

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

**Modelagem e Simulação de um Reator  
Tubular de Alta Pressão para Produção de  
PEBD**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Gustavo Alberto Neumann

**Porto Alegre**

**2001**

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

**Modelagem e Simulação de um Reator  
Tubular de Alta Pressão para Produção de  
PEBD**

Gustavo Alberto Neumann

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

**Orientador:**  
**Prof. Dr. Argimiro Resende Secchi**

**Co-orientador:**  
**Eng. Dr. Jorge Jardim Zacca**

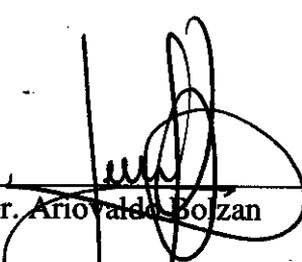
**Porto Alegre**

**2001**

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

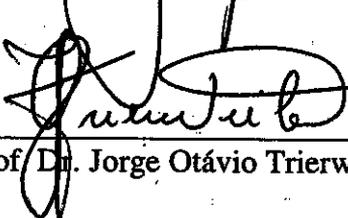
A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação Modelagem e Simulação de um Reator Tubular de Alta Pressão para Produção de PEBD, elaborada por Gustavo Alberto Neumann, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia.

Comissão Examinadora:



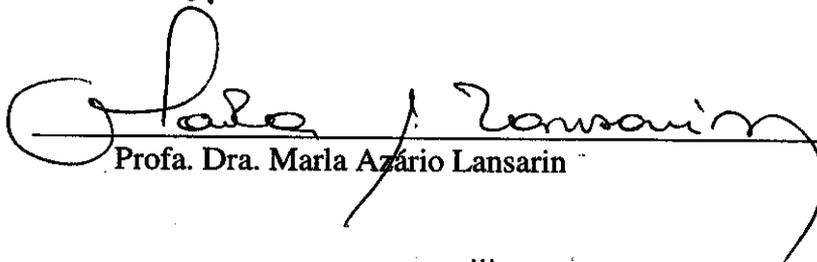
---

Prof. Dr. Ariovaldo Bolzan



---

Prof. Dr. Jorge Otávio Trierweiler



---

Profa. Dra. Marla Azário Lansarin

"Nenhum animal é mais calamitoso do que o homem, pela simples razão de que todos se contentam com os limites da sua natureza, ao passo que apenas o homem se obstina em ultrapassar os limites da sua."  
(Erasmus)

"Não basta dar os passos que nos devem levar um dia ao objetivo, cada passo deve ser ele próprio um objetivo em si mesmo, ao mesmo tempo que nos leva para diante." (Von Goethe)

"Talvez não tenhamos conseguido fazer o melhor, mas lutamos para que o melhor fosse feito... Não somos o que deveríamos ser. Mas, graças a Deus, não somos o que éramos." (Martin Luther King)

# Agradecimentos

Agradeço

A Deus, pela vida, pela natureza e por me deixar em contato com as pessoas que me ajudaram ao longo dos dois anos de mestrado, possibilitando meu crescimento profissional e, principalmente, pessoal.

Ao Professor Argimiro, pela confiança, pelo apoio e ótima orientação do trabalho.

Ao Engenheiro Zacca, pela oportunidade de trabalho, por ter acreditado em mim e pelas sugestões em todo o trabalho.

Aos parceiros de modelagem, Rossano e Alex, pelas discussões, pelas dicas e pela amizade.

Aos amigos Dariva e Artur, pela paciência de suportar três bolsistas de modelagem, conseguindo, ainda, dar sugestões de grande valia para o trabalho.

A todos os amigos, professores e colegas de UFRGS, que me ajudaram, direta ou indiretamente ao longo dos anos.

Aos colegas, e novos amigos, de OPP, pelo suporte técnico e bibliográfico. Em especial, às meninas do CIT e aos engenheiros Cid Miró e Sérgio Scander.

A OPP Petroquímica, pelo patrocínio e pela confiança neste trabalho.

Aos meus pais, pelo exemplo e por, mesmo sem ter idéia do que é polimerização via radicais livres, perguntarem: "E aí? Como está o trabalho? Se precisar de ajuda ...".

A minha fofa Carla, por tornar todos os momentos mais fáceis, com amor, paciência, carinho, incentivo e amizade.

# Sumário

<b>Capítulo 1. Introdução .....</b>	<b>1</b>
1.1 Motivação .....	1
1.2 Objetivo .....	2
1.3 Estrutura da Dissertação .....	2
<b>Capítulo 2. Descrição do processo .....</b>	<b>5</b>
2.1 Histórico .....	5
2.2 Polietileno de Baixa Densidade.....	6
2.3 Polimerização via radicais livres.....	7
2.4 Reator Tubular de Alta Pressão.....	8
2.5 Referências Bibliográficas.....	10
<b>Capítulo 3. Modelo Cinético e Propriedades .....</b>	<b>11</b>
3.1 Revisão bibliográfica.....	11
3.2 Modelo Cinético .....	15
3.2.1 Iniciação .....	16
3.2.2 Propagação .....	17
3.2.3 Transferência.....	18
3.2.4 Terminação .....	19
3.2.5 Backbiting.....	20
3.2.6 Cisão beta .....	20
3.2.7 Decomposição .....	21
3.2.8 Alterações no modelo cinético .....	22
3.3 Técnica dos momentos .....	25
3.3.1 Hipótese de "estado quase estacionário" .....	26
3.3.2 Métodos de fechamento dos momentos .....	27
3.4 Taxas de Reação.....	29
3.5 Modelagem de propriedades.....	32
3.5.1 Grau de ramificações.....	32
3.5.2 Distribuição de peso molecular .....	34
3.5.3 Índice de fluidez .....	35
3.5.4 Densidade .....	37
3.5.5 Outras propriedades.....	38
3.6 Conclusões.....	40
3.7 Referências Bibliográficas.....	41
<b>Capítulo 4. Modelagem do processo .....</b>	<b>45</b>
4.1 Revisão bibliográfica.....	45
4.2 Balanço de Massa.....	49
4.3 Balanço de energia .....	52
4.3.1 Condensação de vapor na camisa .....	54
4.3.2 Mistura não-ideal após as alimentações laterais.....	58

4.3.3 Perfil radial de temperatura .....	60
4.4 Balanço de quantidade de movimento.....	63
4.5 Conclusões.....	64
4.6 Referências Bibliográficas.....	66
<b>Capítulo 5. Análise de Sensibilidade e Estimação de Parâmetros .....</b>	<b>69</b>
5.1 Revisão bibliográfica.....	69
5.2 Análise de Sensibilidade.....	72
5.2.1 Conceitos básicos .....	72
5.2.2 Análise dos valores singulares.....	74
5.2.3 Resultados .....	75
5.3 Estimação de parâmetros.....	80
5.3.1 Estratégia de estimação .....	80
5.3.2 Solução do problema de estimação .....	82
5.3.3 Interpretação estatística dos parâmetros estimados.....	83
5.3.4 Resultados .....	84
5.4 Validação do modelo.....	92
5.5 Resultados de Simulações .....	94
5.6 Conclusões.....	97
5.7 Referências Bibliográficas.....	97
<b>Capítulo 6. Simulação e Otimização do Processo .....</b>	<b>99</b>
6.1 Revisão bibliográfica.....	99
6.2 Implementação do modelo .....	101
6.2.1 Escalonamento dos estados .....	102
6.2.2 Troca contracorrente.....	104
6.3 Otimização das condições operacionais .....	105
6.3.1 Resultados .....	105
6.4 Conclusões.....	107
6.5 Referências Bibliográficas.....	109
<b>Capítulo 7. Conclusões e Sugestões .....</b>	<b>111</b>
<b>Apêndice A. Equações dos Momentos .....</b>	<b>115</b>
A.1 Definição de momentos.....	115
A.2 Momento para o polímero vivo com radical externo .....	116
A.3 Momento para o polímero vivo com radical interno .....	119
A.4 Momento para o polímero morto.....	120
A.5 Momento para o polímero <i>bulk</i> .....	123
A.6 Referências bibliográficas .....	124
<b>Apêndice B. Temperatura Radial .....</b>	<b>125</b>
B.1 Balanço de energia completo.....	125
B.2 Resultados.....	126
<b>Apêndice C. Nomenclatura.....</b>	<b>129</b>

# Índice de figuras

<b>Figura 2.1:</b> Estrutura do polietileno. ....	6
<b>Figura 2.2:</b> Estrutura do polietileno de baixa densidade. ....	7
<b>Figura 2.3:</b> Esquema simplificado do processo para produção de PEBD em um reator tubular de altas pressões. ....	9
<b>Figura 2.4:</b> Fluxograma simplificado do processo de produção de PEBD em um reator tubular de altas pressões. ....	9
<b>Figura 3.1:</b> Mecanismo da reação de transferência ao polímero. ....	18
<b>Figura 3.2:</b> Mecanismo da reação de <i>backbiting</i> . ....	20
<b>Figura 3.3:</b> Mecanismo da reação de cisão beta. ....	21
<b>Figura 3.4:</b> Polímero vivo para o modelo cinético (A) e para o modelo cinético alterado (B). ....	23
<b>Figura 3.5:</b> Curva típica de distribuição de peso molecular de um polímero. ....	34
<b>Figura 3.6:</b> Comparação entre o <i>IF</i> experimental e o obtido pela correlação de Sperati et al. (1953) em função do peso molecular médio em número. ....	36
<b>Figura 3.7:</b> Comparação entre o <i>IF</i> experimental e o obtido pela correlação de McAuley et al. (1990) em função do peso molecular médio em massa. ....	37
<b>Figura 3.8:</b> Curva tensão em função da deformação para o polietileno. ....	39
<b>Figura 4.1:</b> Esquema das regiões de condensação do vapor na camisa do reator. ....	54
<b>Figura 4.2:</b> Perfil de temperatura na zona de pré-aquecimento do reator. ....	57
<b>Figura 4.3:</b> Perfil de temperatura da camisa na zona de pré-aquecimento. ....	57
<b>Figura 4.4:</b> Perfil de temperatura para a resina A, com a consideração de mistura ideal. ....	58
<b>Figura 4.5:</b> Mistura após as alimentações laterais: ideal (A) e não-ideal (B). ....	58
<b>Figura 4.6:</b> Perfil de temperatura no reator, para a resina A, com consideração de mistura não-ideal ocorrendo entre as alimentações laterais e a mistura reacional. ....	60
<b>Figura 4.7:</b> Número de Reynolds calculado ao longo do reator. ....	61
<b>Figura 4.8:</b> Perfil radial de temperatura calculado na metade do comprimento do reator. ....	62
<b>Figura 4.9:</b> Diferença entre a temperatura média e a temperatura lida em diferentes posições de tomadas de temperatura. ....	62
<b>Figura 4.10:</b> Efeito da válvula de pulsação sobre o perfil de pressão ao longo do reator. ....	64
<b>Figura 5.1:</b> Fluxograma geral para a estimação de parâmetros. ....	80
<b>Figura 5.2:</b> Fluxograma detalhado para o ajuste do modelo. ....	81
<b>Figura 5.3:</b> Parâmetros relacionados com a iniciação pelo oxigênio em função da vazão de oxigênio alimentada. ....	85
<b>Figura 5.4:</b> Comparação do perfil de temperatura dado pelo modelo com os dados reais utilizados na estimação para a resina A. ....	85
<b>Figura 5.5:</b> Comparação do perfil de temperatura dado pelo modelo com os dados reais utilizados na estimação para a resina B. ....	86
<b>Figura 5.6:</b> Comparação do perfil de temperatura dado pelo modelo com os dados reais utilizados na estimação para a resina C. ....	86

<b>Figura 5.7:</b>	Comparação do perfil de temperatura dado pelo modelo com os dados reais utilizados na estimação para a resina D. ....	87
<b>Figura 5.8:</b>	Comparação da temperatura da camisa com dados reais para a resina A. ....	88
<b>Figura 5.9:</b>	Perfil de conversão simulado com dados reais para a resina A.....	88
<b>Figura 5.10:</b>	Perfil de pressão com dados reais para a resina A.....	89
<b>Figura 5.11:</b>	Perfil de variação dos pesos moleculares do polímero para a resina A.....	89
<b>Figura 5.12:</b>	Perfil de temperatura para a resina A em campanha diferente dos dados utilizados para estimação de parâmetros.....	92
<b>Figura 5.13:</b>	Perfil de temperatura para a resina B em campanha diferente dos dados utilizados para estimação de parâmetros.....	92
<b>Figura 5.14:</b>	Perfil de temperatura para a resina C em campanha diferente dos dados utilizados para estimação de parâmetros.....	93
<b>Figura 5.15:</b>	Perfil de temperatura para a resina D em campanha diferente dos dados utilizados para estimação de parâmetros.....	93
<b>Figura 5.16:</b>	Perfis de temperatura para as diferentes simulações realizadas. ....	95
<b>Figura 5.17:</b>	Temperatura da camisa para as diferentes simulações realizadas. ....	95
<b>Figura 5.18:</b>	Perfil de conversão para as diferentes simulações realizadas. ....	96
<b>Figura 5.19:</b>	Perfil de variação do coeficiente global de troca térmica para as diferentes simulações realizadas.....	96
<b>Figura 6.1:</b>	Divisão das partes de um reator tubular, em função da integração. ....	101
<b>Figura 6.2:</b>	Conversão inicial e otimizada ao longo do comprimento do reator. ....	106
<b>Figura 6.3:</b>	Perfis de temperatura inicial e otimizado. ....	107
<b>Figura B.1:</b>	Diferencial de temperatura entre a posição de medida e a média ao longo do comprimento do reator, para poço do termopar na parede.....	127
<b>Figura B.2:</b>	Perfil radial de temperatura na metade do reator.....	127
<b>Figura B.3:</b>	Diferencial de temperatura entre a média e diferentes posições de tomadas de temperatura.....	128

