrons são bases de Lewis como ésteres, silano e aminas, e as próximas gerações concentraram seus estudos na melhoria desses doadores. O aumento da atividade possibilitou que se evitasse a etapa de remoção do catalisador, entretanto a quantidade de polímero atático varia entre 6 e 10%.

B.4 Catalisadores de quarta geração

Esta geração, bem como a próxima, só é considerada por Reginato (2001) e se destaca pela descoberta dos diésteres como doadores internos e dos silanos como doadores externos. Esses doadores aumentam o rendimento do catalisador e diminuem a formação de polímero atático. Este catalisador é utilizado em grande parte das indústrias de poliolefinas atualmente.

B.5 Catalisadores de quinta geração

Foram descobertos na segunda metade da década de 80 e utilizam diéteres como doadores internos, sem a necessidade de um doador externo, aumentando ainda mais a isotaticidade e o rendimento.

Apêndice C – Taxas de variação dos momentos do polímero

De modo a complementar as informações contidas no Capítulo 3, são apresentados os passos intermediários na obtenção das taxas de variação dos momentos do polímero, partindo das definições de momentos e das taxas de reação dos polímeros vivo e morto, conforme descrito em Gambetta (2001).

C.1 Definição de momentos

Conforme demonstrado anteriormente, os momentos têm a seguinte forma (ZACCA, 1995):

$$\mu_{\bar{f},i}^k = \sum_{n=\delta_i}^{\infty} \bar{n}^{\bar{f}} \cdot P_{n,i}^k \quad (\text{C.1})$$

$$v_{\bar{f}}^k = \sum_{n=\delta_i}^{\infty} \bar{n}^{\bar{f}} \cdot D_n^k \quad (\text{C.2})$$

$$\lambda_{\bar{f}}^k = \sum_{i=1}^{nm} \mu_{\bar{f},i}^k + v_{\bar{f}}^k \quad (\text{C.3})$$

Onde μ , v e λ representam respectivamente os momentos das cadeias do polímero vivo, morto e *bulk* (soma do vivo e do morto), $\bar{f}$ é um vetor que representa a ordem do momento. O termo $\bar{n}^{\bar{f}}$ representa a seguinte operação:

$$\bar{n}^{\bar{f}} = n_1^{-f_1} \cdot n_2^{-f_2} \cdot \dots \cdot n_{nm}^{-f_{nm}} \quad (\text{C.4})$$

C.1.1 Momentos de ordem zero

Os momentos de ordem zero representam a concentração de polímero terminado em um determinado tipo de monômero e originado em um determinado sítio, os momentos de ordem zero do polímero do vivo, morto e *bulk*, em base molar, são definidos como:

$$\mu_{0,i}^k = \sum_{n=\bar{\delta}_i}^{\infty} P_{n,i}^k \quad (C.5)$$

$$v_0^k = \sum_{n=\bar{\delta}_i}^{\infty} D_n^k \quad (C.6)$$

$$\lambda_0^k = \sum_{i=1}^{nm} \mu_{0,i}^k + v_0^k \quad (C.7)$$

As taxas de variação para os momentos de ordem zero são mostradas a seguir, iniciando pela taxa de reação do momento de zero do polímero vivo.

$$R_{\mu_{0,i}^k} = \sum_{n=\bar{\delta}_i}^{\infty} R_{P_{n,i}^k} \quad (C.8)$$

A partir da equação C.8 e da definição da taxa de reação do polímero vivo (equação 3.28) obtém-se:

$$\sum_{n=\bar{\delta}_i}^{\infty} R_{P_{n,i}^k} = \left[\left(R_{P_{0i}^k} + \sum_{j=1}^{nm} k_{cMij}^k [M_{gs,i}]^{O_{cMij}^k} \cdot \mu_{0,j}^k \right) \cdot \sum_{n=\bar{\delta}_i}^{\infty} \delta(\bar{n} - \bar{\delta}_i) + \sum_{j=1}^{nm} \left(\sum_{n=\bar{\delta}_i}^{\infty} k_{Pij}^k \cdot P_{n-\bar{\delta}_i,j}^k \cdot [M_{gs,i}]^{O_{Pij}^k} - \sum_{n=\bar{\delta}_i}^{\infty} k_{Pji}^k \cdot P_{n,j}^k \cdot [M_{gs,j}]^{O_{Pji}^k} \right) - \alpha_i^k \cdot \sum_{n=\bar{\delta}_i}^{\infty} P_{n,i}^k \right] \quad (C.9)$$

Para se obter a taxa de variação do momento de ordem zero vivo é necessário saber que:

$$\sum_{n=\bar{\delta}_i}^{\infty} \delta(\bar{n} - \bar{\delta}_i) = 1 \quad (C.10)$$

$$\underbrace{\sum_{n=\bar{\delta}_i}^{\infty} P_{n-\bar{\delta}_i,j}^k}_{\substack{\bar{m}=\bar{n}-\bar{\delta}_i \\ n=\bar{m}+\bar{\delta}_i}} = \sum_{m=0}^{\infty} P_{m,j}^k = \overbrace{P_0^k}^0 + \sum_{n=\bar{\delta}_j}^{\infty} P_{n,j}^k \quad (C.11)$$

Onde o termo P_0^k representa um polímero vivo de tamanho igual a zero e portanto tem valor nulo. Substituindo a definição de momento e utilizando as equações C.9 a C.11, obtém-se a taxa de variação para o momento de ordem zero vivo (sítio tipo k e grupo terminal i):

$$R_{\mu_{0,i}^k} = R_{p_{0i}}^k + \sum_{n=\bar{\delta}_i}^{\infty} k_{cMij}^k \cdot \mu_{0,j}^k \cdot [M_{gs,i}]^{O_{cMij}^k} + \sum_{j=1}^{nm} \left(k_{p_{ij}}^k \cdot \mu_{0,j}^k \cdot [M_{gs,i}]^{O_{p_{ij}}^k} - k_{p_{ji}}^k \cdot \mu_{0,i}^k \cdot [M_{gs,j}]^{O_{p_{ji}}^k} \right) - \alpha_i^k \mu_{0,j}^k \quad (C.12)$$

A taxa de variação para o momento de ordem zero morto é dada por:

$$R_{\nu_{0,i}^k} = \sum_{n=\bar{\delta}_i}^{\infty} R_{D_n^k} \quad (C.13)$$

Ao aplicar a definição acima na taxa de reação do polímero morto (equação 3.30), juntamente com a definição de momentos, obtém-se:

$$R_{\nu_{0,i}^k} = \sum_{i=1}^{nm} \alpha_i^k \cdot \mu_{0,i}^k \quad (C.14)$$

A taxa de variação para o momento de ordem zero *bulk* é dada por:

$$R_{\lambda_0^k} = \sum_{i=1}^{nm} R_{\mu_{0,i}^k} + R_{\nu_0^k} \quad (C.15)$$

Aplicando as equações C.12 e C.14 na equação acima, os termos contendo α_i^k se cancelam, assim como o termo que leva em conta a propagação, obtendo a seguinte equação:

$$R_{\lambda_0^k} = R_{p_{0i}}^k + \sum_{j=1}^{nm} k_{cMij}^k \cdot \mu_{0,j}^k \cdot [M_{gs,i}]^{O_{cMij}^k} \quad (C.16)$$

C.1.2 Momentos de ordem um

Os momentos de ordem um representam o número de unidades de um tipo de monômero que está presente na cadeia do polímero (terminada no monômero i e gerada por um sítio ativo k), os momentos de ordem um do polímero vivo, morto e *bulk*, com relação a um determinado monômero, são definidos em base molar, respectivamente, como:

$$\mu_{\bar{\delta}_i,i}^k = \sum_{n=\bar{\delta}_i}^{\infty} n^{\bar{\delta}_i} \cdot P_{n,i}^k \quad (C.17)$$

$$\nu_{\bar{\delta}_i}^k = \sum_{n=\bar{\delta}_i}^{\infty} n^{\bar{\delta}_i} \cdot D_n^k \quad (C.18)$$

$$\lambda_{\bar{\delta}_l}^k = \sum_{i=1}^{nm} \mu_{\bar{\delta}_l, i}^k + \nu_{\bar{\delta}_l}^k \quad (\text{C.19})$$

Onde $\bar{\delta}_l$ é um vetor de comprimento igual ao número de monômeros, composto por zeros e um único valor unitário, cuja posição indicará o monômero ao qual o momento de ordem um em questão está relacionado.

A taxa de variação para o momento de ordem um vivo, pode ser escrita como:

$$R_{\mu_{\bar{\delta}_l, i}^k} = \sum_{n=\bar{\delta}_l}^{\infty} n^{\bar{\delta}_l} R_{P_{n, i}^k} \quad (\text{C.20})$$

A partir da taxa de reação do polímero (equação 3.28), é obtida a seguinte equação:

$$\sum_{n=\bar{\delta}_i}^{\infty} n^{\bar{\delta}_i} \cdot R_{P_{n, i}^k} = \left[\left(R_{P_{0i}^k} + \sum_{j=1}^{nm} k_{cMij}^k \cdot \mu_{0, j}^k \cdot [M_{gs, i}]^{O_{cMij}^k} \right) \cdot \sum_{n=\bar{\delta}_i}^{\infty} n^{\bar{\delta}_i} \cdot \delta(n - \bar{\delta}_i) + \sum_{j=1}^{nm} \left(k_{Pij}^k \cdot [M_{gs, i}]^{O_{Pij}^k} \cdot \sum_{n=\bar{\delta}_i}^{\infty} n^{\bar{\delta}_i} \cdot P_{n-\bar{\delta}_i, j}^k - k_{Pji}^k \cdot [M_{gs, j}]^{O_{Pji}^k} \cdot \sum_{n=\bar{\delta}_i}^{\infty} n^{\bar{\delta}_i} \cdot P_{n, i}^k \right) - \alpha_i^k \cdot \sum_{n=\bar{\delta}_i}^{\infty} n^{\bar{\delta}_i} \cdot P_{n, i}^k \right] \quad (\text{C.21})$$

Sabendo que:

$$\sum_{n=\bar{\delta}_i}^{\infty} n^{\bar{\delta}_i} \cdot \delta(n - \bar{\delta}_i) = \delta(i - l) \quad (\text{C.22})$$

$$\bar{\delta}_i^{\bar{\delta}_i} = \delta(i - l) \quad (\text{C.23})$$

$$\underbrace{\sum_{n=\bar{\delta}_i}^{\infty} n^{\bar{\delta}_i} \cdot P_{n-\bar{\delta}_i, j}^k}_{\substack{\bar{m}=n-\bar{\delta}_i \\ n=m+\bar{\delta}_i}} = \sum_{m=0}^{\infty} (\bar{m} + \bar{\delta}_i)^{\bar{\delta}_i} \cdot P_{m, j}^k \quad (\text{C.24})$$

A partir da equação C.24, o somatório pode ser escrito como:

$$\sum_{n=0}^{\infty} n^{\bar{\delta}_i} \cdot P_{n, j}^k + \sum_{n=0}^{\infty} \bar{\delta}_i^{\bar{\delta}_i} \cdot P_{n, j}^k = \overbrace{0 \cdot P_0^k}^0 + \sum_{n=\bar{\delta}_j}^{\infty} n^{\bar{\delta}_i} \cdot P_{n, j}^k + \overbrace{P_0^k}^0 + \bar{\delta}_i^{\bar{\delta}_i} \sum_{n=\bar{\delta}_j}^{\infty} P_{n, j}^k \quad (\text{C.25})$$

Utilizando as equações C.21 a C.25, e as definições dos momentos de ordem zero e um do polímero vivo, obtém-se a taxa de variação do momento de ordem um para o polímero vivo, mostrada a seguir:

$$R_{\mu_{\delta_l,i}^k} = \left[\begin{aligned} & \delta(i-l) \left(R_{p_{oi}}^k + \sum_{n=\bar{\delta_l}}^{\infty} k_{cmij}^k \cdot \mu_{0,j}^k \cdot [M_{gs,i}]^{O_{cmij}^k} \right) + \\ & \sum_{j=1}^{nm} \left(k_{p_{ij}}^k \left(\mu_{\delta_l,j}^k + \delta(i-l) \mu_{0,j}^k \right) [M_{gs,i}]^{O_{p_{ij}}^k} - k_{p_{ji}}^k \cdot \mu_{\delta_l,i}^k [M_{gs,j}]^{O_{p_{ji}}^k} \right) - \alpha_i^k \cdot \mu_{\delta_l,i}^k \end{aligned} \right] \quad (C.26)$$

Como há interesse apenas em saber o número de unidades repetitivas de determinado tipo de monômero e o tipo de sítio, independente do grupo terminal, pode-se fazer um somatório em i , como é indicado a seguir:

$$R_{\mu_{\delta_l}^k} = \sum_{i=1}^{nm} R_{\mu_{\delta_l,i}^k} \quad (C.27)$$

A taxa de variação para o momento de ordem um morto, pode ser escrita como:

$$R_{\nu_{\delta_l}^k} = \sum_{n=\bar{\delta_l}}^{\infty} n^{\bar{\delta_l}} \cdot R_{D_n^k} \quad (C.28)$$

Utilizando a equação acima na taxa de reação do polímero morto (equação 3.30), obtém-se o momento de ordem um:

$$R_{\nu_{\delta_p}^k} = \sum_{i=1}^{nm} \left(\alpha_i^k \cdot \sum_{n=\bar{\delta_l}}^{\infty} n^{\bar{\delta_p}} \cdot P_{n,i}^k \right) \quad (C.29)$$

A forma final a ser utilizada para taxa de variação dos momentos de ordem um morto é a seguinte:

$$R_{\nu_{\delta_p}^k} = \sum_{i=1}^{nm} \alpha_i^k \cdot \mu_{\delta_p,i}^k \quad (C.30)$$

A taxa de variação dos momentos de ordem um *bulk* pode ser escrito do seguinte modo:

$$R_{\lambda_{\delta_l}^k} = \sum_{i=1}^{nm} R_{\mu_{\delta_l,i}^k} + R_{\nu_{\delta_l}^k} \quad (C.31)$$

Utilizando as equações obtidas anteriormente, acontece algo semelhante ao que aconteceu na obtenção do momento de ordem zero *bulk*, os termos contendo α_i^k e alguns dos termos referentes às reações de propagação se cancelam, obtendo-se:

$$R_{\lambda_{\delta_l}^k} = \sum_{i=1}^{nm} \left(\delta(i-l) \left(R_{p0i}^k + \sum_{j=1}^{nm} k_{cMij}^k \cdot \mu_{0,j}^k \cdot [M_{gs,i}]^{o_{cMij}^k} \right) + \delta(i-l) \sum_{j=1}^{nm} k_{prij}^k \cdot \mu_{0,j}^k \cdot [M_{gs,i}]^{o_{prij}^k} \right) \quad (C.32)$$

C.1.3 Momentos de ordem dois

Os momentos de ordem dois estão relacionados com a variância da distribuição dos pesos moleculares, os momentos de ordem dois para o polímero vivo, morto e *bulk*, podem ser definidos, respectivamente, como:

$$\mu_{\bar{\delta}_l + \bar{\delta}_p, i}^k = \sum_{n=\bar{\delta}_l}^{\infty} n^{-\bar{\delta}_l + \bar{\delta}_p} \cdot P_{n,i}^k \quad (C.33)$$

$$\nu_{\bar{\delta}_l + \bar{\delta}_p}^k = \sum_{n=\bar{\delta}_l}^{\infty} n^{-\bar{\delta}_l + \bar{\delta}_p} \cdot D_n^k \quad (C.34)$$

$$\lambda_{\bar{\delta}_l + \bar{\delta}_p}^k = \sum_{i=1}^{nm} \mu_{\bar{\delta}_l + \bar{\delta}_p, i}^k + \nu_{\bar{\delta}_l + \bar{\delta}_p}^k \quad (C.35)$$

O único momento de ordem dois necessário para a modelagem é o *bulk*, que pode ser escrito como:

$$R_{\lambda_{\bar{\delta}_l + \bar{\delta}_p}^k} = \sum_{i=1}^{nm} \sum_{n=\bar{\delta}_l}^{\infty} n^{-\bar{\delta}_l + \bar{\delta}_p} \cdot R_{P_{n,i}^k} + \sum_{n=\bar{\delta}_l}^{\infty} n^{-\bar{\delta}_l + \bar{\delta}_p} \cdot R_{D_n^k} \quad (C.36)$$

Substituindo as taxas de reação do polímero vivo e morto na equação acima, os termos contendo α_i^k se cancelam, resultando na seguinte:

$$R_{\lambda_{\bar{\delta}_l + \bar{\delta}_p}}^k = \sum_{i=1}^{nm} \left[\left(R_{P0i}^k + \sum_{j=1}^{nm} k_{cMij}^k \cdot \mu_{0,j}^k \cdot [M_{gs,i}]^{O_{cMij}^k} \right) \cdot \sum_{n=\bar{\delta}_l}^{\bar{\infty}} n^{-\bar{\delta}_l + \bar{\delta}_p} \cdot \delta(\bar{n} - \bar{\delta}_i) + \right. \\ \left. \sum_{j=1}^{nm} \left(k_{Pij}^k \cdot [M_{gs,i}]^{O_{Pij}^k} \cdot \sum_{n=\bar{\delta}_l}^{\bar{\infty}} n^{-\bar{\delta}_l + \bar{\delta}_p} \cdot P_{n-\bar{\delta}_i,j}^k - k_{Pji}^k \cdot [M_{gs,j}]^{O_{Pji}^k} \cdot \sum_{n=\bar{\delta}_l}^{\bar{\infty}} n^{-\bar{\delta}_l + \bar{\delta}_p} \cdot P_{n,i}^k \right) \right] \quad (C.37)$$

Sabendo que:

$$\sum_{n=\bar{\delta}_l}^{\bar{\infty}} n^{-\bar{\delta}_l + \bar{\delta}_p} \cdot \delta(\bar{n} - \bar{\delta}_i) = \delta(i-l) \cdot \delta(i-p) \quad (C.38)$$

$$\underbrace{\sum_{n=\bar{\delta}_l}^{\bar{\infty}} n^{-\bar{\delta}_l + \bar{\delta}_p} \cdot P_{n-\bar{\delta}_i,j}^k}_{\substack{\bar{m} = \bar{n} - \bar{\delta}_i \\ n = \bar{m} + \bar{\delta}_i}} = \sum_{m=0}^{\bar{\infty}} (\bar{m} + \bar{\delta}_i)^{-\bar{\delta}_l + \bar{\delta}_p} \cdot P_{m,j}^k = \sum_{n=0}^{\bar{\infty}} (\bar{n} + \bar{\delta}_i)^{-\bar{\delta}_l} \cdot (\bar{n} + \bar{\delta}_i)^{\bar{\delta}_p} \cdot P_{n,j}^k \quad (C.39)$$