## Índice de tabelas

<b>Tabela 3.1:</b> Resultados do desempenho do reator simulados com o modelo, com e sem a consideração de QSSA. ....	26
<b>Tabela 3.2:</b> Tabela comparativa dos pesos moleculares médios escalonados entre os métodos de fechamento para a resina A, calculados com o modelo desenvolvido para o reator tubular (descrito nos capítulos 3 e 4). ....	28
<b>Tabela 3.3:</b> Comparação da densidade segundo a correlação de Feucht et al. (1985) com dados experimentais disponíveis. ....	38
<b>Tabela 3.4:</b> Comparação da tensão de ruptura predita pelo modelo com dados reais disponíveis. ....	39
<b>Tabela 3.5:</b> Comparação da temperatura <i>vicat</i> predita pelo modelo com dados reais disponíveis. ....	39
<b>Tabela 5.1:</b> Matriz de sensibilidade paramétrica para o modelo para a resina A. Os asteriscos (*) representam valores com módulo inferior a $5 \cdot 10^{-3}$ , incluindo valores nulos. ....	76
<b>Tabela 5.2:</b> Grupos de parâmetros e saídas gerados através da análise de sensibilidade. ....	78
<b>Tabela 5.3:</b> Novos grupos de parâmetros e saídas modificados em função de efeitos observados. ....	79
<b>Tabela 5.4:</b> Comparação entre os valores obtidos para os parâmetros relacionados com a iniciação por oxigênio. ....	84
<b>Tabela 5.5:</b> Comparação da produção e do índice de fluidez, dados pelo modelo, com os dados reais utilizados na estimação para as 4 resinas. ....	87
<b>Tabela 5.6:</b> Desvios padrão dos parâmetros calculados. ....	91
<b>Tabela 5.7:</b> Matriz de correlação entre os parâmetros. ....	91
<b>Tabela 5.8:</b> Resultados de produção e índice de fluidez, com dados de campanhas diferentes das utilizadas na estimação, para as 4 resinas. ....	94
<b>Tabela 6.1:</b> Entradas do reator após a otimização em relação aos valores iniciais. ....	106
<b>Tabela 6.2:</b> Propriedades iniciais e após a otimização realizada. ....	107
<b>Tabela A.1:</b> Expressões dos momentos para ordens 0, 1, 2 e 3. ....	116
<b>Tabela A.2:</b> Expressões para os termos $S_3$ , $S_{4a}$ e $S_{4b}$ para ordens 0, 1, 2 e 3. ....	118
<b>Tabela A.3:</b> Expressões para o termo $S_{4c}$ para ordens 0, 1, 2 e 3. ....	120
<b>Tabela A.4:</b> Expressões para os termos $S_{5a}$ e $S_{5b}$ para ordens 0, 1, 2 e 3. ....	122
<b>Tabela C.1:</b> Tabela de variáveis. ....	129
<b>Tabela C.2:</b> Tabela de componentes (X). ....	130
<b>Tabela C.3:</b> Tabela de parâmetros. ....	131
<b>Tabela C.4:</b> Tabela de índices. ....	131

## Abstract

The high pressure tubular reactor to produce low density polyethylene process has great importance and commercial interest. The polymerization of ethylene in this kind of reactor is a process highly known and studied, but even so the optimization of operation conditions or quality characteristics of polymer can generate great studies. The objective of this dissertation is to develop a detailed mathematical model of an industrial high pressure tubular reactor, to be used in process and product development. The model consists of a set of nonlinear differential equations describing mass, energy and momentum balances, and algebraic equations describing the parameters variation with operating conditions. The modeling assumptions are steady-state plug flow without axial dispersion, with multi-zone and multiple intermediate feeds, variation of the physical properties of the reaction mixture, and effects of fluid pulsed motion on pressure drop and heat transfer. The kinetic model considers the main reactions of initiation, propagation, chain transfer, termination, and decomposition. The properties are obtained from moments of "live" polymer and "bulk" polymer. The parameters were adjusted, by a methodology of sensitivity analysis and parameters estimation, and validated with real plant data.

**Keywords:** high pressure tubular reactor, LDPE, modeling and simulation, ethylene polymerization, parameters estimation.

## Resumo

O reator tubular de alta pressão para produção de polietileno de baixa densidade tem grande importância e interesse comercial. A polimerização do eteno neste tipo de reator é um processo altamente conhecido e estudado, mas, mesmo assim, a otimização das condições operacionais ou das características de qualidade do polímero podem gerar grandes estudos. O objetivo desta dissertação é desenvolver um modelo matemático detalhado de um reator tubular de alta pressão industrial, que possa ser utilizado para desenvolvimento de processo ou de produto. O modelo consiste de um conjunto de equações diferenciais não lineares, descrevendo balanços de massa, energia e quantidade de movimento, e equações algébricas que descrevem a variação dos parâmetros com as condições operacionais. As considerações da modelagem são estado estacionário, com escoamento em fluxo empistonado sem dispersão axial, com múltiplas alimentações e zonas de troca térmica, com variação das propriedades físicas da mistura reacional, e efeitos do movimento de pulsação na pressão e na troca de calor. O modelo cinético inclui as principais reações de iniciação, propagação, transferência de cadeia, terminação e decomposição. As propriedades são obtidas dos momentos dos polímeros "vivo" e "bulk". Os parâmetros foram ajustados, via metodologia que inclui análise de sensibilidade e estimação dos parâmetros, e validado com dados reais da planta.

**Palavras-chave:** reator tubular de alta pressão, PEBD, modelagem e simulação, polimerização do eteno, estimação de parâmetros.



# Capítulo 1

## Introdução

### 1.1 Motivação

Polietileno de baixa densidade (PEBD) é um dos polímeros mais estudados pelos pesquisadores atualmente, mesmo seu processo sendo antigo e conhecido. Esses estudos buscam sempre novos pontos de operação, novas resinas e o máximo de produção de polímero com qualidades desejadas.

Comercialmente, o PEBD é produzido a altas pressões, em reatores dos tipos autoclave e tubular. O processo de polimerização é feito em temperaturas em torno de 300°C (sabendo que a temperatura de decomposição do eteno é de 325°C), pressões de até 3000 atm e a iniciação da reação é feita, geralmente, com oxigênio em baixíssimas concentrações. Com temperatura de reação próxima à temperatura de decomposição do eteno, altas pressões e reação sensível ao ar, os reatores de altas pressões operam em condições extremas e perigosas.

Um simulador eficiente para o processo, que deve ser composto por um modelo representativo e uma interface amigável, pode ser usado para a definição das condições mais seguras de operação. As aplicações de um simulador para processos de polimerização podem ser divididas em duas áreas principais:

- desenvolvimento de processo, buscando não só condições operacionais que geram mais lucros, como também condições mais seguras para um processo que opera no limite de segurança e dos equipamentos;

- desenvolvimento de produto, buscando inovações ou melhoria das propriedades do polímero produzido, utilizando o modelo como uma "planta piloto", sem que haja necessidade de interferir na produtividade do processo real.

## 1.2 Objetivo

O presente trabalho tem o objetivo de desenvolver um modelo matemático, que descreva os principais fenômenos físicos e químicos que ocorrem em um reator tubular industrial para produção de PEBD via radicais livres a altas pressões. O modelo desenvolvido deverá ser ajustado e validado com dados reais e servirá como base para simulações computacionais do processo, descrevendo o comportamento do reator e as propriedades do polímero produzido.

## 1.3 Estrutura da Dissertação

Esta dissertação é estruturada em 7 capítulos, escritos de maneira que cada um seja, praticamente, independente de outro, contendo a própria revisão bibliográfica, seus resultados e conclusões.

O capítulo 2 contém uma descrição do processo, com um histórico sobre a produção de polietileno, alguns conceitos básicos sobre polietileno de baixa densidade e a reação que o produz, a polimerização via radicais livres. Além disso, tem uma descrição mais detalhada do reator tubular de alta pressão.

No capítulo 3 são discutidos os modelos cinético e de propriedades, iniciando com uma revisão do que já foi publicado na literatura sobre este assunto. Todas as reações consideradas no modelo cinético são discutidas e seus mecanismos detalhados. A técnica dos momentos e suas considerações são explicadas e as principais propriedades do polímero discutidas. Alguns resultados comparativos sobre as considerações do capítulo também são mostrados.

A modelagem do processo está no capítulo 4. Após uma revisão bibliográfica sobre o assunto, é feito um detalhamento sobre os balanços de massa, energia e quantidade de movimento, onde são discutidas as considerações específicas de cada item. Finaliza-se o capítulo com alguns resultados comparativos com dados reais.

---

O capítulo 5 contém a metodologia de ajuste do modelo: análise de sensibilidade e estimação de parâmetros. Inicialmente há uma discussão sobre os diferentes estudos encontrados na literatura sobre análise de sensibilidade do processo com suas entradas e os poucos trabalhos sobre estimação de parâmetros. A análise de sensibilidade do modelo frente a variações nas entradas e nos parâmetros é discutida, a fim de se entender a metodologia de estimação de parâmetros utilizada. Finalizando, é mostrado como o modelo foi validado e seus resultados para algumas simulações.

No capítulo 6, é apresentada a maneira com que o modelo foi implementado. Alguns tópicos sobre otimização do processo e a revisão bibliográfica sobre este assunto também estão neste capítulo.

Finalmente, no capítulo 7, são relatadas as conclusões gerais do trabalho e as sugestões para trabalhos futuros sobre modelagem em geral ou do reator tubular de alta pressão.



## Capítulo 2

### Descrição do processo

Polietileno é produzido desde os anos 30, quando foi descoberto de forma quase acidental. Desde então, nestes quase 70 anos, as pesquisas sobre este polímero não pararam e seu potencial foi sendo descoberto e ampliado cada vez mais. Este polímero pode ser produzido em reatores com características bem diferenciadas, desde reatores tubulares a altas pressões, a reatores em fase gás a baixas pressões.

Evoluindo do polímero altamente ramificado com baixa densidade, produzido em alta pressão, até copolímeros e polietilenos de altas densidades, existe hoje uma gama grande de resinas de polietileno com propriedades particulares para aplicações específicas.

Polietileno pode, industrialmente, ser produzido via radicais livres (a alta pressão) ou via coordenação (a baixa pressão). Este capítulo contém conceitos básicos do polietileno de baixa densidade, da reação de polimerização via radicais livres e do processo de alta pressão.

#### 2.1 Histórico

Os primeiros registros de preparação de polietileno são de H. von Pechmann em 1898. O polietileno era produzido a partir da decomposição de diazometano. Alguns anos depois, em 1933, a companhia britânica *Imperial Chemical Industries* (ICI), dentro de um programa de pesquisa de química de compostos orgânicos a altas pressões, descobriu que, em um experimento para estudar a reação do eteno com o benzaldeído a alta pressão, uma quantidade de cera branca ficava depositada na parede do reator. O material formado foi identificado

como polímero de eteno. Como o benzaldeído saiu do reator não-modificado, a reação não pôde ser reproduzida pois não se sabiam as condições de reação.

Em 1935, Michael Perrin estabeleceu as condições adequadas para a polimerização do eteno. Seus experimentos mostraram que traços de oxigênio presentes no reator formam peróxidos que se decompõem para iniciar a cadeia e, via radicais livres, iniciar o processo de polimerização. O polietileno produzido por Perrin era um material dúctil com temperatura de amolecimento em torno de 115°C, o que hoje é chamado de polietileno de baixa densidade.

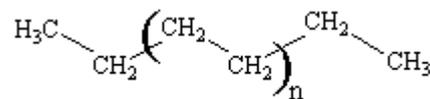
As propriedades deste novo material foram largamente estudadas e sua primeira aplicação foi em isolamento elétrico, por ser quimicamente inerte e flexível. Em 1937, já se produzia polietileno comercialmente. Após a Segunda Guerra Mundial, a Inglaterra utilizou o polímero em injetados e os Estados Unidos em filmes para embalagens.

Nos anos seguintes à Segunda Guerra, duas empresas, a Union Carbide e a Du Pont, fizeram grandes descobertas para a melhoria na qualidade e quantidade de polietileno produzido industrialmente. Foi descoberto que o grau de ramificações afeta as propriedades físicas e reológicas, o que melhorou o controle das propriedades em função das condições de polimerização.

Nos anos 50, Karl Ziegler e Giulio Natta desenvolveram métodos de polimerização catalítica do eteno a baixas pressões e temperaturas, produzindo polietilenos cristalinos com densidades médias e baixas. A partir daí, diferentes processos e diversos tipos de polietileno foram desenvolvidos, como polietileno de alta densidade, copolímeros polares de polietileno, polietileno de baixa densidade linear e polietileno de muito baixa densidade, aumentando a gama de aplicações do polímero (Peacock, 2000).

## 2.2 Polietileno de Baixa Densidade

Polietileno (PE) é formado através da polimerização do eteno (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>). A figura 2.1 mostra a estrutura de um polietileno puro, com sua unidade repetitiva (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-).

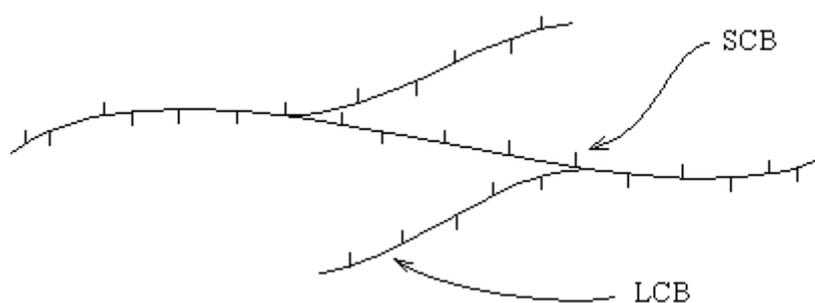


**Figura 2.1:** Estrutura do polietileno.

A densidade e o grau de ramificação do polietileno são as suas mais importantes propriedades física e molecular, respectivamente. Polietileno de densidade entre 0,910 e 0,925 g/cm<sup>3</sup> é classificado como polietileno de baixa densidade (PEBD). Polietileno de média densidade (PEMD) tem uma densidade na faixa de 0,926 a 0,940 g/cm<sup>3</sup>, e o polietileno de alta

densidade tem uma densidade entre 0,941 e 0,965 g/cm<sup>3</sup>. A densidade do polietileno é determinada pelo grau de ramificações curtas (do inglês, *short-chain branching*, ou, SCB). A diminuição do grau de SCB, aumenta a densidade do polietileno. É importante destacar que o tipo de ramificação e a distribuição do grau de ramificações são fortemente dependentes do processo de polimerização e das condições de operação do reator. O polietileno de baixa densidade é formado por moléculas altamente ramificadas com grau de ramificações curtas em torno de 20 e grau de ramificações longas (*long-chain branching*, ou, LCB) acima da unidade (Kiparissides et al., 1993). A figura 2.2 apresenta a estrutura do PEBD.

Fisicamente, o polietileno é um sólido flexível parcialmente cristalino. Suas propriedades são influenciadas pela proporção entre as fases cristalina e amorfa. A presença de ramificações na cadeia principal reduz sua cristalinidade.



**Figura 2.2:** Estrutura do polietileno de baixa densidade.

As numerosas ramificações curtas encontradas no PEBD reduzem o grau de cristalinidade a níveis mais baixos que o polietileno de alta densidade, resultando em um produto flexível com um baixo ponto de amolecimento. As ramificações longas conferem características para processamento de sopro. Como aplicações, pode-se destacar o uso em embalagens flexíveis em geral, peças e frascos flexíveis, lonas agrícolas e filmes para estufas. Suas características incluem ótima resistência ao impacto, rasgadura e alongamento e elevada resistência à luz solar.

## 2.3 Polimerização via radicais livres

A polimerização via radicais livres é uma reação de poliadição induzida por radicais formados por agentes ou iniciadores. Este tipo de reação pode ser encontrado em diferentes processos, podendo ser conduzida em fase emulsão, suspensão, solução ou *bulk* (Zhang, 1996).

A reação ocorre através do ataque de um centro ativo (elétron desemparelhado) ao monômero insaturado (Zacca, 1993). As etapas da polimerização via radicais livres podem ser resumidas em:

- iniciação: formação do radical ou centro ativo;
- propagação: crescimento da cadeia via adição de moléculas de monômero aos centros ativos;
- transferência de cadeia: transferência do centro ativo a uma outra molécula, que pode ser o monômero, o polímero, agentes de transferência, o solvente, iniciadores, etc.
- terminação: eliminação do centro ativo;
- cisão: quebra de uma molécula de polímero;
- decomposição do monômero ou do polímero.

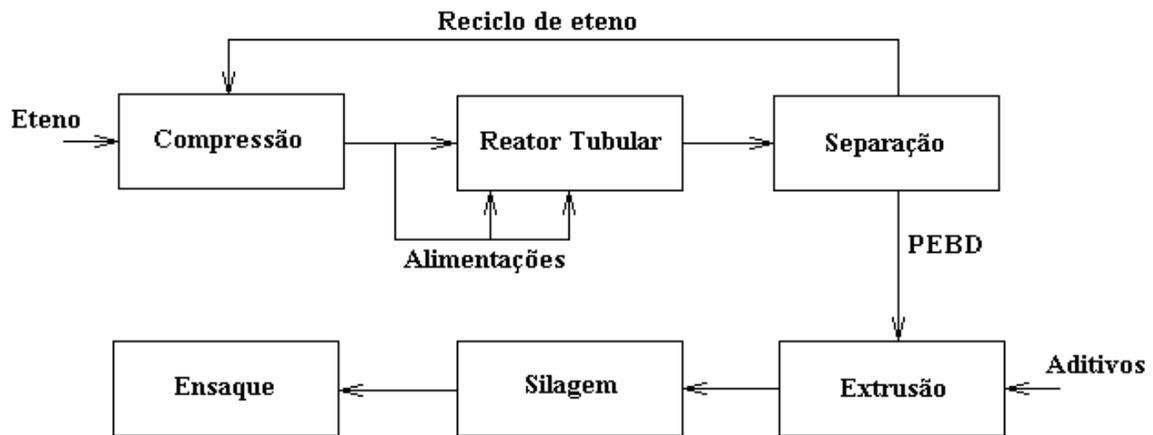
Diversos modelos podem ser utilizados para descrever a cinética da polimerização via radicais livres. No capítulo 3, serão discutidos os diversos modelos cinéticos desenvolvidos ao longo dos anos.

## 2.4 Reator Tubular de Alta Pressão

O processo de polimerização a alta pressão via radicais livres pode ser feito em dois tipos de reatores: tubular ou autoclave. Em ambos os casos, a reação via radicais livres é conduzida a pressões muito altas, entre 1000 a 3500 atm, e temperaturas entre 140 e 330°C na presença de iniciadores, tais como, azo-compostos, peróxidos orgânicos ou oxigênio.

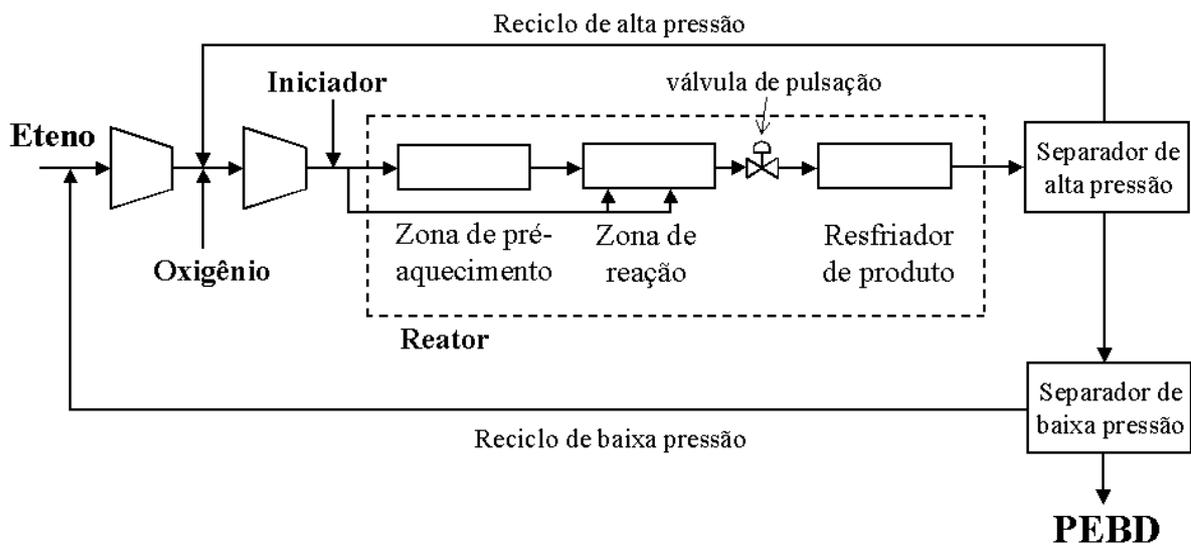
O processo tubular a alta pressão inclui três unidades: a unidade de compressão, o reator e o sistema de separação do produto. O reator tubular consiste de um tubo em forma de espiral com comprimentos de até 1 quilômetro e diâmetros da ordem de centímetros, com relação comprimento-diâmetro entre 250 e 12000. O calor da reação é parcialmente removido através da transferência de calor entre o meio reacional e uma camisa contendo um fluido, geralmente água, escoando. Completando o processo, conforme mostra a figura 2.3, tem-se as unidades de extrusão, silagem e ensaque do polietileno formado. A conversão de monômero nos reatores tubulares é em torno de 25%, com tempo de residência de, no máximo, 2 minutos.

Em relação ao calor envolvido no processo, o reator pode ser dividido em zonas, conforme ilustra a figura 2.4, incluindo uma zona de pré-aquecimento, onde o fluido que escoo na camisa tem a função de aquecer o meio reacional para que atinja temperatura de até 300°C, suficiente para iniciar a reação; uma ou mais zonas de reação, onde a reação acontece e o fluido da camisa tem a função de remover o calor gerado pela reação; e uma zona de resfriamento.



**Figura 2.3:** Esquema simplificado do processo para produção de PEBD em um reator tubular de altas pressões.

Eteno com altíssimo grau de pureza é alimentado na seção de compressão, onde passa por dois compressores. O compressor primário comprime o eteno até para pressões em torno de  $200 \text{ kgf/cm}^2$  e o compressor secundário até a pressão de reação. Na zona de compressão, o eteno se mistura com o reciclo de eteno proveniente da seção de separação. O eteno pressurizado pode receber iniciadores ou agentes de transferência. Os iniciadores são, em geral, peróxidos orgânicos, mas também é utilizado oxigênio para iniciação da cadeia. Os agentes de transferência também são chamados de modificadores de cadeia, pois são responsáveis pela modificação da estrutura do polímero (ramificações). Por essa razão, os modificadores são utilizados para manipulação das propriedades finais do polímero. Após a compressão, a corrente é separada em duas, onde uma é alimentada na entrada frontal e a outra distribuída nas entradas laterais.



**Figura 2.4:** Fluxograma simplificado do processo de produção de PEBD em um reator tubular de altas pressões.

No início do reator, a mistura é aquecida até atingir a temperatura de iniciação. A partir daí, a camisa passa ter a função de retirada do calor gerado pela reação. Uma válvula na seção final do reator auxilia a remoção de depósitos de polímero nas paredes do reator, pois isso afeta o desempenho do mesmo reduzindo o coeficiente de transferência de calor. A válvula funciona através de abertura e fechamento periódico, gerando pulsos de pressão. A posição da válvula pode estar antes (figura 2.4) ou após a zona de resfriamento, em função do grau de reatividade do meio nesta região.

Após o resfriamento, a mistura segue para a seção de separação do gás não reagido do polímero formado. O gás é reciclado para o início do processo e o polímero segue para a extrusão, onde é homogeneizado e recebe os aditivos, principalmente anti-oxidantes. O produto extrudado na forma *pellets*, consistindo de uma resina de PEBD, está pronto para ser armazenado.

O reator tubular industrial utilizado para validação do modelo produz 4 tipos de resinas diferentes de polietileno, nomeadas por A, B, C e D, que se diferenciam, principalmente, pelo índice de fluidez e pela densidade. A camisa de troca térmica deste reator é dividida em 5 zonas: uma de pré-aquecimento com vapor d'água, três zonas de reação e uma zona de resfriamento, sendo as 4 últimas com água. Além da alimentação frontal, existem três alimentações laterais com composições diferentes de iniciador, modificador, eteno e oxigênio.

## 2.5 Referências Bibliográficas

Kiparissides, C., Verros, G., MacGregor, J. F., **Mathematical Modeling, Optimization, and Quality Control of High Pressure Ethylene Polymerization Reactors**, J. Macromol. Chem. Phys., C33(4), p. 437-527, 1993.

Peacock, A. J., **Handbook of Polyethylene**, 2000.

Zacca, J. J., **Distributed Parameter Modelling of the Polymerization of Olefins in Chemical Reactors**, PhD thesis, University of Wisconsin, Madison, 1995.

Zhang, S. X., **Modelling and Experimental Studies of Free Radical Polymerization Reactors**, PhD Thesis, University of Wisconsin, Madison, 1996.

## Capítulo 3

### Modelo Cinético e Propriedades

A importância do conhecimento da cinética de polimerização via radicais livres do eteno em alta pressão justifica o grande número de artigos e livros publicados sobre este assunto. Cada efeito observado na condução da reação gera estudos que podem concluir sobre a necessidade um modelo que descreva tal efeito. A condução da reação de diferentes formas, com inúmeras configurações de alimentação e remoção do calor, torna o modelo cinético um ponto importante para a simulação do processo.

Um modelo cinético que descreva o comportamento do meio reacional nas condições de operação e em condições mais críticas é fundamental para poder prever os limites operacionais para algumas variáveis do processo. Além disso, é da cinética que dependem as principais propriedades do polímero. Assim, estudos de melhorias de operação e qualidade do produto dependem fortemente de um bom modelo cinético.

#### 3.1 Revisão bibliográfica

No início da década de 70, Ehrlich e Mortimer (1970) fizeram um estudo bem aprofundado sobre a polimerização do eteno. Nesse trabalho, são apresentados procedimentos para se obter as equações de taxa de reação, incluídos efeitos de temperatura e pressão. Também são apresentados os parâmetros cinéticos para a reação de transferência de cadeia para um grande número de agentes, alifáticos e aromáticos. Além desta reação são estudadas as reações de iniciação por oxigênio e por raios gama, propagação, terminação por combinação e por desproporcionamento, transferência ao monômero e ao polímero, cisão beta e transferência intramolecular (ou *backbiting*).

Roedel et al. (1953) (citado por Ehrlich e Mortimer, 1970) propuseram que a reação de transferência intramolecular (*backbiting*) é responsável pela formação de ramificações curtas (SCB). Essa consideração será discutida na seção de descrição de cada reação.

Agrawal e Han (1975) consideraram, em seu trabalho, as reações de iniciação por peróxido, propagação, terminação, transferência ao monômero, ao polímero e ao solvente, e cisão beta. Para a determinação das equações de taxa de reação, foram consideradas hipóteses como: taxa de geração igual a de terminação de radicais livres (hipótese de "estado quase estacionário" ou QSSA – *quasi steady-state assumption*) e etapa de terminação governada apenas pela combinação. Neste trabalho, chegou-se a conclusão de que a reação de transferência de cadeia alarga a distribuição de peso molecular.

Chen et al. (1976) estudaram a influência da reação de cisão beta na distribuição de peso molecular e concluíram, comparando com dados experimentais, que há redução da diferença entre o modelo e a planta para resultados de polidispersão, quando essa reação é considerada. O modelo permitiu a determinação dos primeiros momentos para radicais e polímero e o grau de ramificações longas. Além da reação de cisão beta, o trabalho considerou as seguintes reações: iniciação por peróxido, propagação, terminação por combinação e por degradação térmica e transferência ao polímero. No trabalho de Han e Liu (1977), a cinética foi baseada nos estudos de Agrawal e Han (1975) e de Chen et al. (1976).

Lee e Marano (1979) também desenvolveram um modelo com cinética baseada no trabalho de Agrawal e Han (1975), com as diferenças de considerar a reação de terminação por desproporcionamento e de não considerar a hipótese de QSSA para os radicais. Nesse trabalho, foi considerado como única geradora de energia a reação de propagação.

Buback (1980) estudou a ocorrência da reação de iniciação térmica do eteno na polimerização a altas pressões. Uma série de experimentos, monitorados por espectroscopia de infravermelho, fizeram com que se concluísse que a iniciação térmica é de terceira ordem em relação à concentração de eteno.

Goto et al. (1981) estabeleceram constantes cinéticas a partir de dados experimentais, considerando um modelo cinético semelhante ao de Ehrlich e Mortimer (1970), à exceção da decomposição de iniciador, que consideraram uma reação, paralela à formação de radicais, de formação de espécies inertes. Além dessa, as demais reações consideradas foram: propagação, terminação, transferência para o monômero, para o solvente e para o polímero, transferência de cadeia intramolecular e cisão beta de radicais terciários e secundários.

Um modelo simplificado para predição dos perfis de temperatura e conversão e estudos de fluido-dinâmica foi estudado por Donati et al. (1982). O modelo considerou apenas as reações de iniciação (por peróxido e por oxigênio), propagação e terminação (por combinação e por desproporcionamento). Todos os radicais, independente do tamanho, foram considerados como uma única espécie, semelhante ao cálculo da concentração de momento para radicais de ordem zero. (Os aspectos teóricos da utilização de momentos no modelo cinético serão apresentados posteriormente.)