Trabalhando com a equação C.39, obtém-se:

$$\sum_{n=0}^{\bar{\infty}} \left(\bar{n}^{-\bar{\delta}_l} + \bar{\delta}_i^{-\bar{\delta}_l} \right) \cdot \left(\bar{n}^{-\bar{\delta}_p} + \bar{\delta}_i^{-\bar{\delta}_p} \right) \cdot P_{n,j}^k = \sum_{n=0}^{\bar{\infty}} \left(\bar{n}^{-\bar{\delta}_l + \bar{\delta}_p} + \bar{\delta}_i^{-\bar{\delta}_l} \bar{n}^{-\bar{\delta}_p} + \bar{\delta}_i^{-\bar{\delta}_p} \bar{n}^{-\bar{\delta}_l} + \bar{\delta}_i^{-\bar{\delta}_l} \bar{\delta}_i^{-\bar{\delta}_p} \right) P_{n,j}^k \quad (C.40)$$

A partir da equação C.37, das três equações acima e das demais desenvolvidas para os momentos de ordem zero e um (C.10 a C.11, e C.22 a C.25) e igualando os termos restantes aos seus respectivos momentos, obtém-se:

$$R_{\lambda_{\bar{\delta}_l + \bar{\delta}_p}}^k = \sum_{i=1}^{nm} \left[\left(R_{P0i}^k + \sum_{j=1}^{nm} k_{cMij}^k \cdot \mu_{0,j}^k \cdot [M_{gs,i}]^{O_{cMij}^k} \right) \cdot \delta(i-l) \cdot \delta(i-p) + \right. \\ \left. \sum_{j=1}^{nm} \left(k_{Pij}^k \cdot [M_{gs,i}]^{O_{Pij}^k} \cdot \left(\mu_{\bar{\delta}_l + \bar{\delta}_p,j}^k + \delta(i-l) \cdot \mu_{\bar{\delta}_l,j}^k + \delta(i-p) \cdot \mu_{\bar{\delta}_p,j}^k + \delta(i-l) \cdot \delta(i-p) \cdot \mu_{0,j}^k \right) - k_{Pji}^k \cdot [M_{gs,i}]^{O_{Pij}^k} \cdot \mu_{\bar{\delta}_l + \bar{\delta}_p,i}^k \right) \right] \quad (C.41)$$

A equação que fornece a taxa de variação dos momentos de ordem dois *bulk*, em relação a $\bar{\delta}_l + \bar{\delta}_p$, é obtida após o cancelamento dos termos da reação de propagação envolvendo $\mu_{\bar{\delta}_l + \bar{\delta}_p,i}^k$.

$$R_{\lambda_{\delta_l + \bar{\delta}_p}^k} = \sum_{i=1}^{nm} \left[\left(R_{p0i}^k + \sum_{j=1}^{nm} k_{cMij}^k \cdot \mu_{0,j}^k \cdot [M_{gs,i}]^{p_{cMij}^k} \right) \cdot \delta(i-l) \cdot \delta(i-p) + \sum_{j=1}^{nm} \left(k_{Pij}^k \cdot [M_{gs,i}]^{p_{Pij}^k} \cdot \left(\delta(i-l) \cdot \mu_{\bar{\delta}_l,j}^k \cdot \delta(i-p) \cdot \mu_{\bar{\delta}_p,j}^k + \delta(i-l) \cdot \delta(i-p) \cdot \mu_{0,j}^k \right) \right) \right] \quad (C.42)$$

O momento de ordem dois *bulk* que será utilizado no modelo é obtido através de somatórios em k , l e p .

$$R_{\lambda_2} = \sum_{k=1}^{ns} \sum_{l=1}^{nm} \sum_{p=1}^{nm} R_{\lambda_{\delta_l + \bar{\delta}_p}^k} \quad (C.43)$$

Apêndice D – Correlações para o cálculo das propriedades físicas

As correlações apresentadas neste apêndice são utilizadas na modelagem do reator de copolimerização de eteno e buteno em fase líquida, tendo como solvente um hidrocarboneto.

D.1 Números adimensionais

$$Pr_{H_2O} = \frac{cp_{H_2O}\mu_{H_2O}}{K_{H_2O}} \quad (D.1)$$

$$Re_c = \frac{\rho_{H_2O}vD_c}{\mu_{H_2O}} \quad (D.2)$$

$$Re_r = \frac{L^2 N_R \rho_s}{\mu_s} \quad (D.3)$$

onde:

cp_{H_2O} – calor específico da água;

D_c – diâmetro da camisa;

K_{H_2O} – condutividade térmica da água;

L – diâmetro do impelidor do reator;

N_R – rotação do agitador;

Pr_{H_2O} – número de Prandtl da água;

Re_c – número de Reynolds para a camisa;

Re_r – número de Reynolds para o reator;

μ_{H_2O} – viscosidade da água na temperatura da;

μ_s – viscosidade do solvente na temperatura do reator;

v – velocidade do fluxo da água na camisa;

ρ_{H_2O} – massa específica da água;

ρ_s – massa específica do solvente.

D.2 Coeficientes de condutividade térmica

A condutividade da água foi aproximada por uma função polinomial de 2º grau para a temperatura média da camisa (T_{cm}), conforme as equações D.4 e D.5, tendo seus coeficientes estimados com os dados da tabela fornecida por Incropera e DeWitt (1998), para a região de 273,15 a 460K.

$$K_{H_2O} = -7,30 \times 10^{-9} T_{cm}^2 + 5,8505 \times 10^{-6} T_{cm} - 4,8181 \times 10^{-8} \quad (D.4)$$

$$T_{cm} = \frac{T_b + T_c}{2} \quad (D.5)$$

onde:

T_b – temperatura do banho;

T_c – temperatura da camisa;

T_{cm} – temperatura média da camisa.

Para o solvente foi utilizado a correlação de Latini et al.¹ (apud REID et al., 1987), baseada na sua temperatura reduzida (T_r^{red}) e de ebulição (T_{ebul}) à 1atm, conforme as equações D.6 a D.8. O erro desta predição é geralmente menor que 10% para a faixa de temperatura utilizada.

$$K_s = \frac{A(1 - T_r^{red})^{0,38}}{(T_r^{red})^{\frac{1}{6}}} \quad (D.6)$$

$$T_r^{red} = \frac{T_r}{T_{crit}} \quad (D.7)$$

$$A = \frac{3,50 \times 10^{-6} (T_{ebul})^{1,2}}{(M_s)^{0,5} (T_{crit})^{0,167}} \quad (D.8)$$

onde:

K_s – Condutividade térmica do solvente;

M_s – massa molar do solvente;

T_{crit} – temperatura crítica do solvente;

¹Latini, G.; Pacetti, M., *Therm. Conduct.*, v.14, p.345, 1975.

T_{ebul} – temperatura de ebulição normal do solvente;

T_r – temperatura do reator;

T_r^{red} – temperatura reduzida.

D.3 Calor específico

Para o solvente foi utilizada uma correlação polinomial de 2º grau, conforme equação D.9, dada segundo Perry et al. (1999), para a região de 85,5 a 360K.

$$cp_s = \left(\frac{3,9669 \times 10^3}{(1 - T^{red})} + 1,1363 \times 10^5 - 7,9763 \times 10^4 \times (1 - T^{red}) + 5,5013 \times 10^4 \times (1 - T^{red})^2 + 1,3365 \times 10^5 \times (1 - T^{red})^3 + 2,7654 \times 10^5 \times (1 - T^{red})^4 + 15,014 \times (1 - T^{red})^5 \right) \quad (D.9)$$

O calor específico da água foi aproximado como uma função polinomial de 2º grau tendo seus coeficientes estimados com os dados da tabela fornecida por Incropera e DeWitt (1998), para a região de 273,15 a 460K.

$$cp_{H_2O} = 1,3465 \times 10^{-5} T_{cm}^2 - 8,5 \times 10^{-3} T_{cm} + 5,5294 \quad (D.10)$$

onde:

cp_{H_2O} – calor específico da água;

cp_s – calor específico do solvente.

D.4 Viscosidade dinâmica

A viscosidade dinâmica da água foi aproximada como uma função polinomial de 2º grau tendo seus coeficientes estimados com os dados da tabela fornecida por Incropera e DeWitt (1998), para a região de 273,15 a 460K. Para o caso da temperatura da parede da camisa, $\mu_{H_2O}^{Tp}$, utilizou-se a mesma equação somente substituindo T_{cm} por T_p .

$$\mu_{H_2O} = 1,804 \times 10^{-7} T_{cm}^2 - 1,288 \times 10^{-4} T_{cm} + 2,3316 \times 10^{-2} \quad (D.11)$$

A viscosidade dinâmica do solvente foi dada pela correlação de Andrade apresentada por Reid et al. (1987), para a região de -95 a 70°C . Para a viscosidade do solvente na temperatura da parede da camisa ($\mu_{pr}^{T_p}$), utilizou-se a mesma equação substituindo T_{rK} por T_{pK} , que é a temperatura em Kelvin da parede do reator.

$$\mu_s = 10^{-3} \exp\left(-7,764 + \frac{2,219 \times 10^2}{T_r} + 2,381 \times 10^{-2} * T_r - 4,665 \times 10^{-5} * T_r^2\right) \quad (\text{D.12})$$

onde:

μ_{H_2O} – viscosidade da água na temperatura da camisa;

μ_s – viscosidade da água na temperatura do reator.

D.5 Massa específica

A massa específica da água foi aproximada como uma função polinomial de 2º grau tendo seus coeficientes estimados com os dados da tabela fornecida por Incropera e DeWitt (1998), para a região de 273,15 a 460K.

$$\rho_{H_2O} = -3,5 \times 10^{-3} T_{cm}^2 + 1,8071 T_{cm} + 766,4 \quad (\text{D.13})$$

A massa específica do solvente foi dada por Perry et al. (1999), para a região de 85,5 a 369,8K.

$$\rho_s = \bar{M}_s \times \left(\frac{1,3757}{0,27453 \left(1 + \left(1 - \frac{T_r}{369,83} \right)^{0,29359} \right)} \right) \quad (\text{D.14})$$

onde ρ_s é a massa específica do solvente.

Apêndice E – Dados da análise de sensibilidade

Neste apêndice serão apresentados os dados e gráficos obtidos nas análises de sensibilidade dos parâmetros com relação às saídas.

E.1 Dados do modelo fase líquida

As matrizes de sensibilidade para cada constante cinética estão apresentadas nas Tabelas E.1 a E.5, onde cada constante foi perturbada pelo fator de multiplicação apresentado na tabela, e cada um desses novos parâmetros sofreu uma nova perturbação de 0,01%. Os gráficos obtidos considerando o efeito na variável de saída estão apresentados nas Figuras E.1 a E.5.

Tabela E.1: Matriz de sensibilidade para constante de propagação por eteno.

Parâmetro	Fator	Sensibilidade Mn	Sensibilidade Mw	Sensibilidade PD
$k_{P01}^k, k_{P11}^k, k_{P21}^k$	0,001	0,037061	0,028514	-0,008547
	0,01	0,393762	0,279748	-0,114010
	0,1	0,815880	0,752775	-0,063100
	1	0,561717	0,552617	-0,009099
	10	0,115591	0,114975	-0,000615
	100	0,012724	0,012812	0,000088
	1000	0,001278	0,001295	0,000017

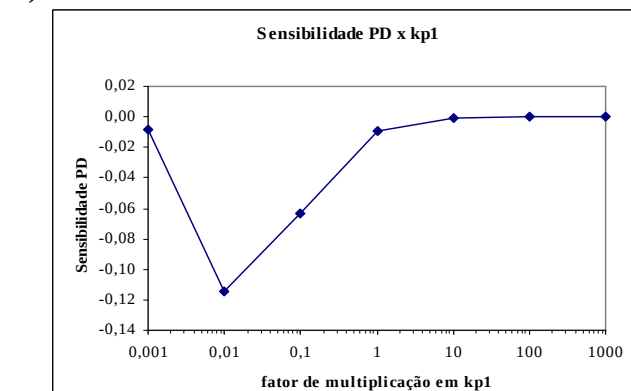
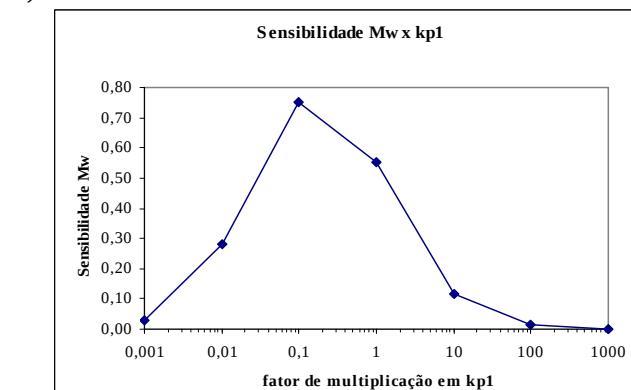
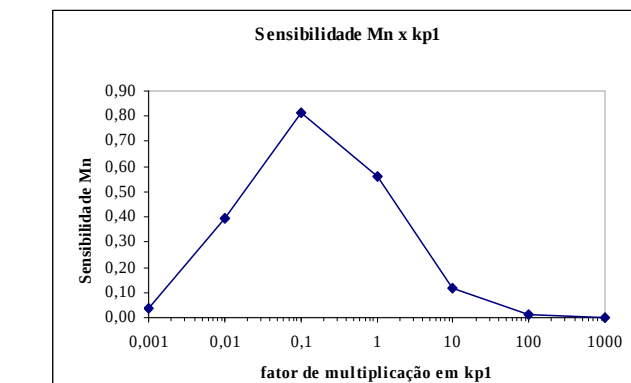
**Figura E.1:** Sensibilidade versus parâmetro perturbado.

Tabela E.2: Matriz de sensibilidade para constante de propagação por buteno.

Parâmetro	Fator	Sensibilidade Mn	Sensibilidade Mw	Sensibilidade PD
$k_{P02}^k, k_{P12}^k, k_{P22}^k$	0,001	-0,000021	-0,000006	0,000015
	0,01	-0,000197	-0,000050	0,000147
	0,1	-0,001877	-0,000631	0,001246
	1	-0,013732	-0,004641	0,009091
	10	-0,007355	0,133406	0,140761
	100	-0,000678	0,500722	0,501400
	1000	0,000525	0,860743	0,860218

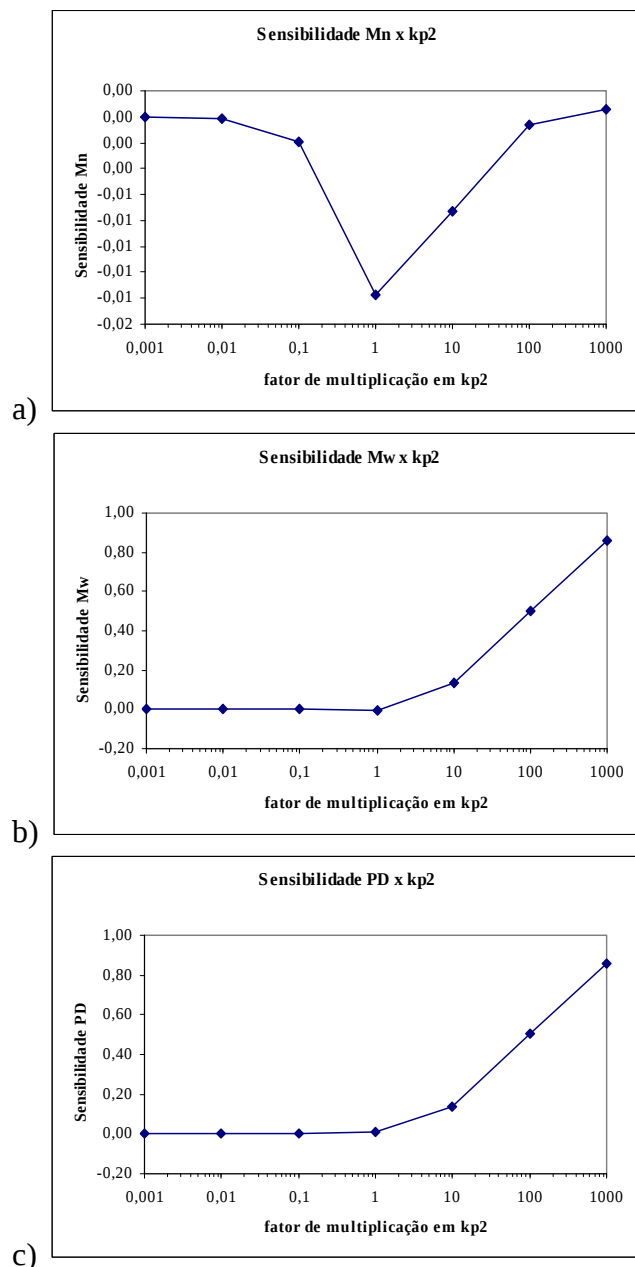
**Figura E.2:** Sensibilidade versus parâmetro perturbado.

Tabela E.3: Matriz de sensibilidade para constante de terminação por hidrogênio.