Ehrlich e Hollar (1983) utilizaram cinética semelhante à proposta por Chen et al. (1976), com a substituição do balanço de momentos duplos pela taxa instantânea do grau de polimerização médio em número e com a consideração de dois tipos de iniciação por oxigênio, rápida e lenta. Foi estudado o efeito de considerar a reação de iniciação térmica do eteno a altas temperaturas, e concluiu-se que essa consideração melhora os resultados e explica o fato de que, sob condições onde a taxa de geração de calor pela polimerização supera a taxa de remoção do calor pela camisa, há decomposição térmica do eteno.

Estudos sobre a validade da hipótese de QSSA para os radicais foram feitos no trabalho de Yoon e Rhee (1985), onde foi observada uma diferença muito pequena nos resultados ao considerar tal hipótese. Para fins de maximização da produção, também foi utilizado um modelo cinético simplificado com reações de iniciação por peróxido, propagação, terminação por combinação, transferência ao monômero e transferência ao polímero, com parâmetros cinéticos baseados nos trabalhos de Chen et al. (1976) e de Lee e Marano (1979).

A validade da hipótese de QSSA para os radicais também foi comprovada por Gupta et al. (1985). As reações consideradas foram: iniciação por peróxido, propagação, terminação por combinação, transferência de cadeia para o solvente e para o polímero, transferência intramolecular (*backbiting*) e cisão beta de radicais terciários, como formadora de grupos vinilideno, e secundários, como formadora de grupos vinílicos. As constantes cinéticas foram baseadas nas determinadas por Goto et al. (1981). Em um trabalho posterior (Gupta, 1987) foram feitos mais estudos sobre o efeito de múltiplas injeções laterais e predição de conversão, temperatura e pesos moleculares em função da posição axial.

Para estudos de otimização de um reator tubular, a fim de maximizar a conversão e obtenção de pesos moleculares e polidispersão em função das condições operacionais, Kiparissides e Mavridis (1985) desenvolveram um modelo matemático onde consideraram a hipótese de QSSA, com as reações de iniciação, propagação, terminação por combinação e por desproporcionamento, transferência ao polímero, ao monômero e ao solvente e a reação de cisão beta. Assumiram ainda eficiência dos iniciadores constante e taxas de reação independentes da viscosidade.

Constantes cinéticas a partir de dados de planta foram determinadas por Shirodkar e Tsien (1986), para as reações de propagação, terminação por combinação e por desproporcionamento, transferência de cadeia ao monômero e ao polímero e *backbiting* (geradora de ramificações curtas - SCB). Foi verificado que os valores dessas constantes variaram significativamente em relação aos trabalhos anteriores, Ehrlich e Mortimer (1970), Lee e Marano (1979) e Goto et al. (1981).

O modelo desenvolvido por Ray e Hamer (1986) para estudos operacionais e de otimização, considerou as reações de iniciação por peróxido, propagação, transferência ao monômero, ao solvente, ao iniciador e ao polímero, com a possibilidade de reiniciação, terminação por combinação e por desproporcionamento e terminação com ligação dupla, e momentos de radicais e polímero para cálculo dos pesos moleculares médios e polidispersão.

Vários trabalhos foram publicados por Brandolin et al. (1988 a 1999) a respeito do modelo cinético para polimerização do eteno. Em 1988, Brandolin et al. (1988) utilizaram uma cinética com as reações de iniciação por oxigênio, propagação, terminação por combinação, degradação térmica (com mecanismo equivalente a cisão beta, de acordo com Chen et al., 1976), transferência ao polímero e ao solvente. Nesse trabalho, foi verificado que é possível aproximar as prováveis etapas da iniciação por oxigênio, como uma reação global descrita com ordem  $n$  para a concentração de oxigênio. Dados experimentais de reatores com diferentes configurações e operando com oxigênio como iniciador, levaram a concluir que essa ordem  $n$  deve ser de 1,1.

Zabisky et al. (1992) propuseram um mecanismo cinético bem completo para descrever as taxas de polimerização e as propriedades do polímero, incluindo copolimerização. As reações consideradas foram: iniciação por peróxido, iniciação térmica, propagação, terminação por combinação e por desproporcionamento, transferência ao monômero, ao polímero e ao solvente ou agente de transferência, *backbiting* e cisão beta de radicais terciários e secundários. Diferentemente de Brandolin et al. (1988), que considerou ordem de reação de 1,1 para iniciação com oxigênio, Zabisky et al. (1992), considerando-a muito empírica, dividiu a iniciação por oxigênio em etapas, iniciação, inibição e reiniciação ou iniciação lenta por oxigênio. Os parâmetros cinéticos foram determinados através da comparação do modelo com dados de reatores industriais.

Para predição de conversão e qualidade, Villermaux et al. (1992a) desenvolveram um trabalho baseado em um "modelo de tendência" (Villermaux, 1984), intermediário entre um modelo analítico completo e um modelo do tipo "caixa-preta". Foi considerada hipótese de QSSA, com as seguintes reações: iniciação por decomposição de iniciador, propagação, transferência intramolecular, transferência para o polímero, para o solvente, iniciador ou agente de transferência, terminação por desproporcionamento e cisão beta de radicais secundários e terciários. Em um trabalho posterior (Villermaux et al., 1992b), utilizando o modelo desenvolvido, foram determinados os parâmetros cinéticos com dados experimentais de um reator de mistura em escala de bancada, juntamente com estudo sobre a influência da pressão e da temperatura na qualidade do produto.

No trabalho de Kiparissides et al. (1993) foram feitos testes de hipótese de QSSA para os radicais e verificou-se a validade de tal hipótese. O modelo desenvolvido também considerou a possibilidade de copolimerização e as seguintes reações: iniciação por peróxido, propagação, terminação por combinação e por desproporcionamento, transferência ao monômero, ao polímero e ao agente de transferência e cisão beta.

Secchi (1994) estudou o efeito da troca térmica sobre o desempenho no reator tubular, considerando cinética similar ao de Brandolin et al. (1988), com reações de iniciação por oxigênio com ordem 1,1 e momentos de ordem bivariável.

Kaylon et al. (1994) (citado por Pereira, 1997) desenvolveram um modelo para estudo das propriedades reológicas do polímero. O modelo cinético considerava: iniciação por peróxidos (2 tipos), propagação, terminação por combinação, transferência ao polímero e ao

solvente, *backbiting* e cisão beta de radicais terciários e secundários. Foram feitas comparações dos resultados de 3 resinas diferentes produzidas.

Um estudo aprofundado sobre a cinética de polimerização via radicais livres foi feito por Zacca (1995). Foram estudados os mecanismos das reações de iniciação, propagação, transferência, terminação, cisão e decomposição de monômero.

Com o objetivo de verificar a importância da difusão axial no desempenho do reator, Secchi e Pereira (1998) desenvolveram um modelo dinâmico, cuja cinética inclui as reações de iniciação por oxigênio, propagação, terminação por combinação e por degradação térmica, transferência de cadeia ao monômero, ao polímero e ao solvente, *backbiting* e cisão beta de radicais terciários e secundários. Para a determinação das propriedades, o trabalho incluiu o uso de momentos de ordem bivariável para radicais e polímero.

Secchi e Bolsoni (1998a e 1998b) fizeram uma análise dos efeitos das condições de operação para estudos de otimização do reator, além de estabelecerem correlações para coeficientes de troca térmica. O modelo cinético considerado foi o mesmo de trabalhos anteriores (Secchi, 1994 e Secchi e Pereira, 1998).

Kiparissides et al. (1998) estudaram o uso de pseudo-constantes cinéticas para o cálculo de distribuição de peso molecular em copolimerização. Foi utilizada cinética baseada nos mecanismos estudados em trabalhos anteriores (Kiparissides et al., 1993), aproximando as equações de copolimerização binária por equações de homopolímero. A consideração de hipótese de QSSA foi validada, permitindo considerável redução no tempo de simulação. Neste trabalho, foram utilizados momentos "bulk" para contornar o problema do aparecimento de momentos de ordem superior nas equações de balanço de momentos.

Estudos para predição da concentração de grupos vinílicos no polietileno, para modificação da resina pós-reator com peróxidos, foram feitos por Brandolin et al. (1999). No modelo, foram utilizados momentos duplos em tamanho de cadeia e número de grupos vinílicos na molécula de polímero.

## 3.2 Modelo Cinético

Foi desenvolvido um modelo cinético baseado no trabalho de Zabisky et al. (1992) com algumas modificações, que considera as principais reações de iniciação, propagação, transferência, terminação, *backbiting*, cisão beta e decomposição. A seguir serão detalhadas as reações consideradas.

Antes do detalhamento de cada uma das reações, é necessário definir as espécies presentes no meio: peróxido iniciador do tipo  $i$  ( $I_i$ ), oxigênio, peróxido formado pela inibição

do oxigênio ( $RO_2$ ), monômero ( $M$ ), agente de transferência ou solvente ( $TA$ ) e polímero. As moléculas de polímero presentes podem ter na terminação um radical livre ou não, podendo ser de tamanho que varia de 1 até infinitas unidades repetitivas. Uma molécula de polímero de tamanho  $n$  que contém um radical livre é denominado polímero vivo, com representação  $P_n$ . Com essa definição, a molécula de radical formada na iniciação é identificada como  $P_1$ . Uma aproximação considerada é que um polímero vivo só contém um único ponto de crescimento de cadeia, ou radical livre. A molécula de polímero terminada de tamanho  $n$  é denominado polímero morto, com representação  $D_n$ .

### 3.2.1 Iniciação

Há muitas maneiras de se conduzir o início da reação de polimerização de eteno via radicais livres, através de compostos iniciadores ou influências físicas, como radiação ultravioleta ou calor. Muitas substâncias podem agir como iniciadores se decompondo termicamente para formar radicais livres, tais como oxigênio, peróxidos orgânicos ou hidroperóxidos, azo-compostos, reagentes organometálicos ou agentes redox (Zacca, 1995).

No modelo cinético que está sendo considerado, a reação de iniciação pode ser através da iniciação por peróxido iniciador, iniciação por oxigênio e iniciação térmica.

Os iniciadores de cadeia têm geralmente eficiência baixa, devido a reações em paralelo, apresentando uma taxa de decomposição do iniciador diferente da taxa de iniciação de cadeia. A decomposição do peróxido iniciador  $I_i$ , com eficiência de iniciação  $f_i$ , para formar radicais livres, pode então ser representada por uma reação do tipo



onde  $n_i$  é o número de radicais formados por molécula de iniciador, geralmente 2. Neste caso, é assumido que os  $n_i$  radicais tem a mesma reatividade.

A iniciação do eteno por oxigênio, primeiramente citada por Fawcett et al. (1938) (citada por Zabisky et al., 1992), não tem mecanismo totalmente conhecido. Ehrlich et al. (1958) estudaram o efeito do oxigênio e encontraram as primeiras constantes cinéticas para a reação, além de encontrarem faixas de temperatura e pressão para a iniciação e para a inibição.

Diferentes estudos tentaram modelar a iniciação por oxigênio (Brandolin et al., 1988, Zabisky, 1992). Muitos deles consideraram ordem 2 para a reação, contudo, tais modelos apresentam picos agudos de temperatura, enquanto, na prática, obtém-se ascensão rápida, seguida de uma queda mais lenta, fazendo com que o pico tenha uma forma mais arredondada. No trabalho de Brandolin et al. (1988), o uso de ordem 1,1 para a iniciação por

oxigênio foi para tentar explicar este fenômeno. Contudo, o trabalho de Zabisky et al. (1992) considerou a reação de inibição antes estudada por Ehrlich et al. (1958). Neste caso, o oxigênio age como dois iniciadores, um rápido, responsável pela rápida elevação inicial da temperatura, e outro lento, responsável pelo arredondamento do pico. A decomposição do oxigênio é definida como



Uma reação adicional (equação 3.3) para a iniciação por oxigênio é a reação de inibição cujo mecanismo foi postulado por Tatsukami et al. (1980) (citado por Zabisky et al., 1992).



A iniciação lenta a altas temperaturas é explicada pela decomposição de peróxido oriundo da inibição do oxigênio, representada pela equação 3.4.



O eteno pode também combinar-se termicamente a altas temperaturas para formar um radical. Conforme estudo de Buback (1980), esta reação pode ser considerada como de terceira ordem para o eteno.



### 3.2.2 Propagação

A equação 3.6 representa a reação de propagação no modelo cinético considerado.



A reação de propagação é o crescimento da cadeia através da combinação de polímero vivo de tamanho  $n$  com o monômero, aumentando a cadeia em uma unidade, gerando polímero vivo de tamanho  $(n+1)$ . Tanto para a reação de propagação, quanto para as demais reações que envolvem espécies poliméricas de tamanho variável, é considerado que a reatividade independe do tamanho da cadeia.

O calor gerado pela reação de propagação é o principal responsável pelo calor gerado na polimerização em geral, já que as contribuições das demais reações, neste caso, é desprezível.

### 3.2.3 Transferência

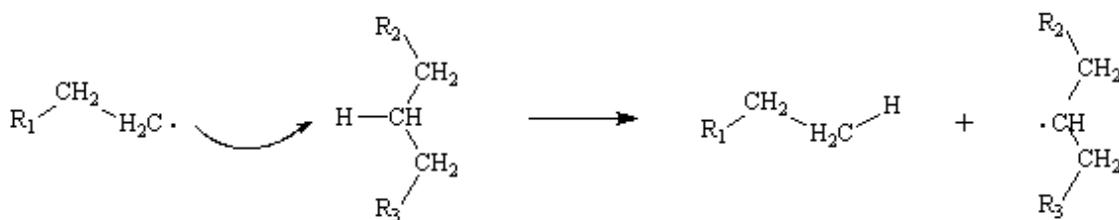
A transferência é uma reação onde a reatividade de um radical é transferida para outra molécula. O polímero vivo pode reagir com uma molécula para remover um fragmento, geralmente um átomo de hidrogênio, formando polímero morto e deixando o resto da molécula com um elétron desemparelhado (Ehrlich e Mortimer, 1970). As moléculas, com as quais o polímero vivo faz a transferência podem ser monômero, polímero, solvente, impurezas ou os agentes de transferência, também chamados de modificadores de cadeia, que são responsáveis pela manipulação das propriedades do polímero.

A transferência ao monômero é a transferência da reatividade do polímero vivo para o monômero, formando um polímero morto e um radical de monômero, ou polímero vivo de tamanho unitário. A equação 3.7 apresenta a reação de transferência ao monômero considerada no modelo deste trabalho.



A transferência ao polímero é a reação de transferência da reatividade do polímero vivo para uma molécula de polímero morto, formando um polímero morto a partir do primeiro e um polímero vivo com radical em carbono não terminal a partir do segundo reagente.