Parâmetro	Fator	Sensibilidade Mn	Sensibilidade Mw	Sensibilidade PD
k_{CH1}^k, k_{CH2}^k	0,001	-0,881805	-0,865032	0,016775
	0,01	-0,985591	-0,987069	-0,001478
	0,1	-0,987592	-0,987533	0,000059
	1	-0,899808	-0,890488	0,009320
	10	-0,420559	-0,159689	0,260881
	100	0,019221	6,870354	6,851120
	1000	0,001778	0,249713	0,247935

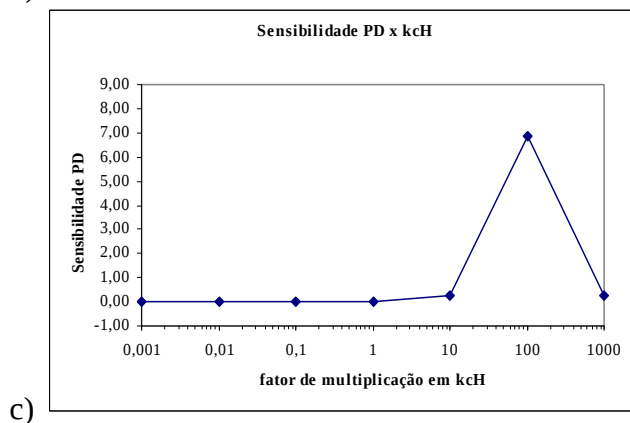
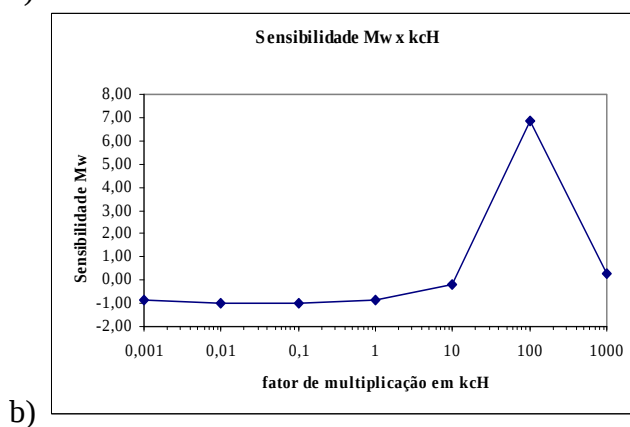
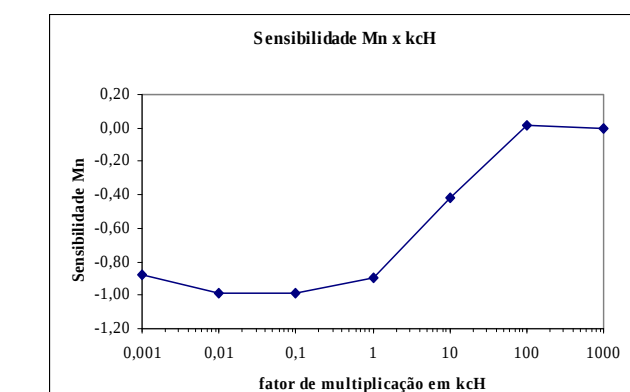
**Figura E.3:** Sensibilidade versus parâmetro perturbado.

Tabela E.4: Matriz de sensibilidade para constante de desativação por hidrogênio.

Parâmetro	Fator	Sensibilidade Mn	Sensibilidade Mw	Sensibilidade PD
k_{dH}^k	0,001	-0,000001	-0,000001	0,000000
	0,01	0,000000	0,000000	0,000000
	0,1	0,000002	0,000002	0,000000
	1	0,000017	0,000018	0,000001
	10	0,000168	0,000175	0,000008
	100	0,001669	0,001744	0,000075
	1000	0,016004	0,016758	0,000754

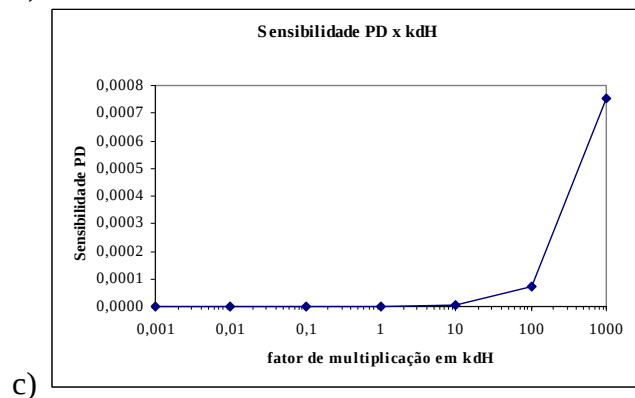
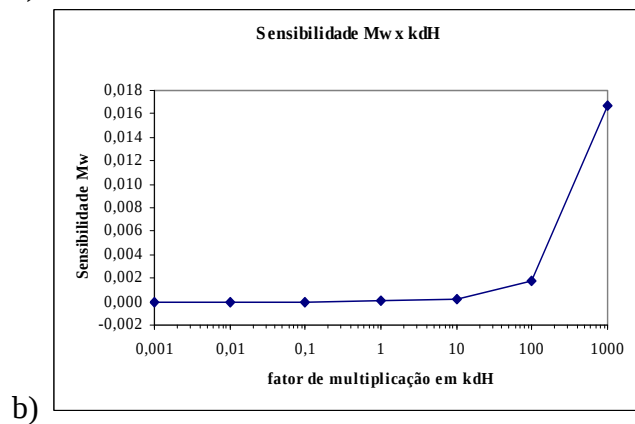
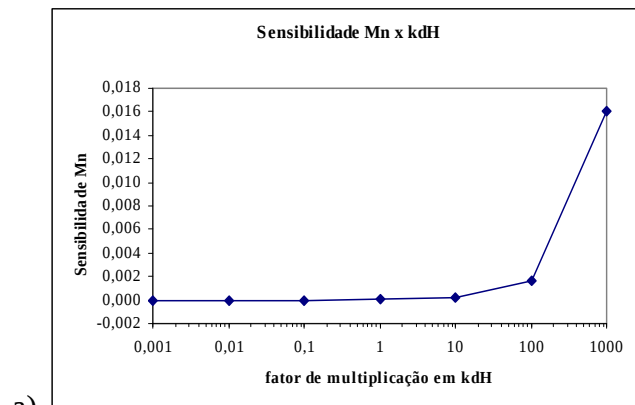
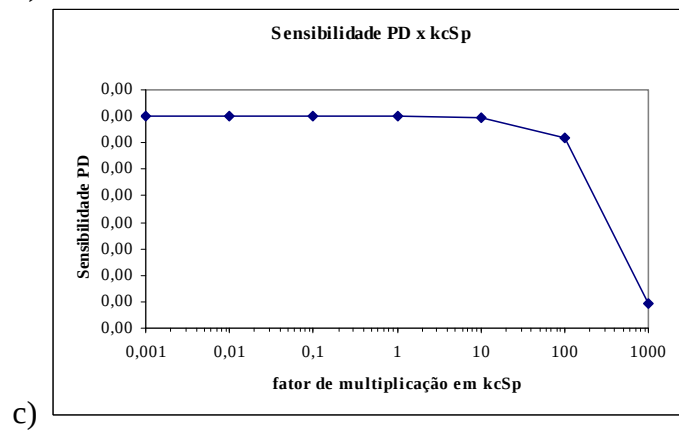
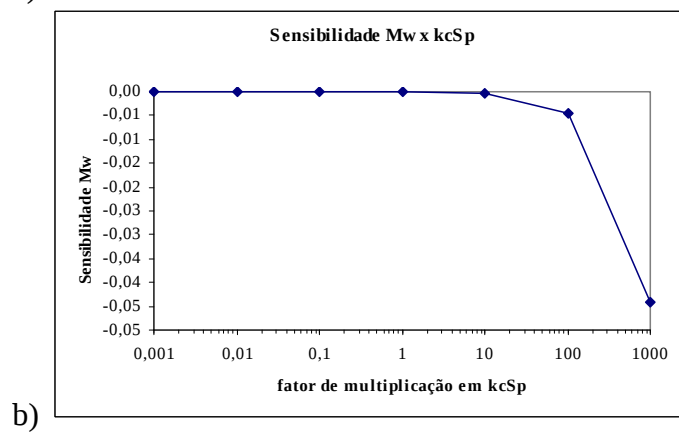
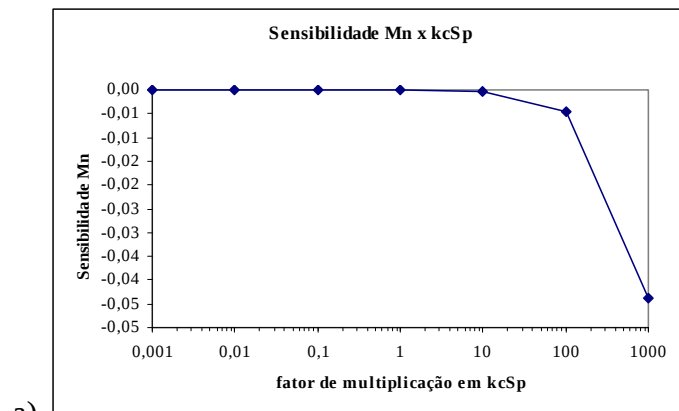
**Figura E.4:** Sensibilidade versus parâmetro perturbado.

Tabela E.5: Matriz de sensibilidade para constante de terminação espontânea.

Parâmetro	Fator	Sensibilidade Mn	Sensibilidade Mw	Sensibilidade PD
k_{cSp}^k	0,001	0,000000	0,000000	0,000000
	0,01	-0,000001	-0,000001	0,000000
	0,1	-0,000004	-0,000004	0,000000
	1	-0,000045	-0,000046	-0,000001
	10	-0,000458	-0,000462	-0,000004
	100	-0,004557	-0,004597	-0,000040
	1000	-0,043752	-0,044104	-0,000352

**Figura E.5:** Sensibilidade versus parâmetro perturbado.

E.2 Dados do modelo fase gás

Os parâmetros cinéticos foram alterados por um fator de multiplicação na escala logarítmica e então perturbados em 0,01%. O resultado foi analisado ao final do segundo reator em fase gás, onde é retirado o produto final. Devido a restrições do integrador utilizado no modelo do reator fase gás as simulação só foram realizadas para perturbações de uma ordem de grandeza.

Tabela E.6: Matriz de sensibilidade para constante de propagação por eteno.

Parâmetro	Fator	Sensibilidade Mn	Sensibilidade Mw	Sensibilidade PD
$k_{P01}^k, k_{P11}^k, k_{P21}^k$	0,1	0,804661	0,815738	0,011076
	1	0,971621	0,973249	0,001628
	10	0,995909	0,997503	0,001594

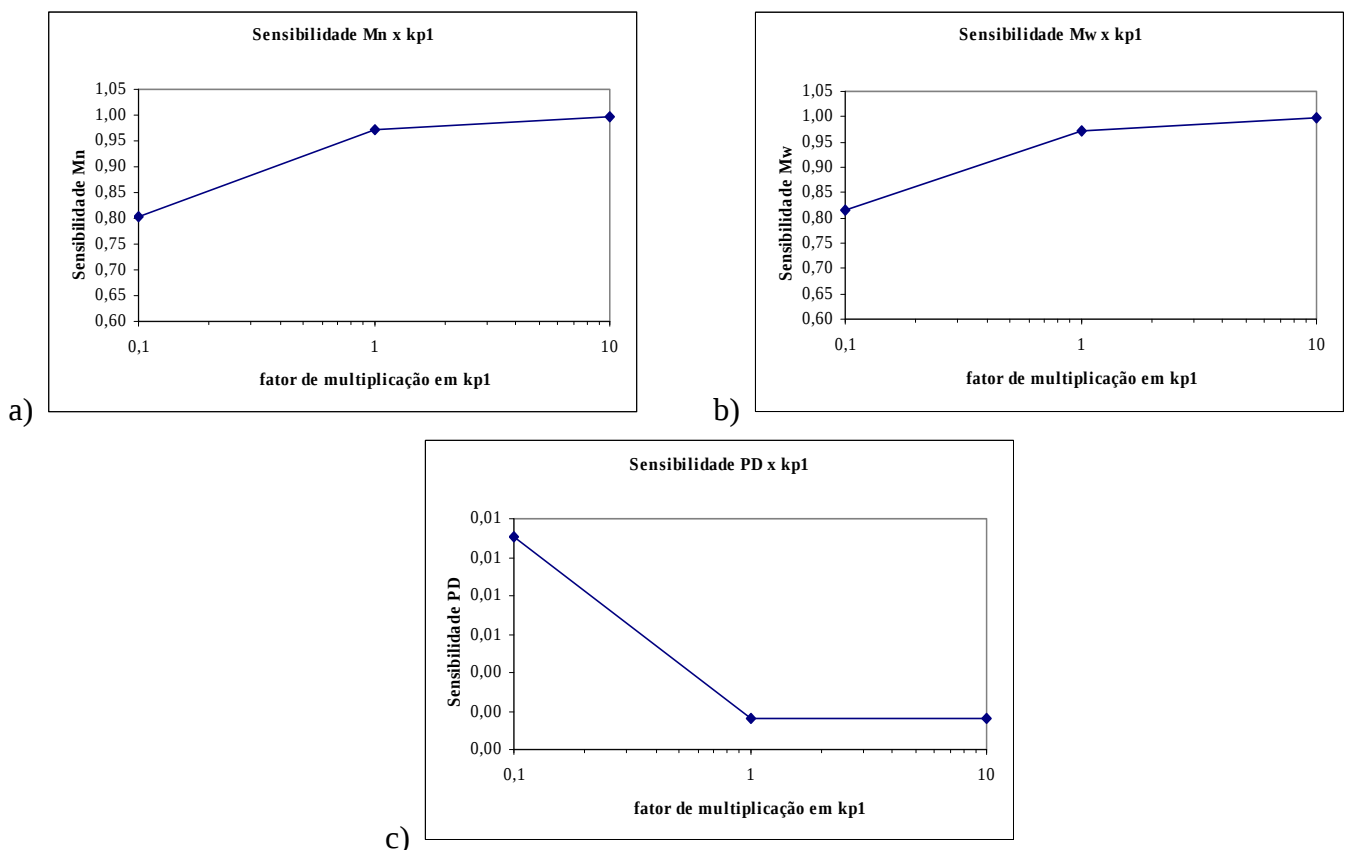


Figura E.6: Sensibilidade versus parâmetro perturbado.

Tabela E.7: Matriz de sensibilidade para constante de propagação por buteno.

Parâmetro	Fator	Sensibilidade Mn	Sensibilidade Mw	Sensibilidade PD
$k_{P02}^k, k_{P12}^k, k_{P22}^k$	0,1	0,002622	0,002604	-0,000017
	1	0,017179	0,017430	0,000251
	10	0,177304	0,178971	0,001667

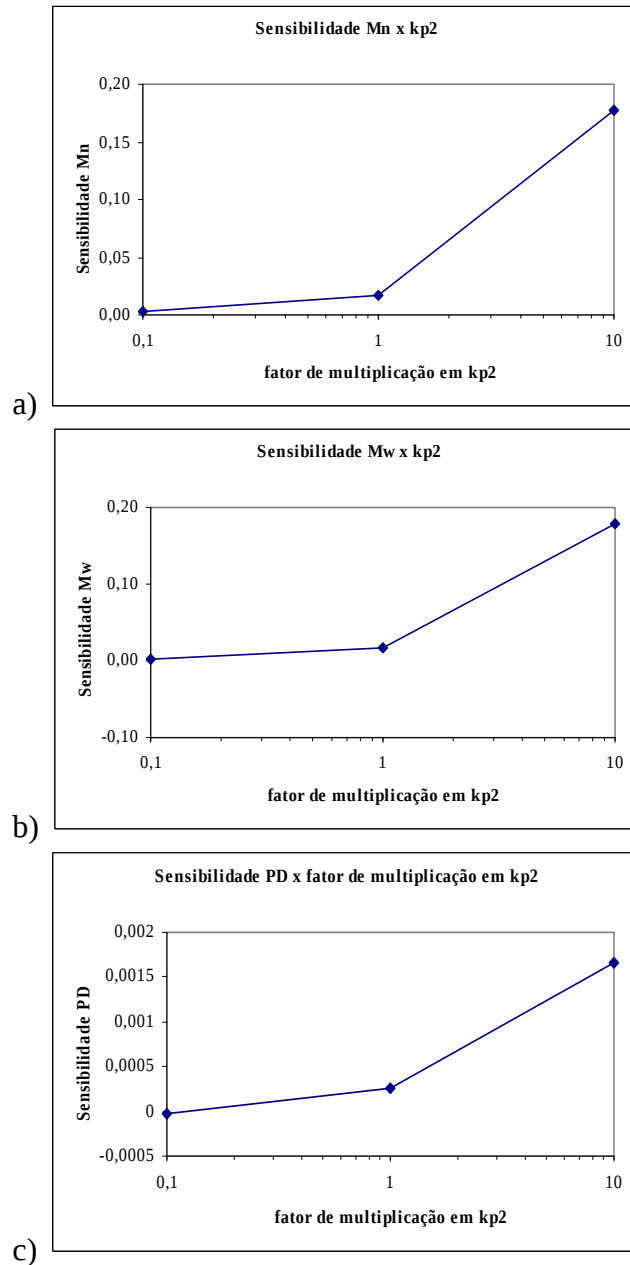
**Figura E.7:** Sensibilidade versus parâmetro perturbado.

Tabela E.8: Matriz de sensibilidade para constante de terminação por hidrogênio.

Parâmetro	Fator	Sensibilidade Mn	Sensibilidade Mw	Sensibilidade PD
k_{CH1}^k, k_{CH2}^k	0,1	-1,005625	-1,004093	0,001532
	1	-1,001235	-1,002494	-0,001260
	10	-0,971574	-0,985518	-0,013946

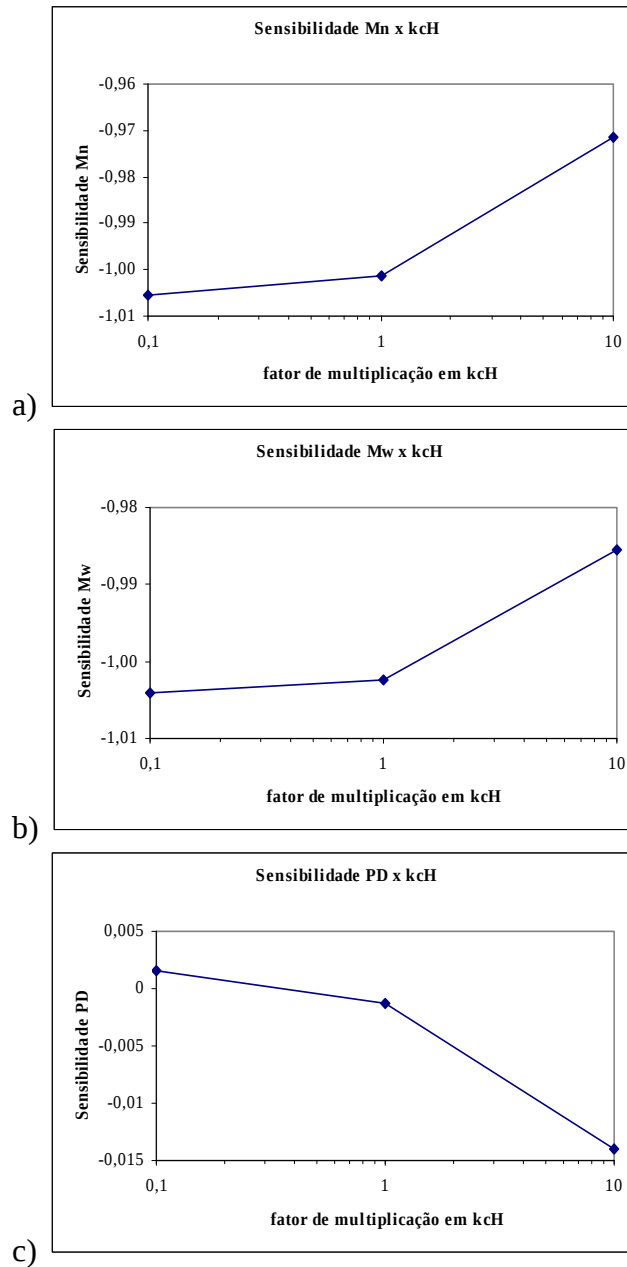
**Figura E.8:** Sensibilidade versus parâmetro perturbado.

Tabela E.9: Matriz de sensibilidade para constante de desativação por hidrogênio.

Parâmetro	Fator	Sensibilidade Mn	Sensibilidade Mw	Sensibilidade PD
k_{dH}^k	0,1	-0,000451	-0,000277	0,000174
	1	-0,004348	-0,004160	0,000189
	10	0,003263	0,003073	-0,000190

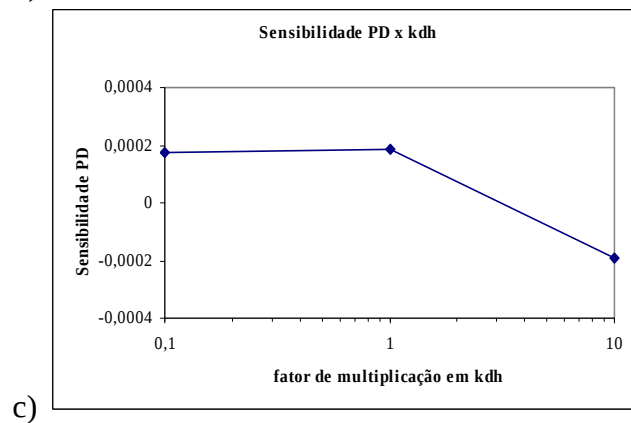
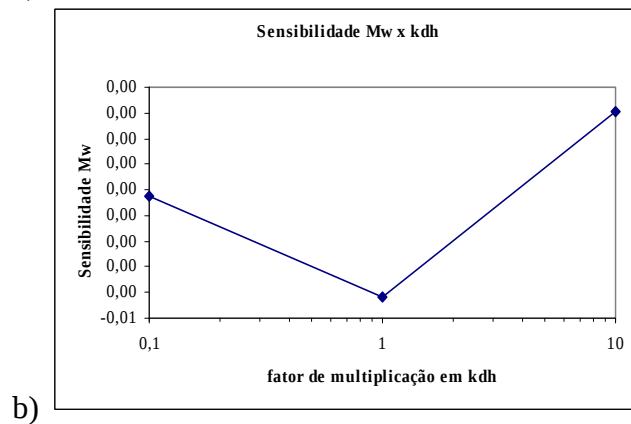
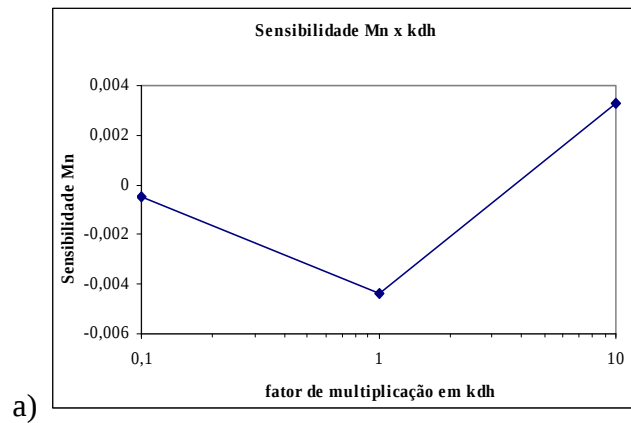
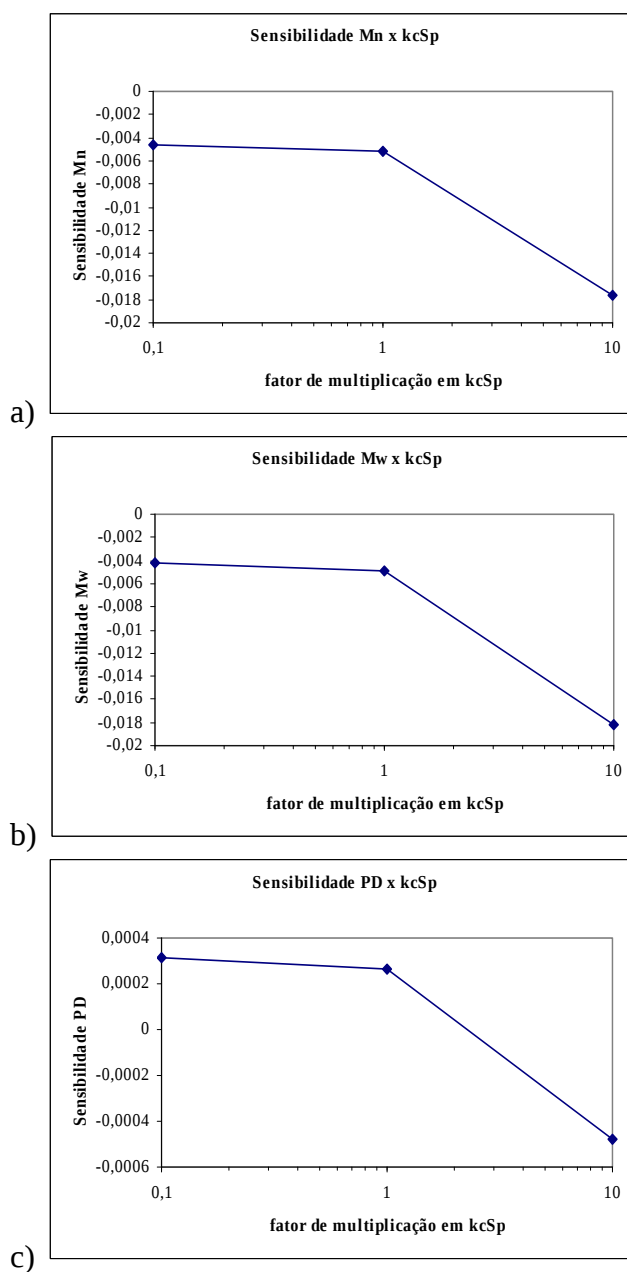
**Figura E.9:** Sensibilidade versus parâmetro perturbado.

Tabela E.10: Matriz de sensibilidade para constante de terminação espontânea.

Parâmetro	Fator	Sensibilidade Mn	Sensibilidade Mw	Sensibilidade PD
k_{cSp}^k	0,1	-0,004582	-0,004265	0,000318
	1	-0,005178	-0,004914	0,000264
	10	-0,017679	-0,018158	-0,000479

**Figura E.10:** Sensibilidade versus parâmetro perturbado.

Apêndice F – Modelo do reator fase líquida

Neste apêndice será apresentado o modelo do reator fase líquida, implementado no software gPROMS®.

PARAMETER

relativos ao sistema (reator e banho)

Aa AS REAL #área de transferência do ambiente para a camisa (m^2)
Aca AS REAL #área de transferência da camisa para o ambiente (m^2)
Acr AS REAL #área de transferência da camisa para reator (m^2)
Ar AS REAL #área de transferência do reator para camisa (m^2)
b AS REAL #cst da correlação para Nu do lado do reator para reatores encamisados
cp_e AS REAL #capacidade calorífica do reator-equipamento (aço) (KJ/kg K)
cp_h2 AS REAL #capacidade calorífica do hidrogênio no reator (KJ/Kg K)
cp_mon AS ARRAY(2) OF REAL #capacidade calorífica dos monômeros (eteno, buteno)
cp_pol AS REAL #capacidade calorífica do polímero (PELBD)
Dc AS REAL #diâmetro da camisa, Dtotal - Dr (m)
Dr AS REAL #diâmetro interno do reator (m)
F0 AS REAL #vazão de circulação de água na camisa, dada pelo manual (m^3/s)
g AS REAL #gravidade (m/s^2)
Hc AS REAL #altura externa do reator (m)
L AS REAL #diâmetro do impelidor do agitador (m)
m AS REAL #cst da correlação para Nu do lado do reator para reatores encamisados
m_e AS REAL #massa do reator-equipamento (kg)
taut AS REAL #cst de tempo da aproximação de 1º ordem da dinâmica de transfer. reator-poço (s)
Vb AS REAL #volume de água do banho
Vc AS REAL #volume da camisa (m^3)
vel AS REAL #velocidade do fluxo de água na camisa (m/s)
Vtotal AS REAL #volume total do reator fase L + G (m^3)
zero AS real
#relativos ao meio reacional
m_r AS REAL #massa do meio reacional (kg)
ns AS INTEGER #nº de sítios considerados (2)
nm AS INTEGER #nº de monômeros considerados (2)
#relativos a propriedades
comp AS INTEGER #número de componentes do sistema (4-eteno, buteno, hidrogênio, propano)
H AS ARRAY(4) OF REAL #parâmetro da equação do K do H2
Kc AS ARRAY(2) OF REAL # coeficiente de transf de massa do mon G p/ L
MM AS ARRAY(comp) OF REAL #massa molar (g/gmol)
Pcrit AS ARRAY(comp) OF REAL #pressão crítica (KPa)
pi1 AS REAL #parâmetro de ajuste correlação condutiv térmica dada por Latini et al
pi2 AS REAL #parâmetro de ajuste correlação condutiv térmica dada por Latini et al
pi3 AS REAL #parâmetro de ajuste correlação conditiv térmica dada por Latini et al
pi4 AS REAL #parâmetro de ajuste correlação condutiv térmica dada por Latini et al
Tcrit AS ARRAY(comp) OF REAL #temperatura crítica (K)
Tebul AS REAL #temperatura de ebulição a P 1atm do propano (K)
Vcrit AS ARRAY(comp) OF REAL #volume crítico (m^3)
wi AS ARRAY(comp) OF REAL #fator acêntrico
ZRa AS ARRAY(comp) OF REAL #fator de compressibilidade
#relativos a condição do experimento
Pref AS REAL #Pressão de referência
#demais parâmetros
Fmbias AS REAL #bias do fluxo de monômero (g/s)
Kcp AS REAL #parâmetro proporcional do controlador de pressão
Kct AS REAL #parâmetro proporcional do controlador de temp banho

Ptrsp AS REAL #set-point da pressão de trabalho do reator (kPa)
 R AS REAL #cst gases ideal
 taudp AS REAL #parâmetro derivativo do controlador de pressão
 taudt AS REAL #parâmetro derivativo do controlador de temp banho
 tauip AS REAL #parâmetro integral do controlador de pressão
 tauit AS REAL #parâmetro integral do controlador de temp banho
 Tbbias AS REAL #bias da temp. do banho (°C)
 Ttsp AS REAL #set-point da temperatura do reator (°C)

VARIABLE

#relativas a parte térmica do sistema (banho e reator)

delt AS Qualquer
 dHr AS Calor_reacao #calor de reação médio da polimerização (kJ/gmol)
 dHsH AS Calor_reacao #calor de dissolução do hidrogênio (kJ/gmol)
 dHsM AS ARRAY(comp-2) OF Calor_reacao #calor de dissolução dos monômeros (kJ/gmol)
 hcm AS Coef_convect1 #coeficiente convectivo médio da camisa (kJ/(°C*s*m^2))
 hcr AS Coef_convect3 #coeficiente convectivo camisa-parede do reator (kJ/(°C*s*m^2))
 hr AS Coef_convect3 #coeficiente convectivo do reator (kJ/(°C*s*m^2))
 pc AS N_adimens7 #parâmetro da correlação para hc
 pc1 AS N_adimens7 #parâmetro da correlação para hc
 pr AS N_adimens8 #parâmetro da correlação para hr
 pr1 AS N_adimens8 #parâmetro da correlação para hr
 Tar AS Temperatura #temperatura do ar ambiente (°C)
 Tb AS Temperatura #temperatura do banho (°C)
 Tb1 AS Temperatura #temperatura do banho (°C)
 Tc AS Temperatura #temperatura da camisa (°C)
 Tcm AS Temperatura2 #temperatura da camisa média entrada e saída (K)
 Tmcrit AS ARRAY(comp) OF Temperatura3
 Tp AS Temperatura #temperatura da parede do reator (°C)
 TpK AS Temperatura2 #temperatura da parede do reator (K)
 Tr AS Temperatura #temperatura do reator (°C)
 TrK AS Temperatura2 #temperatura do reator (K)
 Tt AS Temperatura #temperatura do poço (°C)
 Tt1 AS Temperatura #temperatura do poço (°C)
 UAar AS Coef_global #coeficiente global camisa-ar ambiente

#relativas a propriedades

A AS Coef_conduc #parâmetro da condutiv térmica no reator dada Latini et al (kJ/(°C*s*m))
 cp_agua AS Capac_calor #capacidade calorífica da água na camisa (KJ/Kg K)
 cp_pr AS Capac_calor #capacidade calorífica do propano no reator (KJ/Kg K)
 k_agua AS Coef_conduc #condutividade térmica da água na camisa (kJ/(°C*s*m))
 k_pr AS Coef_conduc #condutividade térmica do propano no reator (kJ/(°C*s*m))
 mi_agua AS Viscosidade #viscosidade dinâmica da água na camisa (kg/m s)
 mi_agua_Tp AS Viscosidade #viscosidade dinâmica na camisa a temp da parede do reator (kg/m s)
 mi_pr AS Viscosidade #viscosidade dinâmica do propano no reator (kg/m s)
 mi_pr_Tp AS Viscosidade #viscosidade dinâmica no reator a temp da sua parede (kg/m s)
 Pr_agua AS N_adimens3 #n° Prandtl na camisa
 Rec AS N_adimens6 #n° Reynolds na camisa
 Rer AS N_adimens2 #n° Reynolds no reator
 rho_agua AS Mas_especif #massa específica da água na camisa (kg/m^3)
 rho_pr AS Mas_especif #massa específica do propano no reator (kg/m^3)
 Tred AS N_adimens4 #temperatura reduzida do propano à Tr

#relativas a parte mássica do sistema

bet AS Qualquer #constante de equilíbrio da reação de ativação
 DPn1 AS N_mois #grau de polimerização médio em número
 DPn2 AS N_mois #grau de polimerização médio em número
 DPw1 AS N_mois #grau de polimerização médio em massa
 DPw2 AS N_mois #grau de polimerização médio em massa
 DS AS ARRAY(2) OF N_mois #n° mois de sítios (gmol)
 Eain AS ARRAY(nm,ns) OF Energia_reacao #(kJ/gmol)

Eap1	AS ARRAY(nm,ns) OF Energia_reacao #(kJ/gmol)
Eap2	AS ARRAY(nm,ns) OF Energia_reacao #(kJ/gmol)
EatH	AS ARRAY(nm,ns) OF Energia_reacao #(kJ/gmol)
EadH	AS ARRAY(ns) OF Energia_reacao #(kJ/gmol)
EatSp	AS ARRAY(nm,ns) OF Energia_reacao #(kJ/gmol)
fa	AS Frac
Fm	AS Taxa_mas #taxa de alimentação do monômero (g/s) (eteno)
frac	AS Frac #fração molar vaporizada da mistura
Ht	AS N_mois #n° mois H2 total (L+V) (gmol)
kin	AS ARRAY(nm,ns) OF Cst_reacao # constante de iniciação
kp1	AS ARRAY(nm,ns) OF Cst_reacao # constante de propagação (penultimo monômero é o 1)
kp2	AS ARRAY(nm,ns) OF Cst_reacao # constante de propagação (penultimo monômero é o 2)
ktH	AS ARRAY(nm,ns) OF Cst_reacao # constante de terminação por hidrogênio
kdH	AS ARRAY(ns) OF Cst_reacao # constante de desativação por hidrogênio
ktSp	AS ARRAY(nm,ns) OF Cst_reacao # constante de terminação espontânea
Ki	AS ARRAY(comp) OF Partic #constante K de equilíbri fases L e G
m_pol	AS Qualquer
Mn	AS Massa_molar #massa molar numeral do polímero (g/gmol)
Mon	AS ARRAY(2) OF N_mois #n° mois dos monômeros (gmol)
MoneqL	AS ARRAY(2) OF N_mois #mois dos monômeros no eq termod para fase líquida
MonG	AS ARRAY(2) OF N_mois # mois dos monômeros na fase G
MonL	AS ARRAY(2) OF N_mois # mois dos monômeros na fase L
mu0	AS ARRAY(nm,ns) OF N_mois # momento do polímero vivo ordem zero
nu0	AS ARRAY(nm,ns) OF N_mois # momento do polímero morto ordem zero
la0	AS ARRAY(nm,ns) OF N_mois # momento do polímero bulk ordem zero
la0t	AS N_mois # momento do polímero bulk ordem zero
mu10	AS ARRAY(nm,ns) OF N_mois # momento do polímero vivo ordem um
mu01	AS ARRAY(nm,ns) OF N_mois # momento do polímero vivo ordem um
nu10	AS ARRAY(nm,ns) OF N_mois # momento do polímero morto ordem um
nu01	AS ARRAY(nm,ns) OF N_mois # momento do polímero morto ordem um
la10	AS ARRAY(nm,ns) OF N_mois # momento do polímero bulk ordem um
la01	AS ARRAY(nm,ns) OF N_mois # momento do polímero bulk ordem um
la1t	AS N_mois # momento do polímero bulk ordem um
mu20	AS ARRAY(nm,ns) OF N_mois # momento do polímero vivo ordem dois
mu11	AS ARRAY(nm,ns) OF N_mois # momento do polímero vivo ordem dois
mu02	AS ARRAY(nm,ns) OF N_mois # momento do polímero vivo ordem dois
la20	AS ARRAY(nm,ns) OF N_mois # momento do polímero bulk ordem dois
la02	AS ARRAY(nm,ns) OF N_mois # momento do polímero bulk ordem dois
la11	AS ARRAY(nm,ns) OF N_mois # momento do polímero bulk ordem dois
la2t	AS N_mois # momento do polímero bulk ordem dois
Mw	AS Massa_molar #massa molar peso do polímero (g/gmol)
ni	AS N_mois #número de móis totais do sistema na fase L + G (gmol)
PD	AS N_adimens5 #polidispersão (adimensional)
Rp	AS ARRAY(comp-2) OF Taxa_mas #taxa específica de consumo total dos monômeros (g/s)
Rpol	AS Taxa_mas #taxa específica da reação de iniciação+propagação para o consumo de monômero
S	AS ARRAY(ns) OF N_mois #n° mois de sítios (gmol)
sigm	AS Qualquer
St	AS N_mois #n° mois totais de sítios (gmol)
Stz	AS N_mois #n° mois iniciais de sítios ativos (gmol)
Teal	AS N_mois #n° mois de Teal na ativação (gmol)
Ti	AS ARRAY(comp+1) OF N_mois #número de móis totais do componente na fase L + G (gmol)(+ o inerte)
xi	AS ARRAY(comp) OF Frac #fração molar componentes fase líquida
yin	AS ARRAY(nm,ns) OF Cst_reacao #cst pré-exponencial (1/s ou m ³ /(gmol*s))
yp1	AS ARRAY(nm,ns) OF Cst_reacao #cst pré-exponencial (1/s ou m ³ /(gmol*s))
yp2	AS ARRAY(nm,ns) OF Cst_reacao #cst pré-exponencial (1/s ou m ³ /(gmol*s))
ytH	AS ARRAY(nm,ns) OF Cst_reacao #cst pré-exponencial (1/s ou m ³ /(gmol*s))
ydH	AS ARRAY(ns) OF Cst_reacao #cst pré-exponencial (1/s ou m ³ /(gmol*s))
ytSp	AS ARRAY(nm,ns) OF Cst_reacao #cst pré-exponencial (1/s ou m ³ /(gmol*s))
yi	AS ARRAY(comp) OF Frac #fração molar componentes fase gasosa