A transferência também poderia ser para um carbono terminal, mas a probabilidade desta ocorrência é muito baixa, já que o tamanho da cadeia, e, conseqüentemente, a quantidade de carbonos não terminais dispostos a fornecer um átomo de hidrogênio para o polímero vivo, é muito grande.



**Figura 3.1:** Mecanismo da reação de transferência ao polímero.

A reação de transferência ao polímero é responsável pela formação de ramificações longas (*LCB*) no polímero. Conforme mostra o mecanismo da figura 3.1, o polímero vivo formado, com centro ativo em carbono não terminal, ou interno, na presença de monômero em excesso, tende a formar cadeias a partir deste centro formado, considerando que a molécula já possuía duas ramificações com comprimento grande, representadas pelas ramificações  $R_2$  e  $R_3$ .

A formação de LCB, então, compreende duas etapas: a transferência ao polímero, segundo mecanismo da figura 3.1, seguido pela propagação do polímero vivo formado, a partir do centro ativo em carbono interno, na presença de monômero. A equação 3.8 apresenta a maneira de modelar esta reação. O polímero vivo  $P_m$  formado é responsável pela formação da ramificação de cadeia longa.



A reação de transferência ao agente de transferência ou ao solvente é a transferência da reatividade do radical do polímero vivo para o agente,  $TA$ , formando um polímero morto e um radical do agente de transferência. Esse radical pode ser aproximado por um polímero vivo de tamanho  $x$ , número de unidades repetitivas dentro do agente, independente dos substituintes do carbono que contém o centro ativo. Esta aproximação é válida para modificadores de cadeia pequena, com massa molar próxima à massa do eteno, com radical em carbono terminal. A equação 3.9 apresenta essa reação do modelo.



### 3.2.4 Terminação

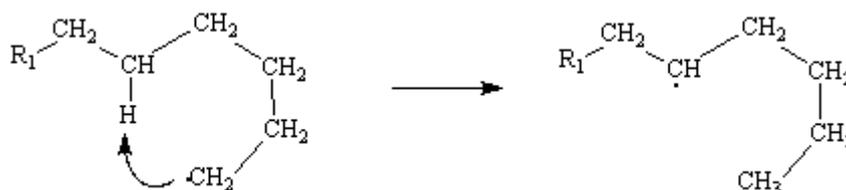
A terminação é a reação entre dois polímeros vivos para formar uma ou duas moléculas de polímero morto. A reação pode ser através de duas maneiras, por combinação ou por desproporcionamento.

A reação de terminação por combinação considerada no modelo está apresentada na equação 3.10 e a reação de terminação por desproporcionamento está apresentada na equação 3.11.



### 3.2.5 Backbiting

A reação de transferência intramolecular ou *backbiting* é a transferência do centro ativo do polímero vivo, presente em um carbono terminal, ou externo, para um carbono interno da mesma molécula de polímero (*back-bite*). Esta reação é responsável pela formação de ramificações curtas conforme mostra o mecanismo proposto por Roedel (1953) (citado por Ehrlich e Mortimer, 1970) da figura 3.2. Com a inserção de um monômero no novo centro ativo, múltiplos *back-bites* podem ser formados, gerando um grande número de ramificações curtas (SCB), semelhante ao que foi discutido na transferência ao polímero para formação de ramificações longas (LCB).



**Figura 3.2:** Mecanismo da reação de *backbiting*.

A reação de *backbiting* pode ser representada pela equação 3.12, onde um polímero vivo reage, intra-molecularmente, formando outro polímero vivo ramificado.



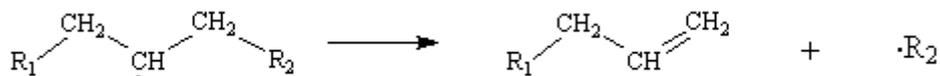
### 3.2.6 Cisão beta

A presença de grupos vinílicos no polímero é explicado pelas reações de terminação por desproporcionamento, transferência ao monômero e cisão beta. Entretanto, pode-se assumir que a taxa de formação desses grupos via reação de cisão beta é maior que a taxa de formação via os outros dois tipos de reação (Kiparissides et al., 1993).

A reação de cisão beta é a reação entre um radical e um polímero morto, formando um novo polímero vivo e duas moléculas de polímero morto. Essa reação pode ser dividida em duas etapas, sendo a primeira o ataque ao polímero morto pelo centro ativo do polímero vivo e a abstração de um hidrogênio, formando um polímero vivo com radical em um carbono interno. Esta etapa é semelhante à formação de polímero vivo com radicais em carbonos internos, via transferência para o polímero. A etapa seguinte é a cisão deste novo radical, formando um polímero morto e um polímero vivo. A figura 3.3 apresenta o mecanismo da segunda etapa desta reação e a equação 3.13 apresenta como pode ser modelada esta reação.



As ligações duplas formadas pela cisão beta podem reagir com radicais, por uma reação do tipo da propagação, produzindo radicais internos que podem propagar formando ramificações longas. Como no processo que está sendo considerado, a conversão de monômero é baixa, a concentração de ligações duplas terminais, e, conseqüentemente, este tipo de reação, podem ser negligenciados (Zabisky et al., 1992).



**Figura 3.3:** Mecanismo da reação de cisão beta.

### 3.2.7 Decomposição

A decomposição do eteno a altas temperaturas é um ponto crítico no estudo da cinética de polimerização do eteno. Complexas reações já foram propostas em diversos trabalhos como o de Huffmann et al. (1974) (citado por Zacca, 1995), que fez um estudo teórico de decomposições em reatores de polietileno. Se a temperatura da reação exceder 300°C, eteno e polietileno se decompõem rapidamente gerando calor e produtos gasosos leves, como metano e hidrogênio, além de carbono sólido. As seguintes reações podem ocorrer (Peacock, 2000):



Os gases liberados nestas reações formam uma mistura altamente explosiva que elevam a temperatura para mais de 500°C e pressões para acima de 3500 atm. Essas decomposições podem ser causadas por fatores como incrustação de polímero na parede, má mistura axial, pontos quentes, etc. (Zacca, 1995).

Uma maneira de simplificar as reações de decomposição está representada pelas equações 3.17 e 3.18, decomposição de monômero e decomposição de polímero, respectivamente (Zabisky et al., 1992).





### 3.2.8 Alterações no modelo cinético

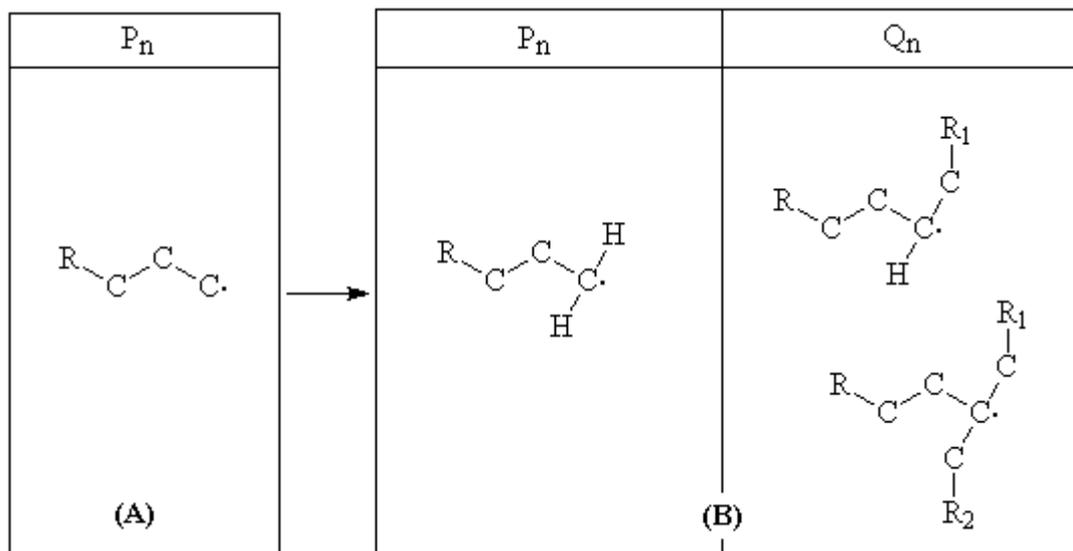
Alterações no modelo cinético foram necessárias para uma melhor representatividade do modelo desenvolvido. A análise dos dados reais de operação mostrou a necessidade de tais alterações. A seguir serão discutidas as alterações que foram feitas e os fatos geradores de tais modificações.

Para reduzir o índice de fluidez, faz-se a redução da vazão de alimentação de agente de transferência, ou modificadores de cadeia, como propeno, buteno ou hexeno. Contudo, tal redução faz com que a temperatura suba além do patamar ideal para reação, com diferenças de mais de 50°C, suficiente para a decomposição térmica do eteno. Para contornar esse problema, juntamente com a redução da alimentação de agente, faz-se a redução de oxigênio, diminuindo a reação de iniciação para manter o perfil de temperatura praticamente inalterado.

Podem existir várias maneiras de explicar esse fato, através de fenômenos físico ou químico. Fisicamente, pode ser explicado que o agente de transferência absorve parte do calor gerado pela reação. Quanto maior a quantidade de agente, menos calor fica disponível para o aumento de temperatura. Esta hipótese pode ser eliminada pois a razão agente/eteno na alimentação é da ordem de  $10^{-3}$ , ou seja, não há agente suficiente para a redução da temperatura mencionada.

Outra maneira de explicar o fenômeno é quimicamente. O agente pode estar participando de uma reação concorrente com o eteno, com calor de reação inferior. Quando está presente em maior quantidade, ocorre mais essa reação reduzindo o calor de reação global aparente. Tal hipótese pode ser comprovada, verificando a reação do radical de eteno com o buteno, por exemplo, cujo calor é em torno de 25% inferior ao da reação entre o radical de eteno e o eteno. A seguir serão discutidas as alterações propostas, que concordam com esta última hipótese.

Inicialmente, é necessário definir uma nova espécie presente no meio reacional. O modelo anterior considera que todo radical ou polímero vivo presente é de um mesmo tipo ( $P_n$ ), independente do número de substituintes do carbono que contém o radical. Só que a reatividade de um polímero vivo com um radical em um carbono primário (externo) é mais alta do que um polímero vivo com um radical em um carbono secundário ou terciário (interno). Assim, a espécie polímero vivo foi dividida em polímero vivo com terminação em radical de carbono primário e polímero vivo com terminação em radical de carbono secundário ou terciário. A figura 3.4 mostra um esquema representativo desta alteração.



**Figura 3.4:** Polímero vivo para o modelo cinético (A) e para o modelo cinético alterado (B).

Com a presença da espécie  $Q_n$ , algumas reações precisam ser redefinidas. O oxigênio pode reagir tanto com o radical primário, quanto com os radicais secundários/terciários. Assim, a reação de inibição por oxigênio pode ser dividida em duas:



A reação de transferência ao agente passa a formar polímero vivo com terminação radical secundário ou terciário com tamanho  $x$ ,  $Q_x$ , onde  $x$  é o número de unidades repetitivas dentro do agente de transferência. Por exemplo, para o buteno,  $x$  é igual a 2, pois existem 2 unidades repetitivas dentro da molécula de buteno.

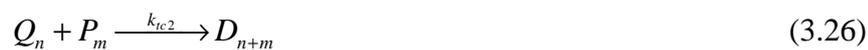


A propagação pode ser dividida em quatro reações diferentes. A primeira é a reação do radical primário com o monômero, cujo calor de reação é o mesmo da reação do modelo com apenas  $P_n$ . A segunda é a reação entre o monômero e o polímero vivo com terminação em radicais secundários ou terciários. A terceira é a reação entre  $P_n$  e o agente de transferência. Os calores de reação da segunda reação e da terceira reação têm aproximadamente o mesmo valor. Uma quarta reação de propagação pode existir entre  $Q_n$  e o agente de transferência, mas esta reação pode ser desconsiderada pois a reatividade entre os dois reagentes é muito baixa devido a fenômenos de impedimento estérico.





Analogamente, as reações de terminação e de transferência ao monômero também podem ser subdivididas, conforme representação abaixo.



Pelo mesmo motivo da desconsideração da propagação do polímero vivo com terminação em radical secundário ou terciário,  $Q_n$ , com o agente de transferência, as reações de terminação entre dois polímeros vivos  $Q_n$  foram desconsideradas.

Outras duas reações devem ser modificadas. São as reações de formação de ramificações: a transferência ao polímero e *backbiting*. A reação de transferência ao polímero, conforme mostra o mecanismo da figura 3.1, forma um radical em um carbono secundário formador de ramificações longas, ou seja, o polímero vivo formado deve ser considerado da espécie  $Q_n$ .



Conforme mostra o mecanismo da figura 3.2, o polímero vivo formado na reação de *backbiting* também é da espécie  $Q_n$ , sendo necessária alteração na sua equação.



### 3.3 Técnica dos momentos

O meio reacional constitui, além das espécies de entrada que vão sendo consumidas e intermediários de reação, oriundos dessas entradas, polímeros em formação e polímeros já formados. Polímeros e radicais de diferentes tamanhos estão presentes no meio. Considerar que cada tamanho constitui uma espécie diferente, é o mesmo que ter que resolver infinitas equações diferenciais que descrevem a conservação das espécies macromoleculares.

Existe uma maneira de representar a concentração de polímeros de diferentes tamanhos através de uma variável contínua denominada momento. A técnica dos momentos é baseada na representação estatística das propriedades moleculares de interesse em termos dos momentos dos polímeros, ou seja, seu uso é necessário para se calcular as propriedades médias do polímero.

Como todo o polímero presente no meio pode ser dividido em três tipos: polímero morto ( $D_n$ ), polímero vivo com radical em carbono terminal ( $P_n$ ) e polímero vivo com radical em carbono interno ( $Q_n$ ), tem-se a princípio, três momentos diferentes. As equações 3.33 e 3.34 apresentam as definições dos momentos para os polímeros vivos  $P_n$  e  $Q_n$ , respectivamente.

$$\mu_n = \sum_{r=1}^{\infty} r^n P_r \quad (3.33)$$

$$\gamma_n = \sum_{r=1}^{\infty} r^n Q_r \quad (3.34)$$

A variável  $n$  é chamada de ordem do momento. Assim,  $\mu_n$  é o momento para o polímero vivo de ordem  $n$ .

O momento para o polímero morto pode ser obtido pela equação 3.35.

$$\nu_n = \sum_{r=1}^{\infty} r^n D_r \quad (3.35)$$

Pode-se também definir uma espécie chamada polímero *bulk*, como a quantidade total de polímero presente, independente de ter centro ativo (vivo) ou já ser polímero formado (morto). A equação 3.36 apresenta a maneira de se calcular o momento para o polímero *bulk*.

$$\lambda_n = \sum_{r=1}^{\infty} r^n (P_n + Q_n + D_n) \quad (3.36)$$

Ou seja, o momento para o polímero *bulk* pode ser obtido pelo somatório dos momentos para os polímeros vivos e para o polímero morto, conforme a equação a seguir.

$$\lambda_n = \mu_n + \gamma_n + \nu_n \quad (3.37)$$

Fisicamente o momento de ordem zero representa o número de cadeias poliméricas, independente do tamanho. Desta forma, os momentos de ordem zero para os polímeros vivos, representam juntos o número de radicais presentes no meio, já que está sendo considerado que existe apenas um centro ativo por molécula. O momento de ordem 1 representa o número total de unidades repetitivas presentes no polímero, ou seja, o quanto de monômero se converteu em polímero. Uma maneira de se calcular a conversão instantânea de monômero é a razão entre o momento *bulk* de ordem 1 e a quantidade total de monômero alimentada (tanto na alimentação frontal como nas laterais),  $M_{tot}$ , como mostra a equação 3.38.

$$Conv = \frac{\lambda_1}{M_{tot}} \quad (3.38)$$

### 3.3.1 Hipótese de "estado quase estacionário"

A hipótese de "estado quase estacionário" (QSSA) considera que a taxa global de geração de polímero vivo é igual à taxa de terminação dos mesmos.

O objetivo do uso desse método é substituir as equações diferenciais dos momentos do polímero vivo, que apresentam dinâmicas muito rápidas, por equações algébricas, reduzindo a rigidez do sistema e a carga computacional da simulação. Conforme vários estudos já mostraram (Agrawal e Han, 1975, Yoon e Rhee, 1985, Gupta et al., 1985, Villermaux et al., 1992a, Kiparissides et al., 1993, e Kiparissides et al., 1998), a hipótese de QSSA é uma boa aproximação e os resultados não diferem muito de quando não se utiliza. A tabela 3.1 apresenta alguns resultados comparativos de simulações com e sem a consideração desta hipótese.

**Tabela 3.1:** Resultados do desempenho do reator simulados com o modelo, com e sem a consideração de QSSA.

Variável	Diferença
Temperatura do reator	<2%
Conversão	2,1%
$M_n$	2,5%
$M_w$	5,8%
$M_z$	6,7%

Esses resultados mostram que a hipótese de QSSA é uma boa aproximação, tendo resultados com erros baixos quando comparados com as simulações sem o uso desta hipótese. No modelo desenvolvido para o reator tubular (descritos nos capítulos 3 e 4), não foi considerada esta hipótese, pois foi utilizada definição de polímero *bulk* para evitar o uso de momentos de ordem superior. Tendo, neste caso, resultados mais confiáveis, pois não é uma aproximação.

### 3.3.2 Métodos de fechamento dos momentos

Existem alguns métodos para contornar o problema do aparecimento dos momentos de ordem superior. A obtenção do momento de ordem  $n$  a partir de uma equação onde só aparecem momentos de ordem inferior a  $n$  é denominado fechamento dos momentos. Existem diferentes métodos derivados da estatística, baseados na distribuição do peso molecular do polímero.

O método de Hulburt e Katz (Saidel e Katz, 1968) assume que a distribuição de peso molecular pode ser representada como uma série de polinômios de Laguerre truncada após o primeiro termo, usando uma distribuição Gama como função peso, escolhida tal que o segundo e o terceiro termo sejam zero. O resultado é uma correlação empírica para os momentos de ordem alta como função dos de ordem mais baixa. A equação 3.39 mostra o resultado de como se pode obter uma aproximação para o momento de ordem 3 para polímero morto a partir dos momentos de ordens inferiores para este método.

$$v_{3,HK} = \frac{v_2}{v_1 v_0} (2v_2 v_0 - v_1^2) \quad (3.39)$$

Se a distribuição de peso molecular é considerada como uma distribuição log-normal, o que não é uma aproximação muito grosseira, então é possível resolver o problema de fechamento dos momentos. O desenvolvimento a partir da função distribuição até a obtenção da correlação dos momentos de ordem alta em função dos de ordem baixa foi feito por Hamielec (1977). O resultado para o momento do polímero morto de terceira ordem está apresentado na equação 3.40.

$$v_{3,LN} = v_0 \left( \frac{v_2}{v_1} \right)^3 \quad (3.40)$$

Uma combinação dos métodos anteriores pode ser feita pela média geométrica (MG) entre estes métodos (equação 3.41). A equação 3.42 apresenta o resultado para o momento do polímero morto de ordem 3.

$$v_{3,MG} = \sqrt{v_{3,HK} \cdot v_{3,LN}} \quad (3.41)$$

$$v_{3,MG} = \sqrt{2v_2v_0 - v_1^2} \left( \frac{v_2}{v_1} \right)^2 \quad (3.42)$$

Comparações de predições de modelos com resultados experimentais mostraram que o método da média geométrica é satisfatório (Kiparissides et al., 1993).

Uma outra maneira de se eliminar os momentos de ordens mais altas, é assumindo que não ocorre cisão beta. Assim, os termos onde aparecem os momentos de ordem superior são eliminados.

Esses diferentes métodos de fechamento dos momentos podem levar a diferentes resultados na saída do reator, principalmente com respeito às propriedades. Uma comparação desses métodos para resultados do modelo e reais é necessária para a definição de qual deve ser utilizado.

Além dos métodos de fechamento mencionados, que são o método de Hulburt e Katz (HK), o método log-normal (LN) e o método com média geométrica entre os dois primeiros métodos (GM), a comparação feita incluiu as simulações onde se desconsiderou a reação de cisão beta (NB), que é uma forma de se eliminar os momentos de ordem superior. A tabela 3.2 apresenta os resultados comparativos entre esses métodos mencionados. As variáveis para comparação foram os pesos moleculares médios na saída do reator. Os resultados foram gerados para um tipo de resina e são apresentados na forma escalonada.

**Tabela 3.2:** Tabela comparativa dos pesos moleculares médios escalonados entre os métodos de fechamento para a resina A, calculados com o modelo desenvolvido para o reator tubular (descrito nos capítulos 3 e 4).

Peso molecular	Dados reais	Obtidos com o modelo			
		MG	HK	LN	NB
$M_{n,esc}$	1	0,94	0,94	0,94	0,97
$M_{w,esc}$	1	0,96	1,17	0,76	1,54
$M_{z,esc}$	1	1,18	0,69	1,55	0,86

Como é possível observar, o método que melhor descreve os pesos moleculares, que são calculados em função dos momentos, é o que considera a média geométrica (MG) entre os métodos de Hulburt e Katz (HK) e log-normal (LN). É possível verificar também que o método onde se desconsidera a reação de cisão beta (NB) também apresenta diferenças pequenas, mas o peso molecular médio em peso,  $M_w$ , apresenta uma diferença significativa, e esta variável é importante para o cálculo da propriedade de índice de fluidez, que será discutida mais adiante. Os valores de peso molecular médio em número,  $M_n$ , não

apresentaram diferenças muito grandes entre os métodos pois ele é função dos momentos de ordem baixa, não tendo muita influência do método considerado.

Assim, o método de fechamento dos momentos escolhido para ser considerado na parte cinética do modelo foi o da média geométrica entre o de Hulburt e Katz e o da distribuição log-normal.

### 3.4 Taxas de Reação

A dependência da temperatura e da pressão nas constantes de reação é dada pela equação 3.43, onde são constantes a energia e o volume de ativação e a constante pré-exponencial (Kiparissides, 1993).

$$k = k_0 \exp\left(\frac{-(E_a + P.V_a)}{RT}\right) \quad (3.43)$$

A iniciação de cadeia pode ser através da iniciação por peróxido iniciador, por decomposição de oxigênio, por decomposição de peróxido oriundo da inibição por oxigênio ou térmica, expressa, respectivamente, na taxa de iniciação de cadeia, dada pela equação 3.44.

$$RI = \sum_i (n_i f_i k_{di} [I_i]) + 2k_{do} [O_2][M] + 2k_{dp} [RO_2] + k_{dt} [M]^2 \quad (3.44)$$

A taxa de consumo de iniciador é decorrente da taxa de reação de decomposição do iniciador, apresentada na equação 3.45.

$$-R_{I_i} = k_{di} [I_i] \quad (3.45)$$

A taxa de consumo de oxigênio pode ser obtida através da equação 3.46, que considera o consumo de oxigênio pelas reações de iniciação e inibição do oxigênio, lembrando que  $[\mu_0]$  e  $[\gamma_0]$  representam a concentração de polímero vivo para radical em carbono externo e interno, respectivamente.

$$-R_{O_2} = k_{do} [O_2][M] + k_r [O_2][\mu_0] + k_{r2} [O_2][\gamma_0] \quad (3.46)$$

A taxa de formação de peróxido (equação 3.47) é obtida pela geração nas reações de inibição por oxigênio, do polímero vivo com radical em carbono externo ou interno e pelo consumo na reação de decomposição.

$$R_{RO_2} = f_{per} k_r [O_2][\mu_0] + f_{per} k_{r2} [O_2][\gamma_0] - k_{dp} [RO_2] \quad (3.47)$$

A taxa de consumo de agente de transferência, apresentada na equação 3.48, é devido às reações de transferência e à propagação do polímero vivo com terminação em radical primário com o agente (equação 3.24).

$$-R_{TA} = k_{tra} [TA][\mu_0] + k_{p3} [TA][\mu_0] \quad (3.48)$$

A taxa de consumo de monômero é dada pela equação 3.49, e é devido às reações de propagação que envolvem o monômero, de transferência ao monômero, de iniciação térmica, de decomposição de monômero e de iniciação por oxigênio.

$$\begin{aligned} -R_M = & k_{p1} [M][\mu_0] + k_{p2} [M][\gamma_0] + k_{tm} [M][\mu_0] + k_{dt} [M]^3 + k_{dcm} [M] + k_{do} [O_2][M] + \\ & + k_{tm2} [M][\gamma_0] \end{aligned} \quad (3.49)$$

A taxa de formação de polímero vivo com radical em carbono primário e tamanho de cadeia  $r$ ,  $P_r$ , é dada pela equação 3.50. A formação de polímero vivo  $P$  de tamanho  $r$  é devido às reações de iniciação de cadeia, cuja taxa está representada pela equação 3.44, de cisão beta, de transferência ao monômero, além do aumento do tamanho pelas reações de propagação. O consumo do polímero vivo  $P$  de tamanho  $r$  ocorre pelas reações de inibição por oxigênio, de transferência para o polímero ( $LCB$ ), ao agente de transferência e ao monômero, de terminação, de propagação e de *backbiting* ( $SCB$ ).

$$\begin{aligned} R_{P_r} = & \delta_{r1} RI - k_r [O_2][P_r] - k_{tm} [M][P_r] - K_{LCB} [P_r][v_1] + K_{LCB} [\mu_0] r [D_r] - k_{tra} [TA][P_r] - \\ & - k_{ic} [P_r][\mu_0] - k_{id} [P_r][\mu_0] - K_\beta [P_r][v_1] + 2K_\beta [\mu_0] \sum_{s=r+2}^{\infty} [D_s] - k_{p1} [M][P_r] + k_{p1} [M][P_{r-1}] + \\ & + k_{p2} [M][Q_{r-1}] - k_{p3} [TA][P_r] - k_{ic2} [P_r][\gamma_0] - k_{id2} [P_r][\gamma_0] + \delta_{r1} k_{tm} [M][\mu_0] + \\ & + \delta_{r1} k_{tm2} [M][\gamma_0] - K_{SCB} [P_r] \end{aligned} \quad (3.50)$$

A equação 3.51 apresenta a taxa de formação de polímero vivo com radical em carbono secundário ou terciário e tamanho de cadeia  $r$ , espécie  $Q_r$ . A formação do polímero vivo  $Q$  de tamanho  $r$  é devido às reações com o agente, de transferência e de propagação, e o seu consumo é devido à propagação, transferência ao monômero e terminação.

$$\begin{aligned} R_{Q_r} = & \delta_{rx} k_{tra} [TA][\mu_0] - k_{p2} [M][Q_r] + k_{p3} [TA][P_{r-x}] - k_{tm2} [M][Q_r] - k_{ic2} [Q_r][\mu_0] - \\ & - k_{id2} [Q_r][\mu_0] \end{aligned} \quad (3.51)$$

A taxa de formação de polímero morto de tamanho  $r$ ,  $D_r$ , é dada pela equação 3.52. Essa formação é devido às reações de transferência ao monômero, ao agente e ao polímero, de terminação, de inibição por oxigênio e de cisão beta. O consumo de polímero morto de tamanho  $r$  é devido às reações de transferência ao polímero e de cisão beta.

$$\begin{aligned}
R_{D_r} = & k_{tm} [M \mathbb{I}P_r] + k_{tra} [TA \mathbb{I}P_r] + K_{LCB} [P_r \mathbb{I}v_1] - K_{LCB} r [D_r \mathbb{I}\mu_0] + \frac{k_{tc}}{2} \sum_{s=1}^{r-1} [P_s \mathbb{I}P_{r-s}] + \\
& + k_{td} [\mu_0 \mathbb{I}P_r] + k_r [P_r \mathbb{I}O_2] - K_\beta [\mu_0] r [D_r] + K_\beta [P_r \mathbb{I}v_1] + K_\beta [\mu_0] \sum_{s=r+2}^{\infty} [D_s] + \\
& + k_{r2} [O_2 \mathbb{I}Q_r] + k_{tm2} [M \mathbb{I}Q_r] + k_{tc2} \sum_{s=1}^{r-1} [P_s \mathbb{I}Q_{r-s}] + k_{td2} [\gamma_0 \mathbb{I}P_r] + k_{td2} [\mu_0 \mathbb{I}Q_r]
\end{aligned} \tag{3.52}$$