Zg AS Fator_compres #fator de compressibilidade por PR fase G
 zi AS ARRAY(comp) OF Frac #fração molar totais do componente na fase L + G
 #relativas a condição experimental
 AFm AS Acao_Taxa_mas
 awp AS Binario
 awt AS Binario
 erp AS Erro
 ert AS Erro
 iep AS Intg_erro
 iet AS Intg_erro
 N AS Rotacao #rotação do agitador ($\text{rps}=\text{s}^{-1}$)
 Ptr AS Pressao #pressão total do reator ao longo da polimerização (kPa)
 PtrA AS Pressao #pressão total absoluta do reator ao longo da polimerização (kPa)
 Q,AQ AS Qualquer
 refri AS Erro #força motriz de temperatura entre a camisa e o meio reacional ($^{\circ}\text{C}$)
 Vg AS Vol #volume da fase gasosa (m^3)
 Vl AS Vol #volume fase líquida (m^3)
 Vmolg,Vmoll AS Vol_molar #volume molar fase G e L (m^3/gmol)
 fH,fSp AS N_adimens5

EQUATION

$\text{yTH}(1,1) = 1.8039\text{E}+03*\text{fH};$
 $\text{yin}(2,1):= 1.51\text{E}+03*\text{fkp}2;$

EQUAÇÕES DO BALANÇO DE ENERGIA

balanço no poço do termopar
 $\text{\$Tt1} = (\text{Tr}-\text{Tt1})/\text{taut}; \text{\#}^{\circ}\text{C/s}$
 $\text{Tt} = (\text{Tt1} + 0.427)/1.004; \text{\# calibração do termopar}$
 # energia de refrigeração (refri)
 $\text{refri} = \text{Tt}-\text{Tb};$
 # balanço no reator
 $\text{\$Tr} = (\text{hr}*\text{Ar}*(\text{Tp}-\text{Tr})+(\text{Rpol}*(-\text{dHr})/(\text{MM}(1)+\text{MM}(2)))+(\text{Rp}(1)*(-\text{dHsM}(1))/\text{MM}(1))+(\text{Rp}(2)*(-\text{dHsM}(2))/\text{MM}(2)))/$
 $(\text{m_pol}*\text{cp_pol}+(\text{xi}(1)*\text{MM}(1)+\text{xi}(2)*\text{MM}(2)+\text{xi}(3)*\text{MM}(3)+\text{xi}(4)*\text{MM}(4))*(1-\text{frac})*1\text{E}-3*$
 $(\text{xi}(1)*\text{cp_mon}(1)+\text{xi}(2)*\text{cp_mon}(2)+\text{xi}(3)*\text{cp_h2}+\text{xi}(4)*\text{cp_pr})); \text{\#}^{\circ}\text{C/s}$
 $\text{TrK} = \text{Tr}+273.15;$
 # balanço na temperatura da parede
 $\text{\$Tp} = (\text{hcr}*\text{Acr}*(\text{Tc}-\text{Tp})-\text{hr}*\text{Ar}*(\text{Tp}-\text{Tr})) / (\text{m_e}*\text{cp_e}); \text{\#}^{\circ}\text{C/s}$
 $\text{TpK} = \text{Tp}+273.15;$
 # balanço na camisa
 $\text{\$Tc} = (\text{F0}*\text{rho_agua}*\text{cp_agua}*(\text{Tb1}-\text{Tc})+\text{UAar}*(\text{Tar}-\text{Tc})-\text{hcr}*\text{Acr}*(\text{Tc}-\text{Tp})) / (\text{Vc}*\text{rho_agua}*\text{cp_agua}); \text{\#}^{\circ}\text{C/s}$
 # temperatura do banho
 $\text{Tb1} = \text{Tb}-0.10; \text{\# correção termopar}$
 # coeficientes convectivos
 # coef. conv. no reator
 $\text{hr} = \text{k_pr}/\text{Dr}*\text{pr}*\text{Rer}^{\wedge}\text{pr1}*(\text{cp_pr}*\text{mi_pr}/\text{k_pr})^{\wedge}(1/3)*(\text{mi_pr}/\text{mi_pr_Tp})^{\wedge}\text{m}*\text{delt}/(\text{delt}+\text{m_pol}^{\wedge}2); \text{\#KJ/}^{\circ}\text{C s m}^{\wedge}2$
 # coef. conv. na camisa
 $\text{hcm} = \text{k_agua}/\text{Dc}*\text{pc}*\text{Rec}^{\wedge}\text{pc1}*\text{Pr_agua}^{\wedge}(1/3); \text{\#KJ/}^{\circ}\text{C s m}^{\wedge}2$
 # coef. conv. na parede entre a camisa e o reator
 $\text{hcr} = (\text{mi_agua}/\text{mi_agua_Tp})^{\wedge}0.14*\text{hcm}; \text{\#KJ/}^{\circ}\text{C s m}^{\wedge}2$
 # n° adimensionais
 $\text{Pr_agua} = \text{cp_agua}*\text{mi_agua}/\text{k_agua};$
 $\text{Rec} = \text{rho_agua}*\text{vel}*\text{Dc}/\text{mi_agua};$
 $\text{Rer} = \text{L}^{\wedge}2*\text{N}*\text{rho_pr}/\text{mi_pr};$
 # condutividades térmicas
 $\text{k_agua} = ((-0.0073*\text{Tcm}^{\wedge}2+5.8508*\text{Tcm}-481.8090)*10^{\wedge}(-3))/10^{\wedge}3; \text{\#KJ/s m K}$
 $\text{k_pr} = \text{A}*(1-\text{Tred})^{\wedge}0.38/\text{Tred}^{\wedge}(1/6); \text{\#KJ/s m K}$
 # demais variáveis para o cálculo da condutividade térmica

```

Tcm = (Tb1+273+Tc+273)/2; # K
Tred = TrK/Tcrit(4); # K
A = ((pi1*Tebul^pi2)/(MM(4)^pi3*Tcrit(4)^pi4))/10^3; #KJ/s m K
# capacidades caloríficas
cp_pr = ((6.2983E1^2)/(1-Tred)+1.1363E5-2*6.2983E1*6.3321E2*(1-Tred)-
6.2983E1*(-8.7346E2)*(1-Tred)^2-(6.3321E2)^2/3*(1-Tred)^3+
(6.3321E2*8.7346E2/2)*(1-Tred)^4+8.7346E2^2/5*(1-Tred)^5)/(1E3*MM(4)); #KJ/kg K
cp_agua = 1.3465E-5*Tcm^2-0.0085*Tcm+5.5294; #KJ/Kg K
# viscosidades dinâmicas
mi_agua = (0.1804*Tcm^2-128.7997*Tcm+2.3316E4)*10^(-6); #Kg/m s
mi_agua_Tp = (0.1804*TpK^2-128.7997*TpK+2.3316E4)*10^(-6); #Kg/m s
mi_pr = exp(-7.764+2.219E2/TrK+2.381E-2*TrK-4.665e-5*(TrK^2))*10^(-3); #Kg/m s
mi_pr_Tp = exp(-7.764+2.219E2/TrK+2.381E-2*TrK-4.665e-5*(TrK^2))*10^(-3); #Kg/m s
# massas específicas
rho_agua = -0.0035*Tcm^2+1.8071*Tcm+766.3715; #Kg/m^3
rho_pr = MM(4)*1.3757/(0.27453^(1+(1-TrK/369.83)^0.29359)); #Kg/m^3

# EQUAÇÕES DOS CALORES DE DISSOLUÇÃO - segundo artigo I.L.Leites (1997) e Reid (1987)

# calor de dissolução do hidrogênio
dHsH = -R*(TrK+0.95*(-3*237.1+6*237.1^0.5*59.7^0.5));
# calor de dissolução do monômero (eteno)
dHsM(1) = -R*(TrK+0.95*(-3*237.1+6*237.1^0.5*224.7^0.5));
# calor de dissolução do monômero (buteno) NÃO É CONSIDERADO, POIS ESTÁ NA FORMA LÍQUIDA
dHsM(2) = 0;

# EQUAÇÕES DO BALANÇO DE MASSA:

# quantidades presentes no sistema total (é função do tempo):
# monômeros:
Ti(1)= Mon(1); #gmol de eteno - função do tempo
Ti(2)= Mon(2); #gmol de buteno - não é função do tempo
# H2:
Ti(3)= Ht; #gmol de H2 - função do tempo
# solvente
Ti(4)= m_r/MM(4)*1E3; #gmol de propano - não é função do tempo
# N2 inerte
Ti(5)= 0*0.1046;
ni= SIGMA(Ti); #número de moles totais do sistema fase L + G
# Volume molar da fase líquida
#fazendo com interação dos 4 componentes
FOR i := 1 to comp do
  Tmcrit(i)=SIGMA((8*xi(i)*Vcrit(i)*xi*Vcrit*ABS(Vcrit(i)*Vcrit)^(1/2)*ABS(Tcrit(i)*Tcrit)^(1/2)/
  (ABS(SIGMA(xi*Vcrit))^2*(ABS(Vcrit(i))^(1/3)+ABS(Vcrit)^(1/3))^3));
END
Vmoll = R*SIGMA(xi*Tcrit/Pcrit)*(ABS(SIGMA(xi*ZRa))^(1+ABS(1-TrK/SIGMA(Tmcrit))^(2/7)));
# cálculo do volume das fases L e G
Vtotal= Vg+Vl;
Vl= Vmoll*(1-frac)*ni;
# cálculo das frações molares total do sistema
zi(1)=Ti(1)/ni; #eteno
zi(2)=Ti(2)/ni; #buteno
zi(3)=Ti(3)/ni; #H2
zi(4)=Ti(4)/ni; #propano
# cálculo da transf massa G-L para o atraso a difusão do monômero do gás no líquido
MoneqL(1)= xi(1)*(1-frac)*ni; # eteno no equil termod na fase líquida
$MonL(1)= Kc(1)*(MoneqL(1)-MonL(1)) - Rp(1)/MM(1); # eteno na fase líquida
$MonG(1)= Kc(1)*(MonL(1)-MoneqL(1)) + Fm/MM(1); # eteno na fase gás
Mon(1) = MonL(1) + MonG(1); # eteno total
MoneqL(2)= xi(2)*(1-frac)*ni; # buteno no equil termod na fase líquida

```

```

$MonL(2)= Kc(2)*(MoneqL(2)-MonL(2)) - Rp(2)/MM(2); # buteno na fase líquida
$MonG(2)= Kc(2)*(MonL(2)-MoneqL(2)); # buteno na fase gás
Mon(2) = MonL(2) + MonG(2);      # buteno total
# taxas de reação
Rp(1)=((MonL(1)/Vl)*(kin(1,1)*S(1)+kin(1,2)*S(2)+kp1(1,1)*mu0(1,1)+kp2(1,1)*mu0(2,1)+kp1(1,2)*mu0(1,2)
)+kp2(1,2)*mu0(2,2))*MM(1);
Rp(2)=((MonL(2)/Vl)*(kin(2,1)*S(1)+kin(2,2)*S(2)+kp1(2,1)*mu0(1,1)+kp2(2,1)*mu0(2,1)+kp1(2,2)*mu0(1,2)
)+kp2(2,2)*mu0(2,2))*MM(2);
Rpol= Rp(1)+Rp(2);
# massa de polímero gerado
$m_pol= Rpol*1E-3; #m_pol em kg e Rpol em g/s
# H2 total (contido na fase L+V)
$Ht=-(xi(3)*(1-frac)*ni/Vl)*(kdH(1)*S(1)+kdH(2)*S(2)+ktH(1,1)*mu0(1,1)+
ktH(1,2)*mu0(1,2)+ktH(2,1)*mu0(2,1)+ktH(2,2)*mu0(2,2));
# sítios tipo 1 e 2
$S(1)=(xi(3)*(1-frac)*ni/Vl)*(ktH(1,1)*mu0(1,1)+ktH(2,1)*mu0(2,1))-((S(1)/Vl)*(kdH(1)*xi(3)*(1-
frac)*ni+kin(1,1)*MonL(1)+kin(2,1)*MonL(2)))-ktSp(1,1)*S(1);
$S(2)=(xi(3)*(1-frac)*ni/Vl)*(ktH(1,2)*mu0(1,2)+ktH(2,2)*mu0(2,2))-((S(2)/Vl)*(kdH(2)*xi(3)*(1-
frac)*ni+kin(1,2)*MonL(1)+kin(2,2)*MonL(2)))-ktSp(2,2)*S(2);
St= S(1)+S(2);
DS(1)= S(1)-fa*Stz*bet/(Teal+bet);
DS(2)= S(2)-fa*Stz*Teal/(Teal+bet);
# Momento de ordem zero
# Vivo - mu0(monômero terminado, sítio)
$mu0(1,1)= kin(1,1)*MonL(1)*S(1)/Vl + kp2(1,1)*MonL(1)*mu0(2,1)/Vl - kp1(2,1)*MonL(2)*mu0(1,1)/Vl -
ktH(1,1)*xi(3)*(1-frac)*ni*mu0(1,1)/Vl - ktSp(1,1)*mu0(1,1);
$mu0(1,2)= kin(1,2)*MonL(1)*S(2)/Vl + kp2(1,2)*MonL(1)*mu0(2,2)/Vl - kp1(2,2)*MonL(2)*mu0(1,2)/Vl -
ktH(1,2)*xi(3)*(1-frac)*ni*mu0(1,2)/Vl - ktSp(1,2)*mu0(1,2);
$mu0(2,1)= kin(2,1)*MonL(2)*S(1)/Vl + kp1(2,1)*MonL(2)*mu0(1,1)/Vl - kp2(1,1)*MonL(1)*mu0(2,1)/Vl -
ktH(2,1)*xi(3)*(1-frac)*ni*mu0(2,1)/Vl - ktSp(2,1)*mu0(2,1);
$mu0(2,2)= kin(2,2)*MonL(2)*S(2)/Vl + kp1(2,2)*MonL(2)*mu0(1,2)/Vl - kp2(1,2)*MonL(1)*mu0(2,2)/Vl -
ktH(2,2)*xi(3)*(1-frac)*ni*mu0(2,2)/Vl - ktSp(2,2)*mu0(2,2);
# Morto - nu0(monômero terminado, sítio)
$nu0(1,1)= ktH(1,1)*xi(3)*(1-frac)*ni*mu0(1,1)/Vl+ktSp(1,1)*mu0(1,1);
$nu0(1,2)= ktH(1,2)*xi(3)*(1-frac)*ni*mu0(1,2)/Vl+ktSp(1,2)*mu0(1,2);
$nu0(2,1)= ktH(2,1)*xi(3)*(1-frac)*ni*mu0(2,1)/Vl+ktSp(2,1)*mu0(2,1);
$nu0(2,2)= ktH(2,2)*xi(3)*(1-frac)*ni*mu0(2,2)/Vl+ktSp(2,2)*mu0(2,2);
# Bulk - la0(monômero terminado, sítio)
$la0(1,1)= kin(1,1)*MonL(1)*S(1)/Vl;
$la0(1,2)= kin(1,2)*MonL(1)*S(2)/Vl;
$la0(2,1)= kin(2,1)*MonL(2)*S(1)/Vl;
$la0(2,2)= kin(2,2)*MonL(2)*S(2)/Vl;
# Momento de ordem um
# 10 - l=1 [1 0]
# 01 - l=2 [0 1]
# Vivo - mu10(mon. terminado, sítio) ou mu01(mon. term, sítio)
$mu10(1,1)= kin(1,1)*MonL(1)*S(1)/Vl + kp1(1,1)*MonL(1)*mu0(1,1)/Vl +
kp2(1,1)*MonL(1)*mu10(2,1)/Vl + kp2(1,1)*MonL(1)*mu0(2,1)/Vl - kp1(2,1)*MonL(2)*mu10(1,1)/Vl -
ktH(1,1)*xi(3)*(1-frac)*ni*mu10(1,1)/Vl - ktSp(1,1)*mu10(1,1);
$mu10(1,2)= kin(1,2)*MonL(1)*S(2)/Vl + kp1(1,2)*MonL(1)*mu0(1,2)/Vl +
kp2(1,2)*MonL(1)*mu10(2,2)/Vl + kp2(1,2)*MonL(1)*mu0(2,2)/Vl - kp1(2,2)*MonL(2)*mu10(1,2)/Vl -
ktH(1,2)*xi(3)*(1-frac)*ni*mu10(1,2)/Vl - ktSp(1,2)*mu10(1,2);
$mu01(1,1)= kp2(1,1)*MonL(1)*mu01(2,1)/Vl - kp1(2,1)*MonL(2)*mu01(1,1)/Vl - ktH(1,1)*xi(3)*(1-
frac)*ni*mu01(1,1)/Vl - ktSp(1,1)*mu01(1,1);
$mu01(1,2)= kp2(1,2)*MonL(1)*mu01(2,2)/Vl - kp1(2,2)*MonL(2)*mu01(1,2)/Vl - ktH(1,2)*xi(3)*(1-
frac)*ni*mu01(1,2)/Vl - ktSp(1,2)*mu01(1,2);
$mu10(2,1)= kp1(2,1)*MonL(2)*mu10(1,1)/Vl - kp2(1,1)*MonL(1)*mu10(2,1)/Vl - ktH(2,1)*xi(3)*(1-
frac)*ni*mu10(2,1)/Vl - ktSp(2,1)*mu10(2,1);
$mu10(2,2)= kp1(2,2)*MonL(2)*mu10(1,2)/Vl - kp2(1,2)*MonL(1)*mu10(2,2)/Vl - ktH(2,2)*xi(3)*(1-
frac)*ni*mu10(2,2)/Vl - ktSp(2,2)*mu10(2,2);

```

```

$mu01(2,1)= kin(2,1)*MonL(2)*S(1)/Vl + kp1(2,1)*MonL(2)*mu01(1,1)/Vl +
kp1(2,1)*MonL(2)*mu0(1,1)/Vl + kp2(2,1)*MonL(2)*mu0(2,1)/Vl - kp2(1,1)*MonL(1)*mu01(2,1)/Vl -
ktH(2,1)*xi(3)*(1-frac)*ni*mu01(2,1)/Vl - ktSp(2,1)*mu01(2,1);
$mu01(2,2)= kin(2,2)*MonL(2)*S(2)/Vl + kp1(2,2)*MonL(2)*mu01(1,2)/Vl +
kp1(2,2)*MonL(2)*mu0(1,2)/Vl + kp2(2,2)*MonL(2)*mu0(2,2)/Vl - kp2(1,2)*MonL(1)*mu01(2,2)/Vl -
ktH(2,2)*xi(3)*(1-frac)*ni*mu01(2,2)/Vl - ktSp(2,2)*mu01(2,2);
# Morto - nu10(mon. terminado, sítio) ou nu01(mon. term, sítio)
$nu10(1,1)= ktH(1,1)*xi(3)*(1-frac)*ni*mu10(1,1)/Vl + ktSp(1,1)*mu10(1,1);
$nu10(1,2)= ktH(1,2)*xi(3)*(1-frac)*ni*mu10(1,2)/Vl + ktSp(1,2)*mu10(1,2);
$nu01(1,1)= ktH(1,1)*xi(3)*(1-frac)*ni*mu01(1,1)/Vl + ktSp(1,1)*mu01(1,1);
$nu01(1,2)= ktH(1,2)*xi(3)*(1-frac)*ni*mu01(1,2)/Vl + ktSp(1,2)*mu01(1,2);
$nu10(2,1)= ktH(2,1)*xi(3)*(1-frac)*ni*mu10(2,1)/Vl + ktSp(2,1)*mu10(2,1);
$nu10(2,2)= ktH(2,2)*xi(3)*(1-frac)*ni*mu10(2,2)/Vl + ktSp(2,2)*mu10(2,2);
$nu01(2,1)= ktH(2,1)*xi(3)*(1-frac)*ni*mu01(2,1)/Vl + ktSp(2,1)*mu01(2,1);
$nu01(2,2)= ktH(2,2)*xi(3)*(1-frac)*ni*mu01(2,2)/Vl + ktSp(2,2)*mu01(2,2);
# Bulk - la10(mon. terminado, sítio) ou la01(mon. term, sítio)
$la10(1,1)= kin(1,1)*MonL(1)*S(1)/Vl + kp1(1,1)*MonL(1)*mu0(1,1)/Vl + kp2(1,1)*MonL(1)*mu0(2,1)/Vl;
$la10(1,2)= kin(1,2)*MonL(1)*S(2)/Vl + kp1(1,2)*MonL(1)*mu0(1,2)/Vl + kp2(1,2)*MonL(1)*mu0(2,2)/Vl;
# $la01(1,1) esse termo não existe, pois i é diferente de l (i=1) (l=2)
# $la01(1,2) esse termo não existe, pois i é diferente de l (i=1) (l=2)
# $la10(2,1) esse termo não existe, pois i é diferente de l (i=2) (l=1)
# $la10(2,2) esse termo não existe, pois i é diferente de l (i=2) (l=1)
$la01(2,1)= kin(2,1)*MonL(2)*S(1)/Vl + kp1(2,1)*MonL(2)*mu0(1,1)/Vl + kp2(2,1)*MonL(2)*mu0(2,1)/Vl;
$la01(2,2)= kin(2,2)*MonL(2)*S(2)/Vl + kp1(2,2)*MonL(2)*mu0(1,2)/Vl + kp2(2,2)*MonL(2)*mu0(2,2)/Vl;
# Momento de ordem dois
# Vivo - mu20, mu11, mu02(monômero terminado, sítio) - precisa para fazer o bulk.
$mu20(1,1)= kin(1,1)*MonL(1)*S(1)/Vl + kp1(1,1)*MonL(1)*mu10(1,1)/Vl +
kp1(1,1)*MonL(1)*mu0(1,1)/Vl + kp2(1,1)*MonL(1)*mu20(2,1)/Vl + kp2(1,1)*MonL(1)*mu10(2,1)/Vl +
kp2(1,1)*MonL(1)*mu0(2,1)/Vl - kp1(2,1)*MonL(2)*mu20(1,1)/Vl - ktH(1,1)*xi(3)*(1-frac)*ni*mu20(1,1)/Vl -
ktSp(1,1)*mu20(1,1);
$mu20(1,2)= kin(1,2)*MonL(1)*S(2)/Vl + kp1(1,2)*MonL(1)*mu10(1,2)/Vl +
kp1(1,2)*MonL(1)*mu0(1,2)/Vl + kp2(1,2)*MonL(1)*mu20(2,2)/Vl + kp2(1,2)*MonL(1)*mu10(2,2)/Vl +
kp2(1,2)*MonL(1)*mu0(2,2)/Vl - kp1(2,2)*MonL(2)*mu20(1,2)/Vl - ktH(1,2)*xi(3)*(1-frac)*ni*mu20(1,2)/Vl -
ktSp(1,2)*mu20(1,2);
$mu11(1,1)= kp1(1,1)*MonL(1)*mu01(1,1)/Vl + kp2(1,1)*MonL(1)*mu11(2,1)/Vl +
kp2(1,1)*MonL(1)*mu01(2,1)/Vl - kp1(2,1)*MonL(2)*mu11(1,1)/Vl - ktH(1,1)*xi(3)*(1-frac)*ni*mu11(1,1)/Vl -
ktSp(1,1)*mu11(1,1);
$mu11(1,2)= kp1(1,2)*MonL(1)*mu01(1,2)/Vl + kp2(1,2)*MonL(1)*mu11(2,2)/Vl +
kp2(1,2)*MonL(1)*mu01(2,2)/Vl - kp1(2,2)*MonL(2)*mu11(1,2)/Vl - ktH(1,2)*xi(3)*(1-frac)*ni*mu11(1,2)/Vl -
ktSp(1,2)*mu11(1,2);
$mu02(1,1)= kp2(1,1)*MonL(1)*mu02(2,1)/Vl - kp1(2,1)*MonL(2)*mu02(1,1)/Vl - ktH(1,1)*xi(3)*(1-frac)*ni*mu02(1,1)/Vl -
ktSp(1,1)*mu02(1,1);
$mu02(1,2)= kp2(1,2)*MonL(1)*mu02(2,2)/Vl - kp1(2,2)*MonL(2)*mu02(1,2)/Vl - ktH(1,2)*xi(3)*(1-frac)*ni*mu02(1,2)/Vl -
ktSp(1,2)*mu02(1,2);
$mu20(2,1)= kp1(2,1)*MonL(2)*mu20(1,1)/Vl - kp2(1,1)*MonL(1)*mu20(2,1)/Vl - ktH(2,1)*xi(3)*(1-frac)*ni*mu20(2,1)/Vl -
ktSp(2,1)*mu20(2,1);
$mu20(2,2)= kp1(2,2)*MonL(2)*mu20(1,2)/Vl - kp2(1,2)*MonL(1)*mu20(2,2)/Vl - ktH(2,2)*xi(3)*(1-frac)*ni*mu20(2,2)/Vl -
ktSp(2,2)*mu20(2,2);
$mu11(2,1)= kp1(2,1)*MonL(2)*mu11(1,1)/Vl + kp1(2,1)*MonL(2)*mu01(1,1)/Vl +
kp2(2,1)*MonL(2)*mu01(2,1)/Vl - kp2(1,1)*MonL(1)*mu11(2,1)/Vl - ktH(2,1)*xi(3)*(1-frac)*ni*mu11(2,1)/Vl -
ktSp(2,1)*mu11(2,1);
$mu11(2,2)= kp1(2,2)*MonL(2)*mu11(1,2)/Vl + kp1(2,2)*MonL(2)*mu01(1,2)/Vl +
kp2(2,2)*MonL(2)*mu01(2,2)/Vl - kp2(1,2)*MonL(1)*mu11(2,2)/Vl - ktH(2,2)*xi(3)*(1-frac)*ni*mu11(2,2)/Vl -
ktSp(2,2)*mu11(2,2);
$mu02(2,1)= kin(2,1)*MonL(2)*S(1)/Vl + kp1(2,1)*MonL(2)*mu02(1,1)/Vl +
kp1(2,1)*MonL(2)*mu01(1,1)/Vl + kp1(2,1)*MonL(2)*mu0(1,1)/Vl + kp2(2,1)*MonL(2)*mu01(2,1)/Vl +
kp2(2,1)*MonL(2)*mu0(2,1)/Vl - kp2(1,1)*MonL(1)*mu02(2,1)/Vl - ktH(2,1)*xi(3)*(1-frac)*ni*mu02(2,1)/Vl -
ktSp(2,1)*mu02(2,1);
$mu02(2,2)= kin(2,2)*MonL(2)*S(2)/Vl + kp1(2,2)*MonL(2)*mu02(1,2)/Vl +
kp1(2,2)*MonL(2)*mu01(1,2)/Vl + kp1(2,2)*MonL(2)*mu0(1,2)/Vl + kp2(2,2)*MonL(2)*mu01(2,2)/Vl +
kp2(2,2)*MonL(2)*mu0(2,2)/Vl - kp2(1,2)*MonL(1)*mu02(2,2)/Vl - ktH(2,2)*xi(3)*(1-frac)*ni*mu02(2,2)/Vl -
ktSp(2,2)*mu02(2,2);

```

```

kp2(2,2)*MonL(2)*mu0(2,2)/Vl - kp2(1,2)*MonL(1)*mu02(2,2)/Vl - ktH(2,2)*xi(3)*(1-frac)*ni*mu02(2,2)/Vl
- ktSp(2,2)*mu02(2,2);
# Bulk - la20, la02, la11(monômero terminado, sítio)
$la20(1,1)= kin(1,1)*MonL(1)*S(1)/Vl + kp1(1,1)*MonL(1)*mu10(1,1)/Vl + kp1(1,1)*MonL(1)*mu0(1,1)/Vl
+ kp2(1,1)*MonL(1)*mu10(2,1)/Vl + kp2(1,1)*MonL(1)*mu0(2,1)/Vl;
$la20(1,2)= kin(1,2)*MonL(1)*S(2)/Vl + kp1(1,2)*MonL(1)*mu10(1,2)/Vl + kp1(1,2)*MonL(1)*mu0(1,2)/Vl
+ kp2(1,2)*MonL(1)*mu10(2,2)/Vl + kp2(1,2)*MonL(1)*mu0(2,2)/Vl;
$la11(1,1)= kp1(1,1)*MonL(1)*mu01(1,1)/Vl + kp2(1,1)*MonL(1)*mu01(2,1)/Vl;
$la11(1,2)= kp1(1,2)*MonL(1)*mu10(1,2)/Vl + kp2(1,2)*MonL(1)*mu01(2,2)/Vl;
# $la02(1,1) esse termo não existe, pois i é diferente de l e de p (i=1) (l=2) (p=2)
# $la02(1,2) esse termo não existe, pois i é diferente de l e de p (i=1) (l=2) (p=2)
# $la20(2,1) esse termo não existe, pois i é diferente de l e de p (i=2) (l=1) (p=1)
# $la20(2,2) esse termo não existe, pois i é diferente de l e de p (i=2) (l=1) (p=1)
$la11(2,1)= kp1(2,1)*MonL(2)*mu01(1,1)/Vl + kp2(2,1)*MonL(2)*mu01(2,1)/Vl;
$la11(2,2)= kp1(2,2)*MonL(2)*mu01(1,2)/Vl + kp2(2,2)*MonL(2)*mu01(2,2)/Vl;
$la02(2,1)= kin(2,1)*MonL(2)*S(1)/Vl + kp1(2,1)*MonL(2)*mu01(1,1)/Vl + kp1(2,1)*MonL(2)*mu0(1,1)/Vl
+ kp2(2,1)*MonL(2)*mu01(2,1)/Vl + kp2(2,1)*MonL(2)*mu0(2,1)/Vl;
$la02(2,2)= kin(2,2)*MonL(2)*S(2)/Vl + kp1(2,2)*MonL(2)*mu01(1,2)/Vl + kp1(2,2)*MonL(2)*mu0(1,2)/Vl
+ kp2(2,2)*MonL(2)*mu01(2,2)/Vl + kp2(2,2)*MonL(2)*mu0(2,2)/Vl;
# cálculo das cst de reação (monômero terminado, sítio considerado)
# iniciação
kin(1,1)= yin(1,1)*exp(-Eain(1,1)/R/TrK);
kin(1,2)= yin(1,2)*exp(-Eain(1,2)/R/TrK);
kin(2,1)= yin(2,1)*exp(-Eain(2,1)/R/TrK);
kin(2,2)= yin(2,2)*exp(-Eain(2,2)/R/TrK);
# propagação
kp1(1,1)= yp1(1,1)*exp(-Eap1(1,1)/R/TrK);
kp1(1,2)= yp1(1,2)*exp(-Eap1(1,2)/R/TrK);
kp1(2,1)= yp1(2,1)*exp(-Eap1(2,1)/R/TrK);
kp1(2,2)= yp1(2,2)*exp(-Eap1(2,2)/R/TrK);
kp2(1,1)= yp2(1,1)*exp(-Eap2(1,1)/R/TrK);
kp2(1,2)= yp2(1,2)*exp(-Eap2(1,2)/R/TrK);
kp2(2,1)= yp2(2,1)*exp(-Eap2(2,1)/R/TrK);
kp2(2,2)= yp2(2,2)*exp(-Eap2(2,2)/R/TrK);
# terminação H2(forma sítio ativo)
ktH(1,1)= ytH(1,1)*exp(-EatH(1,1)/R/TrK);
ktH(1,2)= ytH(1,2)*exp(-EatH(1,2)/R/TrK);
ktH(2,1)= ytH(2,1)*exp(-EatH(2,1)/R/TrK);
ktH(2,2)= ytH(2,2)*exp(-EatH(2,2)/R/TrK);
# Desativação por H2(forma sítio inativo)
kdH(1)= ydH(1)*exp(-EadH(1)/R/TrK);
kdH(2)= ydH(2)*exp(-EadH(2)/R/TrK);
# terminação espontânea(forma sítio inativo)
ktSp(1,1)= ytSp(1,1)*exp(-EatSp(1,1)/R/TrK)*sigm*1E-9/(sigm*1E-9+Teal^3);
ktSp(1,2)= ytSp(1,2)*exp(-EatSp(1,2)/R/TrK)*sigm*1E-9/(sigm*1E-9+Teal^3);
ktSp(2,1)= ytSp(2,1)*exp(-EatSp(2,1)/R/TrK)*sigm*1E-9/(sigm*1E-9+Teal^3);
ktSp(2,2)= ytSp(2,2)*exp(-EatSp(2,2)/R/TrK)*sigm*1E-9/(sigm*1E-9+Teal^3);
yin(1,1)= yin(1,2)= yp1(1,1)= yp1(1,2)= yp2(1,1)= yp2(1,2); #m^3/(gmol*s)
yin(2,1)= yin(2,2)= yp2(2,1)= yp2(2,2)= yp1(2,1)= yp1(2,2); #m^3/(gmol*s)
ytH(2,1)= ytH(1,2)= ytH(2,2)=ytH(1,1); #m^3/(gmol*s)
ydH(2)= ydH(1); #m^3/(gmol*s)
ytSp(2,1)= ytSp(1,2)= ytSp(2,2)=ytSp(1,1); #m^3/(gmol*s)
Eain(1,1)= Eain(2,1)=Eap1(1,1)=Eap1(2,1)=Eap2(1,1)=Eap2(2,1)=
Eain(1,2)= Eain(2,2)=Eap1(1,2)=Eap1(2,2)=Eap2(1,2)=Eap2(2,2); #kJ/gmol
EatH(1,1)= EatH(1,2)= EatH(2,1)= EatH(2,2); #kJ/gmol
EadH(2)= EadH(1); #kJ/gmol
EatSp(1,1)=EatSp(1,2)= EatSp(2,1)= EatSp(2,2); #kJ/gmol
# Totalização dos momentos de ordem zero, um e dois
la0t=la0(1,1)+la0(1,2)+la0(2,1)+la0(2,2);
la1t=la10(1,1)+la10(1,2)+la01(2,1)+la01(2,2);