Aplicando o devido somatório nas equações 3.50, 3.51 e 3.52 (apêndice A) é possível obter as equações de taxa de formação dos momentos para as espécies poliméricas. A taxa de formação de momento de ordem  $m$  para o polímero vivo com radical em carbono primário,  $\mu_m$ , é dada por

$$\begin{aligned}
R_{\mu_m} = & RI - k_r [O_2 \mathbb{I}\mu_m] - k_{tm} [M \mathbb{I}\mu_m] - K_{LCB} [v_1 \mathbb{I}\mu_m] - k_{tra} [TA \mathbb{I}\mu_m] - k_{tc} [\mu_0 \mathbb{I}\mu_m] - \\
& - k_{td} [\mu_0 \mathbb{I}\mu_m] - K_\beta [v_1 \mathbb{I}\mu_m] + 2K_\beta [\mu_0] \sum_{r=1}^{\infty} \sum_{s=r+2}^{\infty} r^m [D_s] - k_{p1} [M \mathbb{I}\mu_m] + \\
& + k_{p1} [M] \sum_{r=1}^{\infty} (r+1)^m [P_r] + k_{p2} [M] \sum_{r=1}^{\infty} (r+1)^m [Q_r] - k_{p3} [TA \mathbb{I}\mu_m] - k_{tc2} [\gamma_0 \mathbb{I}\mu_m] - \\
& - k_{td2} [\gamma_0 \mathbb{I}\mu_m] + k_{tm} [M \mathbb{I}\mu_0] + k_{tm2} [M \mathbb{I}\gamma_0] - K_{SCB} [\mu_m]
\end{aligned} \tag{3.53}$$

A taxa de formação de momento de ordem  $m$  para o polímero vivo com radical em carbono interno,  $\gamma_m$ , é dada pela equação 3.54.

$$\begin{aligned}
R_{\gamma_m} = & x^m k_{tra} [TA \mathbb{I}\mu_0] + k_{p3} [TA] \sum_{s=1}^{\infty} (s+x)^m [P_s] - k_{p2} [M \mathbb{I}\gamma_m] - k_{r2} [O_2 \mathbb{I}\gamma_m] - k_{tm2} [M \mathbb{I}\gamma_m] - \\
& - (k_{tc2} + k_{td2}) [\mu_0 \mathbb{I}\gamma_m] + K_{LCB} [\mu_0 \mathbb{I}v_{m+1}] + K_{SCB} [\mu_m]
\end{aligned} \tag{3.54}$$

Para o momento de ordem  $m$  do polímero morto, a taxa de formação está apresentada na equação 3.55.

$$\begin{aligned}
R_{v_m} = & k_{tm} [M \mathbb{I}\mu_m] + k_{tra} [TA \mathbb{I}\mu_m] + k_r [O_2 \mathbb{I}\mu_m] - K_{LCB} [\mu_0 \mathbb{I}v_{m+1}] + \frac{k_{tc}}{2} \sum_{r=1}^{\infty} \sum_{s=1}^{\infty} (r+s)^m [P_s \mathbb{I}P_r] + \\
& + k_{td} [\mu_0 \mathbb{I}\mu_m] + k_r [O_2 \mathbb{I}\mu_m] - K_\beta [\mu_0 \mathbb{I}v_{m+1}] + K_\beta [\mu_m \mathbb{I}v_1] + 2K_\beta [\mu_0] \sum_{r=1}^{\infty} \sum_{s=r+2}^{\infty} r^m [D_s] + \\
& + k_{r2} [O_2 \mathbb{I}\gamma_m] + k_{tm2} [M \mathbb{I}\gamma_m] + k_{tc2} \sum_{r=1}^{\infty} \sum_{s=1}^{\infty} (r+s)^m [P_s \mathbb{I}Q_r] + k_{td2} ([\gamma_0 \mathbb{I}\mu_m] + [\mu_0 \mathbb{I}\gamma_m])
\end{aligned} \tag{3.55}$$

Finalmente, a taxa de formação de momento de ordem  $m$  para o polímero bulk  $\lambda_m$  é dada pela equação 3.56.

$$\begin{aligned}
R_{\lambda_n} = & RI + k_{ic} \left( \frac{1}{2} \sum_{r=1}^{\infty} \sum_{s=1}^{\infty} (r+s)^m [P_s][P_r] - [\mu_0][\mu_m] \right) + K_{\beta} [\mu_0] \left( 3 \sum_{r=1}^{\infty} \sum_{s=r+2}^{\infty} r^m [D_s] - [v_{m+1}] \right) + \\
& + k_{p1} [M] \left( \sum_{r=1}^{\infty} (r+1)^m [P_r] - [\mu_m] \right) + k_{p2} [M] \left( \sum_{r=1}^{\infty} (r+1)^m [Q_r] - [\gamma_m] \right) + \\
& + k_{p3} [TA] \left( \sum_{s=1}^{\infty} (s+x)^m [P_s] - [\mu_m] \right) + k_{im1} [M][\mu_0] + k_{im2} [M][\gamma_0] + x^m k_{ira} [TA][\mu_0] + \\
& + k_{ic2} \left( \sum_{r=1}^{\infty} \sum_{s=1}^{\infty} (r+s)^m [P_s][Q_r] - [\gamma_0][\mu_m] - [\mu_0][\gamma_m] \right)
\end{aligned} \tag{3.56}$$

A conversão dos somatórios, que aparecem nas equações 3.50 e 3.52 a 3.56, em momentos está apresentada no apêndice A.

### 3.5 Modelagem de propriedades

Várias propriedades das resinas de polietileno são controladas pela combinação de parâmetros estruturais como ramificações curtas de cadeia, ramificações longas e peso molecular. Muitas propriedades mecânicas são controladas pela cristalinidade, que é afetada pelo grau de ramificações curtas. As propriedades viscoelásticas e térmicas também são controladas por características relacionadas ao grau de ramificações, densidade e peso molecular.

O efeito da variação do peso molecular e do grau de ramificações curtas e longas foi estudado por Sperati et al. (1953). Neste trabalho foram apresentadas equações que relacionam estas características com propriedades físicas, térmicas e mecânicas de resinas de polietileno. As principais propriedades de interesse comercial são a densidade e o índice de fluidez (*IF*). Considerando que as demais propriedades mecânicas e térmicas são dependentes da densidade e do *IF* (Sperati et al., 1953), e que estas últimas dependem do grau de ramificações, é importante ter um modelo que descreva bem o grau de ramificações do polímero produzido.

#### 3.5.1 Grau de ramificações

Ramificações são geradas quando se forma um radical em um carbono interno. Assim, a propagação da cadeia a partir deste carbono forma ramificações que podem ser curtas ou longas.

A quantidade de polímero vivo do tipo  $Q_n$  determinará a quantidade de ramificações presentes na cadeia. As reações que formam este tipo de polímero são: a transferência para o agente, a propagação de polímero vivo de radical primário com o agente de transferência, transferência para o polímero e *backbiting*.

Ramificações longas (*LCB*) são formadas pela reação de transferência ao polímero, conforme já foi discutido e pode ser visualizado no mecanismo da figura 3.1. Assim, a taxa de formação de ramificações longas é obtida pela equação 3.57, onde  $K_{LCB}$  é equivalente à constante de transferência para o polímero,  $k_{trp}$ .

$$R_{LCB} = K_{LCB} [v_1] [\mu_0] \quad (3.57)$$

As ramificações curtas (*SCB*) do polímero são formadas pelas reações de *backbiting*, transferência ao agente (eq. 3.9) e propagação de  $P_n$  com o agente de transferência (eq. 3.24). A taxa de formação de *SCB* está apresentada na equação 3.58. A constante global  $K_{SCB}$  é equivalente à constante da reação de *backbiting*,  $k_{bb}$ .

$$R_{SCB} = K_{SCB} [\mu_0] + k_{tra} [TA] [\mu_0] + k_{p3} [TA] [\mu_0] \quad (3.58)$$

O número médio de ramificações curtas ou longas por molécula de polímero pode ser obtido através das equações 3.59 e 3.60, respectivamente, que representa a razão entre a taxa molar de ramificações pela taxa molar de monômero incorporado ao polímero, representado pelo momento do polímero morto de ordem 1. As variáveis *SCB* e *LCB* representam a taxa molar de ramificações curtas e longas, respectivamente.

$$\bar{n}_{SCB} = \frac{SCB}{v_1} \quad (3.59)$$

$$\bar{n}_{LCB} = \frac{LCB}{v_1} \quad (3.60)$$

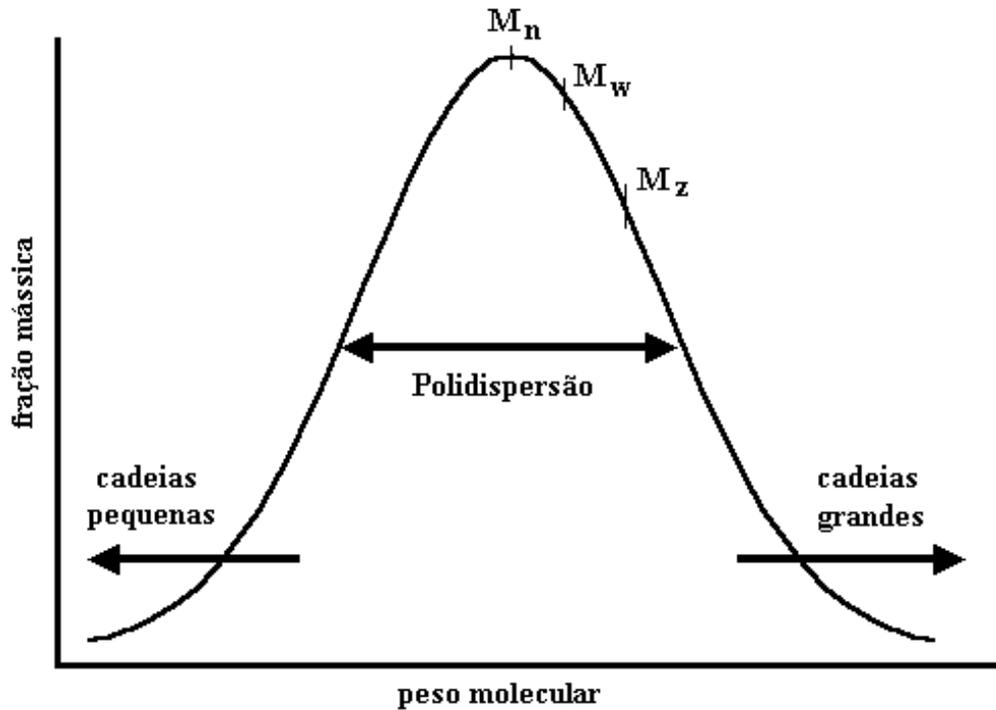
Uma maneira clássica de se quantificar as ramificações no polímero é o grau de ramificações ou número de ramificações curtas ou longas em cada 1000 átomos de carbono, que é dado pelas equações 3.61 e 3.62, respectivamente.

$$\lambda_{SCB} = \left( \frac{500 \cdot SCB}{v_1} \right) \quad (3.61)$$

$$\lambda_{LCB} = \left( \frac{500 \cdot LCB}{v_1} \right) \quad (3.62)$$

### 3.5.2 Distribuição de peso molecular

O tamanho do polietileno é geralmente descrito em termos do seus pesos moleculares. Quando se fala em polímero, se fala em uma mistura de macromoléculas com tamanhos e pesos moleculares diferenciados. O peso molecular médio e a distribuição de tamanhos de cadeia são características que afetam as propriedades da resina (Peacock, 2000). A figura 3.5 apresenta uma representação da curva de distribuição de peso molecular.



**Figura 3.5:** Curva típica de distribuição de peso molecular de um polímero.

A partir dos momentos do polímero *bulk*, é possível obter pesos moleculares médios típicos ( $M_n$ ,  $M_w$  e  $M_z$ ), que são pontos da curva de distribuição de pesos moleculares, que podem descrevê-la. O grau de polimerização em número pode ser obtido pela razão entre o momento do polímero *bulk* de ordem 1 e o momento do polímero *bulk* de ordem zero. Assim, de acordo com a equação 3.63, pode-se obter o peso molecular médio em número.

$$M_n = M_0 \frac{\lambda_1}{\lambda_0} \quad (3.63)$$

Analogamente, pode-se obter os pesos moleculares médios em massa e  $z$ , que podem ser vistos nas equações 3.64 e 3.65, respectivamente.

$$M_w = M_0 \frac{\lambda_2}{\lambda_1} \quad (3.64)$$

$$M_z = M_0 \frac{\lambda_3}{\lambda_2} \quad (3.65)$$

Os pesos moleculares seguintes ( $M_{z+1}$ ,  $M_{z+2}$ , ...) são calculados através da razão dos momentos de ordens mais elevadas.

Outra medida que caracteriza a curva de distribuição de pesos moleculares do polímero é a polidispersão. Esse valor indica a largura da curva de distribuição. Quanto mais larga a curva, maior a polidispersão, maior a quantidade de moléculas poliméricas com tamanho inferior ou superior ao tamanho médio. Curvas com largura menor, ou valores de polidispersão menor, indicam baixa variância do tamanho da cadeia das moléculas em torno da média. A polidispersão pode ser obtida pela razão entre o peso molecular médio em massa e o peso molecular médio em número, como mostra a equação 3.66.

$$PD = \frac{M_w}{M_n} \quad (3.66)$$

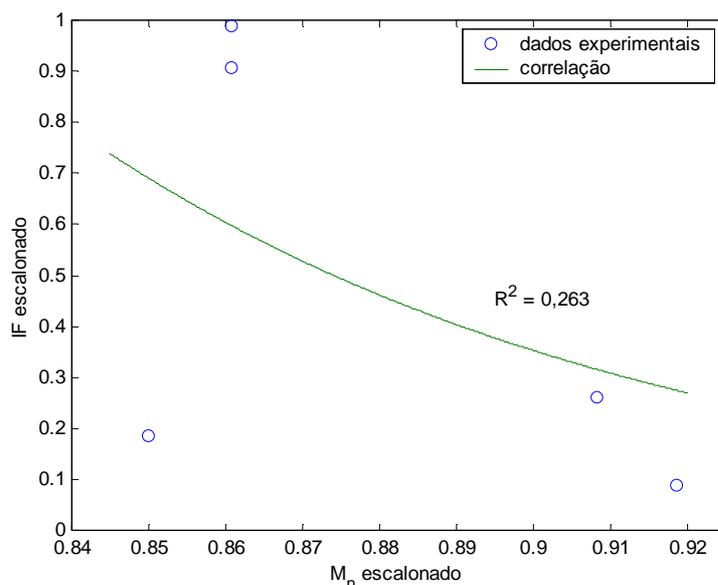
### 3.5.3 Índice de fluidez

O índice de fluidez ( $IF$ ) do polietileno é a massa, em gramas, de polímero que extruda através de um capilar padrão durante um tempo fixado. Esta característica representa um valor que reflete a facilidade de escoamento do polímero (Peacock, 2000).