```

```
la2t=la11(2,1)+la11(2,2)+la02(2,1)+la02(2,2)+la20(1,1)+la20(1,2);
```

EQUAÇÕES DAS PROPRIEDADES DO POLÍMERO:

```
# massa molar média numeral:
```

```
DPn1 = (la10(1,1)+la10(1,2)+zero)/(la0(1,1)+la0(1,2)+la0(2,1)+la0(2,2)+2*zero);
```

```
DPn2 = (la01(2,1)+la01(2,2)+zero)/(la0(1,1)+la0(1,2)+la0(2,1)+la0(2,2)+2*zero);
```

```
Mn = MM(1)*DPn1+MM(2)*DPn2;
```

```
# massa molar média em peso:
```

```
DPw1 = (la20(1,1)+la20(1,2)+la11(1,1)+la11(1,2)+zero)/(la10(1,1)+la10(1,2)+2*zero);
```

```
DPw2 = (la11(2,1)+la11(2,2)+la02(2,1)+la02(2,2)+zero)/(la01(2,1)+la01(2,2)+2*zero);
```

```
Mw= MM(1)*DPw1+MM(2)*DPw2;
```

```
# polidispersão:
```

```
PD= Mw/Mn;
```

EQUAÇÕES TERMODINÂMICAS DO ELV:

```
# pressão absoluta do reator
```

```
Ptr= Ptra-Pref;
```

```
# constante de equilíbrio (parâmetros obtidos do MatLab)
```

```
# Para o Eteno
```

```
Ki(1)= exp(281.4651-(13631.8686/TrK)-(38.3646*log(TrK))-(10.0203*xi(3))-(57.1818*(xi(2)^2))-  
(10.9086*(xi(4)^2)))/(Ptra+zero);
```

```
# Para o Buteno
```

```
Ki(2)= exp(-  
107.2584+2888.9671/TrK+18.0309*log(TrK)+4.8399*xi(3)+56.4155*(xi(1)^2)+1.1554*(xi(4)^2))/(Ptra+zero);
```

```
# Para o Hidrogênio via LK-Ploc
```

```
Ki(3)= exp(770.6213-34330.3703/TrK-111.6281*log(TrK)+22.2788*xi(1)-16.5265*(xi(2)^2)-  
10.6444*(xi(4)^2))/(Ptra+zero);
```

```
# Para o Propano
```

```
Ki(4)= exp(18.3199-2476.3803/TrK-0.5606*log(TrK)+4.5541*xi(3)+115.4509*(xi(1)^2)-  
0.7164*(xi(2)^2))/(Ptra+zero);
```

```
# relações de equilíbrio
```

```
yi= Ki*xi;
```

```
# restrição
```

```
SIGMA(zi*(1-Ki)/(1+frac*(Ki-1)))= 0;
```

```
# fração vaporizada da alimentação
```

```
zi= xi*(1+frac*(Ki-1));
```

```
# volume molar da fase gás
```

```
Vg= Vmolg*frac*ni;
```

```
# pressão de trabalho do reator
```

```
Ptra*Vmolg= Zg*R*TrK;
```

```
Zg= 2.0650+0.0048*(Ptra/TrK)-0.1880*log(TrK);
```

EQUAÇÕES DOS CONTROLADORES DE PRESSÃO E TEMPERATURA DO REATOR:

```
# PI para controle da pressão (variáveis: manipulada= Fm e medida= Ptr)
```

```
erp= Ptrsp-Ptr;
```

```
AFm= Fmbias+Kcp*(erp+iep/taup);
```

```
$iep= erp*awp;
```

```
IF AFm < 0 THEN
```

```
Fm = 0;
```

```
awp = 0;
```

```
ELSE IF AFm > 1.35E-1 THEN
```

```
Fm = 1.35E-1;
```

```
awp = 0;
```

```
ELSE
```

```
awp = 1;
```

```
Fm = AFm;
```

```
END END
```

```

# PI para controle da temperatura (variáveis: manipulada= Tb e medida= Tt)
ert= Ttsp-Tt;
$Tb= (F0*rho_agua*cp_agua*(Tc-Tb)+Q)/(Vb*rho_agua*cp_agua);
AQ= Kct*ert+iet/tauit;
$iet= ert*awt;
IF AQ < 0 THEN
  Q = 0;
  awt = 0;
ELSE IF AQ > 1 THEN
  Q = 1;
  awt = 0;
ELSE
  awt = 1;
  Q = AQ;
END END

UNIT
  br      AS reator_batelada

SET
  WITHIN br DO
    Aa  := 0.1300; #área de transferência do ambiente para a camisa (m^2)
    Aca := 0.1225; #área de transferência da camisa para o ambiente (m^2)
    Acr := 0.1072; #m^2 0.116=valor anterior, considerando camisa até tampa reator
    Ar  := 0.5*0.095; #m^2 0.1035=valor anterior, considerando camisa até tampa reator
    b   := 2.0/3.0; #cst da correlação para Nu do lado do reator para reatores encamisados
    m   := 0.14; #cst da correlação para Nu do lado do reator para reatores encamisados
    comp := 4; # [eteno, buteno, h2, propano]
    cp_e := 0.5024; #KJ/Kg K Capacidade calorífica do reator (aço)
    cp_pol := 1.900; #KJ/Kg K Capacidade calorífica do polímero
    cp_mon(1) := 2.08395256; #KJ/Kg K Capacidade calorífica do eteno
    cp_mon(2) := 2.53929231; #KJ/Kg K Capacidade calorífica do buteno
    cp_h2 := 14.5210111; #KJ/Kg K Capacidade calorífica do hidrogênio
    Dc := 0.0075; #m Diâmetro da camisa
    Dr := 0.14; #m Diâmetro do reator
    F0 := 0.000233; #m^3/s Vazão de circulação de água na camisa
    g := 9.8; #m/s^2 Gravidade
    H := [-56.4339, 1900, 12.223, -0.025752]; #parâmetro da equação do K do H2
    Hc := 0.23; #m Altura externa do reator
    Kc(1) := 0.007; #coeficiente de transf de massa do mon eteno G p/ L
    Kc(2) := 0.007; #coeficiente de transf de massa do mon buteno G p/ L
    L := 0.04; #diâmetro do impelidor do agitador (m)
    MM := [28.054, 56.108, 2.016, 44.097]; #g/gmol Massa molar do [eteno, buteno, h2, propano]
    m_r := 0.6654; #massa= vol_pr*rho_pr + vol_bu*rho_bu (MatLab) Kg
    m_e := 1.49; #(aço, rho=7.70kg/l) Kg
    ns := 2; # Número de sítios considerados
    nm := 2; # Número de monômeros considerados
    pi1 := 0.00350; #dado por Reid, Prausnitz e Poling em "The Properties of Gases and Liquids" pags 549-
550 (=A*)
    pi2 := 1.2; #dado por Reid, Prausnitz e Poling em "The Properties of Gases and Liquids" pags 549-550
(=alpha)
    pi3 := 0.5; #dado por Reid, Prausnitz e Poling em "The Properties of Gases and Liquids" pags 549-550
(=beta)
    pi4 := 0.167; #dado por Reid, Prausnitz e Poling em "The Properties of Gases and Liquids" pags 549-550
(=gamma)
    Pcrit := [5.03E3, 4.04E3, 1.32E3, 4.21E3]; #KPa [eteno, buteno, h2, propano] Perry pg.2.136
    Pref := 101.325; #kPa=KN/m2=kg/(m*s2) Pressão de referência
    Ptrsp := 3400; #kPa set-point da pressão de trabalho do reator (kPa)
    R := 8.314E-3; #kJ/(gmol*K) Constante dos gases ideais
    taut := 120; #s

```

```

Tcrit := [282.34, 419.95, 33.19, 369.83]; #K [eteno, buteno, h2, propano] Perry pg.2.136
Tebul := 230.95; #K para o propano
Ttsp := 70; #°C set-point da temperatura do reator (°C)
vel := 5.2815; #(0.000233/(0.0075^2*pi/4)) m/s Velocidade do fluxo da água na camisa
Vb := 0.018; #m3 Volume de água do banho
Vc := 0.00078; #volume da camisa (m^3)
Vcrit := [0.000132, 0.000241, 0.000064, 0.0002]; #m^3 [eteno, buteno, h2, propano] Perry pg.2.136
Vtotal := 0.0036; #m3 Volume total do reator (fase L + G)
wi := [0.086, 0.190, -0.215, 0.149]; # [[eteno, buteno, h2, propano] Perry pg.2.136
zero := 1e-10;
ZRa := [0.283, 0.279, 0.307, 0.273]; # fator de compressibilidade
Fmbias := 0; #50% da saturação 0.135, g/s bias do fluxo de monômero (g/s)
Tbbias := 71.14; #°C bias da temp. do banho
Kcp := 0.0007; #kg/(s*kPa) e =330g/(bar*h) parâmetro proporcional do controlador de pressão
tauiP := 1000; #s e =330h^-1 parâmetro integral do controlador de pressão
taudP := 0; # parâmetro derivativo do controlador de pressão
Kct := 0.3; #°C parâmetro proporcional do controlador de temp banho
tauiT := 5E3; # parâmetro integral do controlador de temp banho
taudT := 0; # parâmetro derivativo do controlador de temp banho
END

```

ASSIGN

WITHIN br DO

```

bet := 0.003; #constante de equilíbrio da reação de ativação (parâmetro arbitrado)
dHr := -58.587561; #calor de reação médio da polimerização (kJ/gmol) (parâmetro estimado)
delt := 0.0075; # (parâmetro estimado)
fa := 0.74; #fator do total de Ti ativo
N := 8.33; #rotação do agitador (rps=s^-1)
pc := 4.86E-4; #parâmetro da correlação para hc
pr := 2.84E-1; #parâmetro da correlação para hr
pc1 := 0.8; #parâmetro da correlação para hc
pr1 := 0.66; #parâmetro da correlação para hr
sigm := 9.9040; #(parâmetro estimado)
Stz := 6.57829E-06; #n° mois iniciais de sítios ativos (gmol)
Tar := 24.0; #temperatura do ar ambiente (°C)
Teal := 0.001973486; #n° mois de Teal na ativação (gmol)
UAar := 7.05E-3; #coeficiente global camisa-ar ambiente
Eap1(1,1):= 29.3078;
EatSp(1,1):= 4.1868;
EatH(1,1):= 33.5;
EadH(1):= 33.5;
#cst pré-exponencial (1/s ou m^3/(mol*s))
yin(1,1):= 4.52E+04;
#yin(2,1):= 1.51E+03;
#ytH(1,1) := 1.8039E+03;
ytSp(1,1):= 4.99E-04;
ydH(1) := 1.85E-03;
fH := 1;
fSP := 1;
# colocados aqui para não ter que alterar o ARRAY desses componentes
la10(2,1) := 0.0;
la10(2,2) := 0.0;
la01(1,1) := 0.0;
la01(1,2) := 0.0;
la20(2,1) := 0.0;
la20(2,2) := 0.0;
la02(1,1) := 0.0;
la02(1,2) := 0.0;
END

```

PRESET

WITHIN br DO

```

Fm:= 0.02;           #taxa de alimentação do monômero (g/s)
FRAC:= 0.0407;       #fração molar vaporizada da mistura
Mn:= 28;             #massa molar numeral do polímero (g/gmol)
Mw:= 28;             #massa molar peso do polímero (g/gmol)
VG := 0.0018;        #volume da fase gasosa (m^3)
VL := 0.0018;        #volume da fase líquida (m^3)
Vmolg := 0.00201;    #volume molar fase G (m^3/gmol)
Vmoll := 9.0401e-005; #volume molar fase L (m^3/gmol)
# valores retirados do Aspen
#fração molar componentes fase líquida
xi(1):=0.02686219;
xi(2):=0.1038191;
xi(3):=0.00704213;
xi(4):=0.86227657;
#fração molar componentes fase gasosa
yi(1):=0.06162978;
yi(2):=0.04792554;
yi(3):=0.18186174;
yi(4):=0.70858294;
#constante K de equilíbrio fases L e G
KI(1):=2.29430387;
KI(2):=0.46161781;
KI(3):=25.8256145;
KI(4):=0.8217506;
#fração molar totais do componente na fase L + G
ZI(1):=0.0293;
ZI(2):=0.0999;
ZI(3):=0.0193;
ZI(4):=0.8515;
ni:=20.7563;         #número de mols totais do sistema na fase L + G (gmol)
# Obtido por PV = nRT
Mon(1):= 0.4416;     # n° mols do eteno (gmol)
# Obtido por n = rho*volume
Mon(2):= 2.0938;     # n° mols do buteno (gmol)
# Obtido por hidrog.m (PV=nRT)
TI(3):= 0.4034;      #número de mols totais do componente na fase L + G (gmol)
# obtido por n = rho * vol
TI(4):= 17.8174;     # gmol
PTR:=9500:-100:40000;
PTRA:=9500:-100:40000;
END #within br

```

INITIAL

WITHIN br DO

```

Tt1= 69.880;         #temperatura do poço (°C)
Tr= 70.115;          #temperatura do reator (°C)
Tc= 70.585;          #temperatura da camisa (°C)
Tp= 70.350;          #temperatura da parede do reator (°C)
Tb= 70.64;           #temperatura do banho (°C)
Ht= 0.409;           #n° mols H2 total (L+V) (gmol)
DS(1)= 0.0;          #n° mols de sítios (gmol)
DS(2)= 0.0;
m_pol= 0.0;          #massa de polímero formado (no início não tem)
Mon(1)= 0.0;
MonL(2)= 0.161;      # dá uma razão c4/c2 = 0,2744 em t=3600s
MonG(1)= 0.0;
MonG(2)= 0.0;
mu0(1,1)= 0.0;      # momento polímero vivo ordem zero

```

```

mu0(1,2) = 0.0;
mu0(2,1) = 0.0;
mu0(2,2) = 0.0;
nu0(1,1) = 0.0; # momento polímero morto ordem zero
nu0(1,2) = 0.0;
nu0(2,1) = 0.0;
nu0(2,2) = 0.0;
la0(1,1) = 0.0; # momento polímero bulk ordem zero
la0(1,2) = 0.0;
la0(2,1) = 0.0;
la0(2,2) = 0.0;
mu10(1,1) = 0.0; # momento polímero vivo ordem um
mu10(1,2) = 0.0;
mu10(2,1) = 0.0;
mu10(2,2) = 0.0;
mu01(1,1) = 0.0;
mu01(1,2) = 0.0;
mu01(2,1) = 0.0;
mu01(2,2) = 0.0;
nu10(1,1) = 0.0; # momento polímero morto ordem um
nu10(1,2) = 0.0;
nu10(2,1) = 0.0;
nu10(2,2) = 0.0;
nu01(1,1) = 0.0;
nu01(1,2) = 0.0;
nu01(2,1) = 0.0;
nu01(2,2) = 0.0;
la10(1,1) = 0.0; # momento polímero bulk ordem um
la10(1,2) = 0.0;
la01(2,1) = 0.0;
la01(2,2) = 0.0;
mu20(1,1) = 0.0; # momento polímero bulk ordem dois
mu20(1,2) = 0.0;
mu20(2,1) = 0.0;
mu20(2,2) = 0.0;
mu11(1,1) = 0.0;
mu11(1,2) = 0.0;
mu11(2,1) = 0.0;
mu11(2,2) = 0.0;
mu02(1,1) = 0.0;
mu02(1,2) = 0.0;
mu02(2,1) = 0.0;
mu02(2,2) = 0.0;
la20(1,1) = 0.0; # momento polímero bulk ordem dois
la20(1,2) = 0.0;
la11(1,1) = 0.0;
la11(1,2) = 0.0;
la11(2,1) = 0.0;
la11(2,2) = 0.0;
la02(2,1) = 0.0;
la02(2,2) = 0.0;
iep=0.0; #erro
iet=0.0; #erro
END

SOLUTIONPARAMETERS
blockdecomposition:= INITIAL;
gRMS := ON;
outputlevel:= 3;
# gExcelOutput := ON ;

```

```
PEsolver := "MXLKH" ["Scaling" := 3,  
    "SenErr" := TRUE,  
    "OutputLevel" := 0,  
    "DASolver" := "DASOLV" ["OutputLevel" := 0]];  
DASolver := "DASOLV" ["OutputLevel" := 3;  
    "AbsoluteTolerance" := 1E-10;  
    "RelativeTolerance" := 1E-10;  
    "LASolver" := "MA28";];  
SCHEDULE  
SEQUENCE  
    CONTINUE FOR 7200  
END
```

Apêndice G - Notações

Variável	Descrição	Unidade
a	Ativação de sítios	---
A_B	Função do parâmetro σ de Lennard-Jones	---
a_0, a_1, b, c	Parâmetros da equação de Soave-Redlich-Kwong	---
A	Área da seção transversal do reator na região do leito	m^2
A	Número de mols de alquil-alumínio	mol
A_{cr}	Área de troca térmica na parede do reator - lado da camisa	m^2
A_{eq}	Total de moles de alquil-alumínio em equilíbrio químico	mol
A_r	Área de troca térmica no interior do reator	m^2
Ar	Número adimensional de Arquimedes	---
b_i	Valor limite do intervalo de confiança para o parâmetro	---
B	Número de mols de sub-produto	mol
Bu_0	Quantidade inicial de buteno	mol
c	Transferência de cadeia	---
C_d	Número de mols de sítio morto	mol
C_D	Coeficiente de arraste para partículas esféricas	---
C_p	Número de mols de sítios potenciais	mol
C_x	Incorporação de comonômero ao polímero	---
$cp_{aço}$	Calor específico do aço	$kJ.kg^{-1}.K^{-1}$
cp_H	Calor específico do hidrogênio	$kJ.kg^{-1}.K^{-1}$
cp_{H_2O}	Calor específico da água	$kJ.kg^{-1}.K^{-1}$
cp_i	Calor específico da fase i , onde a fase i se refere a fase emulsão (g), bolha (b), seção expandida (d), sólida (s) e gás absorvido (gs)	$cal.g^{-1}.K^{-1}$
cp_{Mi}	Calor específico do monômero do tipo i	$kJ.kg^{-1}.K^{-1}$
cp_{pol}	Calor específico do polímero	$kJ.kg^{-1}.K^{-1}$
cp_s	Calor específico do solvente	$kJ.kg^{-1}.K^{-1}$
c_{Ti}	Concentração total do gás na fase i , onde a fase i se refere a fase emulsão (g), bolha (b), seção expandida (d), sólida (s), gás absorvido (gs), ou base do reator (θ)	$mol.m^{-3}$
d	Desativação de sítios	---
D	Diâmetro do reator na região do leito	M
d_b	Diâmetro efetivo de bolha	M
d_{bm}	Diâmetro máximo de bolha	M
d_{bo}	Diâmetro de bolha acima do distribuidor	M
D_c	Diâmetro da camisa	m
D_g	Coeficiente de difusão do gás	$m^2.s^{-1}$
D_n^k	Número de mols de polímero morto de comprimento de cadeia $\bar{n}$ do tipo k	mol
d_p	Diâmetro médio das partículas	m
D_r	Diâmetro interno do reator fase líquida	m
$DP_{n_i}^k$	Grau de polimerização médio em número	---
$DP_{w_i}^k$	Grau de polimerização médio em massa	---
e	Reações de eliminação com alquil-alumínio	---
E_{cat}	Número de mols de sítios por grama de catalisador	$mol.g^{-1}$

Variável	Descrição	Unidade
E	Número de mols do componente E , onde E pode ser qualquer um dos componentes sólidos ou gasosos, podendo conter um índice subscrito indicando a fase onde o componente se encontra	mol
E_f	Efeito dos parâmetros	---
E_0	Concentração molar do componente E na base do reator	mol.m ⁻³
$[\bar{E}_b]$	Concentração molar média do componente E do tipo i na fase bolha, onde E pode ser monômero (M), hidrogênio (H), nitrogênio (N), oxigênio (O) ou impurezas (X), o índice i se aplica ao monômero	mol.m ⁻³
$[E_b^h]$	Concentração molar do componente E do tipo i na saída da fase bolha, onde E pode ser monômero (M), hidrogênio (H), nitrogênio (N), oxigênio (O) ou impurezas (X), o índice i se aplica ao monômero	mol.m ⁻³
$[E_{b,i}]$	Concentração molar do componente E do tipo i na fase bolha, onde E pode ser monômero (M), hidrogênio (H), nitrogênio (N), oxigênio (O) ou impurezas (X), o índice i se aplica ao monômero	mol.m ⁻³
$[E_{d,i}]$	Concentração molar do componente E do tipo i na seção expandida, onde E pode ser monômero (M), hidrogênio (H), nitrogênio (N), oxigênio (O) ou impurezas (X), o índice i se aplica ao monômero	mol.m ⁻³
$[E_{g,i}]$	Concentração molar do componente E do tipo i na fase emulsão, onde E pode ser monômero (M), hidrogênio (H), nitrogênio (N), oxigênio (O) ou impurezas (X), o índice i se aplica ao monômero	mol.m ⁻³
$[E_{gs,i}]$	Concentração molar do componente E de tipo i , na fase gás adsorvida, onde E pode ser monômero (M), hidrogênio (H), nitrogênio (N), oxigênio (O) ou impurezas (X), o índice i se aplica ao monômero.	mol.m ⁻³
F_0	Vazão molar total na base do reator	mol.s ⁻¹
F_{0E}	Vazão molar do componente E na base do reator	mol.s ⁻¹
f_c	Fator de cristanilidade	---
F_c	Vazão de água na camisa	m ³ .s ⁻¹
F_{Ef}	Vazão molar de alimentação do componente E no reator, onde E pode ser qualquer um dos componentes sólidos ou gasosos	mol.s ⁻¹
f_i	Taxa de alimentação do componente i	g.s ⁻¹
f_o	Parâmetro para o componente simples da equação do LK-PLOC	---
f_R	Parâmetro para o componente de referência da equação do LK-PLOC	---
F_{rE}	Vazão molar do componente E na entrada do reciclo	mol.s ⁻¹
g	Aceleração da gravidade	m.s ⁻²
H	Constante de Henry	---
H	Altura do leito	m
H_{bc}	Coefficiente de transferência de calor entre a bolha e a nuvem	W.m ⁻² .K ⁻¹
H_{be}	Coefficiente de transferência de calor entre a bolha e a emulsão	W.m ⁻² .K ⁻¹
h_c	Coefficiente convectivo de troca térmica na camisa	kJ.s ⁻¹ .m ⁻² .K ⁻¹
H_{ce}	Coefficiente de transferência de calor entre a nuvem e a emulsão	W.m ⁻² .K ⁻¹
h_{cr}	Coefficiente convectivo de troca térmica na parede do reator – lado da camisa	kJ.s ⁻¹ .m ⁻² .K ⁻¹
Hm	Entalpia molar	cal.mol ⁻¹

Variável	Descrição	Unidade
H_m^{ig}	Entalpia molar do gás ideal	cal.mol ⁻¹
h_r	Coefficiente convectivo de troca térmica no interior do reator	kJ.s ⁻¹ .m ⁻² .K ⁻¹
H^{sat}	Constante de Henry na pressão de saturação do solvente	---
Ht_0	Quantidade inicial de hidrogênio	mol
H^T	Hidrogênio total do sistema	Mol
k	Tipo de sítio	---
k_B	Constante de Boltzmann	---
k_0	Constante pré-exponencial das taxas de reação	---
$k_{aA}^{k,dir}$	Constante de velocidade da reação direta de ativação com alquil-alumínio	---
$k_{aA}^{k,inv}$	Constante de velocidade da reação inversa de ativação com excesso de alquil-alumínio.	---
K_{bc}	Coefficiente de transferência de massa entre a bolha e a nuvem	s ⁻¹
K_{be}	Coefficiente de transferência de massa entre a bolha e a emulsão	s ⁻¹
K_{ce}	Coefficiente de transferência de massa entre a nuvem e a emulsão	s ⁻¹
K_g	Condutividade térmica do gás	W.m ⁻² .K ⁻¹
K_{H_2O}	Condutividade térmica da água	kJ.s ⁻¹ .m ⁻¹ .K ⁻¹
k_i^j	Velocidade da reação i , no sítio tipo k	s ⁻¹ , cm ³ /(mol.s)
K_i	Constante de equilíbrio de fases do componente i	---
k_{ij}	Parâmetro de interação entre os componentes i e j	---
K_s	Condutividade térmica do solvente	kJ.s ⁻¹ .m ⁻¹ .K ⁻¹
l	Tipo de sítio	---
L	Diâmetro do impelidor do reator	m
m	Massa total do reator fase gás	g
$m_{aço}$	Massa da parede do reator	kg
M_H	Massa molar do H ₂	g.mol ⁻¹
$\overline{M}_i$	Massa molar média da fase i , onde a fase i se refere a fase emulsão (g), bolha (b), seção expandida (d), sólida (s) e gás absorvido (gs)	g.mol ⁻¹
M_i	Número de mols do monômero do tipo i	mol
MI	Índice de fluidez do polímero	g.10min ⁻¹
m_i	Massa da fase i , onde a fase i se refere a fase emulsão (g), bolha (b), seção expandida (d), sólida (s) e gás absorvido (gs)	g
M_i^T	Total de moles do monômero i no sistema	mol
m_{Mi}	Massa do monômero i na fase líquida	kg
M_{M_i}	Massa molar do monômero i	g.mol ⁻¹
$\overline{M}_n$	Massa molecular média numeral do polímero	g.mol ⁻¹
$\overline{M}_n^k$	Massa molecular média numeral do polímero produzido no sítio k	g.mol ⁻¹
m_{pol}	Massa de polímero formada	Kg
m_s	Massa de solvente na fase líquida	Kg
M_s	Massa molar do solvente	g.mol ⁻¹
$\overline{M}_w$	Massa molecular média em massa do polímero	g.mol ⁻¹
$\overline{M}_w^k$	Massa molecular média em massa do polímero produzido no sítio k	g.mol ⁻¹
n	Número de pontos experimentais	---

Variável	Descrição	Unidade
$\bar{n}$	Vetor composto pelo número de unidades repetitivas de cada tipo de monômero incorporada ao polímero em questão	---
N_R	Rotação do agitador	Rps
N	Número total de moles do sistema	mol
nm	Número de monômeros usados na simulação	---
ns	Número de sítios usados na simulação	---
O_i^j	Ordem de reação, onde o índice i representa a reação e o j o tipo de sítio	---
p	Número de parâmetros	---
p_j	j -ésimo parâmetro do modelo	---
p^{ref}	Parâmetro do modelo dado pela literatura	---
P	Pressão do reator fase gás	bar
P_0	Pressão na base do reator	bar
P_0^k	Número de mols de sítio ativo do tipo k	mol
$(P_0^k)_{eq}$	Total de moles de titânio ativo j em equilíbrio químico no sítio tipo k	mol
P_{0i}	Iniciação de cadeia com monômero do tipo i	---
p_c	Parâmetro da correlação do coeficiente de troca térmica	---
PD	Polidispersão	---
PD^k	Polidispersão por sítio	---
P_i^{crit}	Pressão crítica do componente i do sistema	bar
P_{ij}	Propagação de cadeia de polímero terminado em monômero i com monômero j	---
P_m^{crit}	Pressão crítica da mistura	bar
$P_{n,i}^k$	Número de mols de polímero vivo de comprimento de cadeia $\bar{n}$ do tipo k e terminado em monômero tipo i	mol
P_N	Pressão de referência	Atm
P_r	Pressão absoluta do reator	Atm
p_r	Parâmetro da correlação do coeficiente de troca térmica	---
Pr_{H_2O}	Número de Prandtl da água	---
P_s^{sat}	Pressão de saturação do solvente	kPa
Q_p	Retirada volumétrica de produto	$\text{cm}^3.\text{s}^{-1}$
Q_r	Vazão volumétrica retirada pelo reciclo da seção expandida	$\text{cm}^3.\text{s}^{-1}$
Q_{r0}	Vazão volumétrica na base do reator	$\text{cm}^3.\text{s}^{-1}$
Q_v	Vazão volumétrica retirada pela purga	$\text{cm}^3.\text{s}^{-1}$
r_{ij}	Matriz de correlação	---
R	Constante dos gases ideais	$\text{bar}.\text{m}^3.\text{kmol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
Re_c	Número de Reynolds para a camisa	---
Re_{mf}	Número de Reynolds nas condições de fluidização mínima	---
Re_p	Número de Reynolds da partícula	---
Re_r	Número de Reynolds para o reator em fase líquida	---
R_i^j	Taxa de reação, onde o índice i representa a reação e componentes envolvidos e j o tipo de sítio e polímero	Mol/s
R_{pol}	Taxa da reação de polimerização	$\text{g}.\text{s}^{-1}$
S	Constante de solubilidade	bar
$S_{i,j}$	Matriz de sensibilidade normalizada	---

Variável	Descrição	Unidade
S_m	Entropia molar	cal.mol^{-1}
S_m^{ig}	Entropia molar do gás ideal	cal.mol^{-1}
Sp	Reação espontânea	---
t	Transformação de sítios	---
t	Inverso da distribuição de Student	---
T	Temperatura do leito	K
T_0	Temperatura na base do reator	K
T_{ar}	Temperatura do ar ambiente	K
T_b	Temperatura do banho ou da fase bolha	K
$\bar{T}_b$	Temperatura média da fase bolha	K
T_b^h	Temperatura do gás na saída da fase bolha	K
T_c	Temperatura da camisa	K
T_{cm}	Temperatura média da camisa	K
T_{crit}	Temperatura crítica	K
T_{ebul}	Temperatura de ebulição do solvente	K
T_{em}	Temperatura da fase emulsão	K
T_i^{crit}	Temperatura crítica do componente i do sistema	K
T_{ij}^{crit}	Temperatura crítica dos componentes i e j	K
T_m^{crit}	Temperatura crítica da mistura	K
T_m^{red}	Temperatura reduzida da mistura	K
T_N	Temperatura de referência	K
T_p	Temperatura da parede do reator	K
T_r	Temperatura do reator	K
T_r^{red}	Temperatura reduzida	K
T_t	Temperatura do termopar	K
U_0	Velocidade do gás na base do leito	m.s^{-1}
$(UA)_{ar}$	Coefficiente global de troca térmica entre a camisa e o ar ambiente	$\text{kJ.s}^{-1}.\text{K}^{-1}$
U_b	Velocidade de subida das bolhas	m.s^{-1}
U_e	Velocidade do gás na emulsão	m.s^{-1}
U_{mf}	Velocidade mínima de fluidização	m.s^{-1}
U_r	Razão entre a velocidade do gás na base do leito e a de mínima de fluidização	---
U_T	Velocidade terminal da partícula	m.s^{-1}
V	Volume total do reator fase gás	m^3
V_B	Matriz de covariância	---
V_c	Volume da camisa	m^3
V_G	Volume da fase gasosa	m^3
V_i	Volume da fase i , onde a fase i se refere a fase emulsão (g), bolha (b), seção expandida (d), sólida (s) e gás absorvido (gs)	m^3
V_i^{crit}	Volume crítico do componente i	m^3
V_{ij}^{crit}	Volume crítico dos componentes i e j	m^3
V^{ig}	Volume do gás ideal	m^3
V_L	Volume da fase líquida	m^3
V_m	Volume da mistura	m^3

Variável	Descrição	Unidade
V_m	m primeiras colunas da matriz V resultante da decomposição em valores singulares da matriz de sensibilidade	---
V_m^{crit}	Volume crítico da mistura	m^3
V_T	Volume total	m^3
W_{cat}	Vazão mássica de catalisador alimentada no reator	$g.s^{-1}$
W_f	Vazão mássica de sólidos entrando no reator	$g.s^{-1}$
W_{fE}	Vazão mássica do componente E na alimentação	$g.s^{-1}$
W_r	Vazão mássica retirada para o reciclo no topo do reator	$g.s^{-1}$
W_{r0}	Vazão mássica do reciclo na base do reator	$g.s^{-1}$
w_{r0E}	Fração mássica do componente E na base do reator	---
w_{rE}	Fração mássica do componente E na seção expandida	---
W_{rE}	Vazão mássica do componente E retida na seção expandida	$g.s^{-1}$
W_t	Fração mássica de metal no catalisador	$g.s^{-1}$
X	Impurezas	---
X	Matriz das variáveis independentes	---
x	Solubilidade	---
x_{0E}	Fração molar do componente E na base do reator	---
X_{dE}	Fração molar do componente E na seção expandida	---
x_i	Composição do componente i na fase líquida	---
y	Variável dependente predita pelo modelo rigoroso (ASPEN PLUS)	---
$\hat{y}$	Variável dependente predita pelo modelo simplificado	---
y_i	Composição do componente i na fase gás	---
y_i	i -ésima saída do modelo	---
y^{ref}	Saída do modelo nas condições de referência	---
z	Altura dentro do leito	Cm
Z_G	Constante de compressibilidade da fase gasosa	---
z_i	Fração molar do componente i no sistema	---
Z_m	Fator de compressibilidade da mistura	---
Z_{RAi}	Fator de compressibilidade de Rackett para o componente i	---
Z_{RAm}	Fator de compressibilidade de Rackett da mistura	---
α_E	Fator de adsorção do componente E	---
α_i^k	Termo que agrupa as taxas de reação de transferência, desativação e transformação de sítios, para cadeias formadas pelo sítio tipo k e terminadas em monômero tipo i	s^{-1}
β	Constante de equilíbrio da equação de ativação	---
β_i	Parâmetro da distribuição t de Student	---
δ^*	Fração de bolhas	---
$\bar{\delta}_i$	Vetor comprimento igual ao número de monômeros utilizados na simulação, composto por zeros, a exceção da i -ésima posição que contém o valor um	---
ΔH_{dH}	Calor de diluição do H_2	$kJ.mol^{-1}$
ΔH_{dMi}	Calor de diluição dos monômeros	$kJ.mol^{-1}$
ΔH_{pol}	Calor de reação da polimerização	$kJ.mol^{-1}$
ε_{Mi}	Parâmetro de energia para o potencial de Lennard-Jones do eteno	---
ε_{mf}	Porosidade do leito	---

Variável	Descrição	Unidade
ε_s	Parâmetro de energia para o potencial de Lennard-Jones do solvente	---
λ	m maiores valores característicos da matriz de informação de Fisher, também obtidos pelo quadrado dos valores singulares Σ	---
$\lambda_{\bar{f}}^k$	Número de moles do momento de ordem $\bar{f}$ do polímero <i>bulk</i> , produzido pelo sítio <i>k</i>	mol
μ	Viscosidade do gás	$\text{g.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$
$\mu_{\bar{f},i}^k$	Número de moles do momento de ordem $\bar{f}$ do polímero vivo, produzido pelo sítio <i>k</i> e terminado em monômero do tipo <i>i</i>	mol
μ_{H_2O}	Viscosidade da água na temperatura da camisa ou outra, quando indicado em índice sobrescrito	$\text{kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$
μ_s	Viscosidade do solvente na temperatura do reator ou outra, quando indicado em índice sobrescrito	$\text{kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$
v	Velocidade do fluxo da água na camisa	m.s^{-1}
v_G	Volume molar da fase gasosa	$\text{m}^3.\text{mol}^{-1}$
v_H^∞	Volume molar a diluição infinita do H ₂ no solvente	$\text{m}^3.\text{mol}^{-1}$
v_L	Volume molar da fase líquida	$\text{m}^3.\text{mol}^{-1}$
ρ_0	Massa específica na base do reator	g.m^{-3}
ρ_{H_2O}	Massa específica da água	kg.m^{-3}
ρ_i	Massa específica da fase <i>i</i> , onde a fase <i>i</i> se refere a fase emulsão (g), bolha (b), seção expandida (d), sólida (s) e gás absorvido (gs)	g.m^{-3}
ρ_s	Massa específica do solvente	kg.m^{-3}
$\sigma_{\beta i}$	Desvio padrão do parâmetro	---
σ_y^2	Variância experimental	---
τ_t	Constante de tempo	s^{-1}
$v_{\bar{f}}^k$	Número de moles do momento de ordem $\bar{f}$ do polímero morto, produzido pelo sítio <i>k</i>	mol
χ	Inchamento do polímero	---
ψ	Fração vaporizada do sistema	---
ω	Fator acêntrico	---
ϵ	Vetor dos erros quadrados	---

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)