O índice de fluidez depende do peso molecular médio do polímero. Sperati et al. (1953) estabeleceram uma correlação para o cálculo do  $IF$  em função do peso molecular médio em número. A equação 3.67 apresenta a forma da correlação estabelecida, onde os coeficientes  $\bar{A}_{IF}$  e  $\bar{B}_{IF}$  são parâmetros a serem ajustados com dados experimentais.

$$\ln(IF) = \bar{A}_{IF} + \bar{B}_{IF} \cdot M_n \quad (3.67)$$

A figura 3.6 apresenta os resultados da correlação de Sperati et al. (1953) com os parâmetros ajustados com dados reais.



**Figura 3.6:** Comparação entre o  $IF$  experimental e o obtido pela correlação de Sperati et al. (1953) em função do peso molecular médio em número.

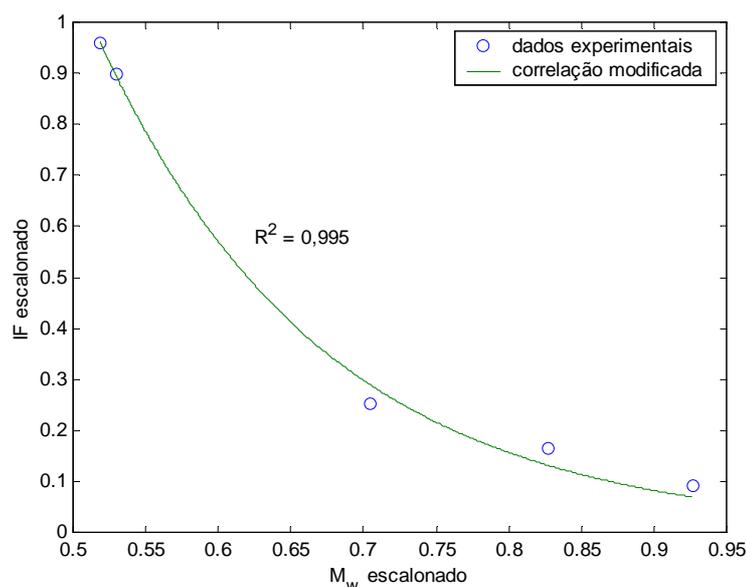
Conforme é possível visualizar no gráfico da figura 3.6, a correlação que utiliza o peso molecular médio em número não apresenta bons resultados, com coeficiente de correlação de 0,263.

McAuley et al. (1990) utilizaram uma correlação semelhante para obtenção do  $IF$  para reatores de copolimerização do eteno em fase gás, como função do peso molecular médio em massa. A correlação apresentada foi validada com dados de um processo industrial. A equação 3.68 apresenta essa correlação.

$$\ln(IF) = A_{IF} + B_{IF} \cdot M_w \quad (3.68)$$

Da mesma forma que na equação 3.67, as constantes  $A_{IF}$  e  $B_{IF}$  são parâmetros que podem ser estimados com dados experimentais.

A figura 3.7 apresenta a comparação entre os resultados para esta correlação e os dados experimentais. Como é possível observar, a correlação modificada para o peso molecular médio em massa, com os devidos parâmetros  $A_{IF}$  e  $B_{IF}$  ajustados, apresenta resultados próximos aos dados experimentais. Neste caso, o coeficiente de correlação passa a ser de 0,995.



**Figura 3.7:** Comparação entre o *IF* experimental e o obtido pela correlação de McAuley et al. (1990) em função do peso molecular médio em massa.

### 3.5.4 Densidade

A densidade é uma das características mais utilizadas para descrever o polietileno. Tanto que a divisão dos tipos deste polímero é feita através de faixas de densidade. A densidade é função do grau de cristalinidade, ou seja, das características de peso molecular, do grau de ramificações e também das condições de preparo da amostra para sua medida.

A densidade do polietileno é determinada pela quantidade de ramificações curtas (*SCB*). Quanto maior o grau de ramificações curtas, menor a densidade. Assim, produzido em altas pressões possui densidade baixa pois o grau de ramificações curtas é alto.

Conhecido o grau de ramificações curtas é possível, através de uma correlação, se obter a densidade do polímero. A equação 3.69 apresenta a correlação proposta por Feucht et al. (1985) (citado por Zabisky et al., 1992), utilizada no modelo, onde  $A_\rho$  e  $B_\rho$  são parâmetros que podem ser estimados com dados experimentais.

$$\rho = A_\rho + B_\rho \cdot \ln(\lambda_{SCB}) \quad (3.69)$$

A tabela 3.3 apresenta uma comparação entre a densidade calculada e a obtida experimentalmente na planta industrial. Na empresa onde este trabalho foi realizado, a frequência de análises laboratoriais é muito baixa, com medidas por lote de produto. Os dados utilizados para comparação são dados médios para cada resina, para análises ao longo de um ano.

**Tabela 3.3:** Comparação da densidade segundo a correlação de Feucht et al. (1985) com dados experimentais disponíveis.

Resina	$\rho_{esc}^{exp}$	$\rho_{esc}^{calc}$	erro
A	0,9819	0,9788	-0,32%
B	0,9798	0,9797	-0,01%
C	0,9798	0,9798	0,00%
D	0,9787	0,9802	0,15%

É possível observar que os erros são bem baixos. A faixa de variação da densidade é pequena, exigindo resultados de saída do modelo mais precisos, o que só pode ser ajustado para um número maior de medidas experimentais.

### 3.5.5 Outras propriedades

Além das mencionadas, outras duas propriedades foram modeladas e comparadas com dados reais: a tensão de ruptura e a temperatura de amolecimento *vicat*.

A tensão de ruptura de uma amostra é a tensão requerida para quebrá-la. A figura 3.8 apresenta a curva típica para polímero de tensão em função da deformação. O ponto *a* é o limite elástico, a partir do qual o polímero passa a sofrer deformação de natureza, principalmente, elástica. A tensão de ruptura está representada pelo ponto *b* (Peacock, 2000).

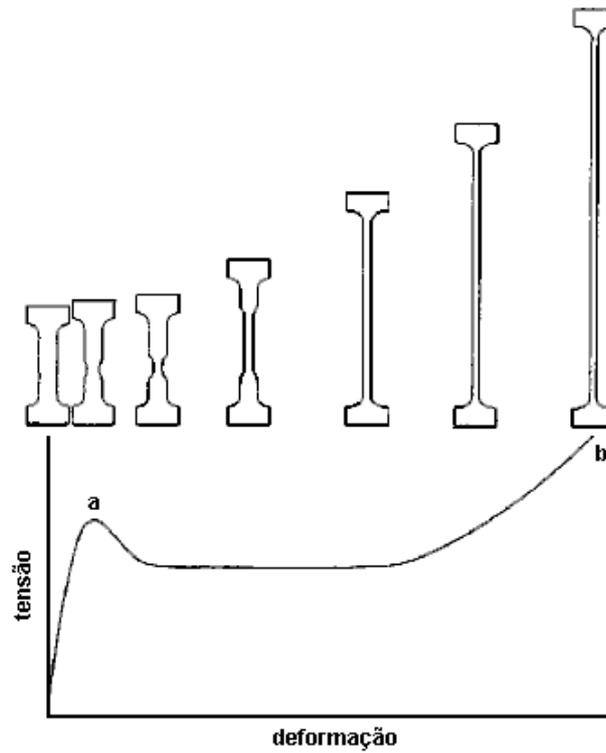
A temperatura de amolecimento *vicat* é, por definição, a temperatura na qual uma agulha de 1 mm<sup>2</sup> penetra 1 mm numa superfície de testes do polímero, com peso de 10 Newton, durante um aquecimento na taxa de 50°C/h (ISO 306, 1994).

Uma correlação empírica para a tensão de ruptura em função do índice de fluidez foi estabelecida por Sperati et al. (1953), como mostra a equação 3.70.

$$\sigma_{ruptura} = 2058,7 - 346 \ln(IF) \quad (3.70)$$

A temperatura *vicat* depende, segundo correlação empírica de Sperati et al. (1953), da densidade e do índice de fluidez, conforme está representado na equação 3.71.

$$T_{vicat} = 1382\rho - 9,29\ln(IF) - 1177,7 \quad (3.71)$$



**Figura 3.8:** Curva tensão em função da deformação para o polietileno.

As tabelas 3.4 e 3.5 apresentam as validações das correlações, com dados comparativos entre valores reais e simulados com o modelo, para a tensão de ruptura e para a temperatura *vicat*, respectivamente.

**Tabela 3.4:** Comparação da tensão de ruptura predita pelo modelo com dados reais disponíveis.

Resina	$\sigma_{ruptura,esc}^{exp}$	$\sigma_{ruptura,esc}^{calc}$
A	0.500	0.476
B	0.650	0.696
C	0.750	0.767
D	0.900	0.861

**Tabela 3.5:** Comparação da temperatura *vicat* predita pelo modelo com dados reais disponíveis.

Resina	$T_{vicat,esc}^{exp}$	$T_{vicat,esc}^{calc}$
A	0.890	0.808
B	0.910	0.910
C	0.890	0.935
D	0.980	0.986

É possível notar que os desvios em relação aos valores reais são baixos, utilizando as constantes fornecidas por Sperati et al. (1953). Estudos mais aprofundados nas propriedades podem levar a resultados mais confiáveis. Mas, mesmo que as equações apresentadas não foram validadas com uma quantidade maior de dados reais, os valores obtidos podem servir como uma boa aproximação. Além disso, as correlações apresentadas não dependem de possíveis aditivos do polímero formado, cuja influência nas propriedades deveria ser verificada com dados experimentais.

### 3.6 Conclusões

O modelo cinético empregado apresentou bons resultados, quando inserida a modificação para polímero com radicais em carbono interno. Além de influenciar no calor gerado na reação, a consideração de duas espécies diferentes para o polímero vivo torna os valores de graus de ramificações mais precisos, já que as reações de formação de radicais internos são as principais responsáveis pela formação das ramificações do polietileno.

O uso de momentos para descrever a quantidade de polímero presente no meio é uma boa técnica, pois evita o uso excessivo de somatórios no cálculo das taxas e, pode-se substituir infinitos tamanhos de polímero por poucas variáveis, podendo ainda diferenciar a presença ou posição de radicais. Além disso, é através dos momentos que se obtém as principais propriedades do polímero formado.

A consideração de hipótese de QSSA simplifica o problema, com resultados que não diferem muito de quando não se considera, mas o ganho em velocidade de simulação, quando o sistema está devidamente escalonado, não compensa o uso de uma aproximação. O uso da espécie polímero *bulk* se mostrou uma solução mais confiável, em substituição à hipótese de QSSA.

A técnica de fechamento que considera a média geométrica (MG) entre o método de Hulburt e Katz e o método log-normal foi a que apresentou os melhores resultados, quando comparados modelo e dados experimentais. A obtenção dos momentos de terceira ordem através dessa técnica se mostrou uma boa maneira de se estimar a quantidade de momento daquela ordem. Outra conclusão que se pode tirar das comparações entre as técnicas de fechamento é a importância da reação de cisão beta nas propriedades do polímero, já que a comparação dos dados experimentais com a técnica quando se desconsidera essa reação apresentou erros maiores que para o método utilizado (MG), com desvios maiores para os pesos moleculares que dependem dos momentos de ordem mais elevada ( $M_w, M_z, \dots$ ).

As correlações empíricas utilizadas para estimação das principais propriedades do polímero formado também apresentaram bons resultados. A variação do índice de fluidez e da densidade com as condições operacionais se mostraram condizentes com os dados experimentais disponíveis. Com uma quantidade maior de dados experimentais para a densidade, o ajuste dos parâmetros da correlação e a estimação dos parâmetros cinéticos relacionados com o grau de ramificações curtas podem ser feitos com melhor precisão.

Outras propriedades também podem ser usadas como saídas do modelo. As correlações apresentadas podem servir de ponto de partida para estudos mais aprofundados sobre este assunto. Com a disponibilização de medidas experimentais das propriedades, pode-se ajustar as constantes das correlações, tornando-as próprias para o uso. Além disso, é necessária a verificação da influência dos aditivos nestas propriedades.

### 3.7 Referências Bibliográficas

- Agrawal, S., Han, C. D., **Analysis of the High Pressure Polyethylene Tubular Reactor with Axial Mixing**, *AIChE Journal*, v. 21, n. 3, p. 449-65, 1975.
- Brandolin, A., Capiati, N. J., Farber, J. N., Vallés, E. M., **Mathematical Model for High Pressure Tubular Reactor for Ethylene Polymerization**, *Ind. and Eng. Chem. res.*, v. 27, n. 5, p. 784-790, 1988.
- Brandolin, A., Vallés, E. M., Sarmoria, C., Pedernera, M. N., **An Improved Kinetic Model for the Peroxide Initiated Modification of Polyethylene**, *Polymer Eng. and Sci.*, v. 39, n. 10, p. 2085-2095, 1999.
- Buback, M., **The High Pressure Polymerization of Pure Ethylene**, *Makromol. Chem.*, n.181, p. 373-382, 1980.
- Chen, C. H., Ehrlich, P., Howell, J. A., Vermeychuk, J. G., **Computer Model for Tubular High-Pressure Polyethylene Reactors**, *AIChE Journal*, v. 22, n. 3, p. 463-471, 1976.
- Donati, G., Marini, L., Marziano, G., Mazzaterri, C., Spampinato, M., **Mathematical Model of Low Density Polyethylene Tubular Reactor**, *Proc. 7<sup>th</sup> Int. Symp. Chem. React. Eng.*, Boston, p.579-590, 1982.
- Ehrlich, P., Pittilo, R. N., Cotman, J. D., **The Oxygen-Initiated Polymerization of Ethylene and the Oxidation of Ethylene at High Pressures**, *J. Polym. Sci.*, v. 32, n. 125, 1958.
- Ehrlich, P., Mortimer, G. A., **Fundamentals of the Free-Radical Polymerization of Ethylene**, *Adv. Polymer Sci.*, vol. 7, p. 386-448, 1970.

- Ehrlich, P., Hollar, W., **An Improved Model for Temperature and Conversion Profiles in Tubular High Pressure Polyethylene Reactors**, Chem. Eng. Commun., v.24, p. 57-70, 1983.
- Goto, S., Yamamoto, K., Furui, S., Sugimoto, M., **Computer Model for Commercial High Pressure Polyethylene Reactor Based on Elementary Reaction Rates Obtained Experimentally**, J. Appl. Polym. Sci., n. 36, p. 21-40, 1981.
- Gupta, S. K., Kumar, A., Krishnamurthy, M. V. G., **Simulation of Tubular Low-Density Polyethylene**, Polymer Eng. and Sci., v. 25, n. 1, p. 37-47, 1985.
- Gupta, S. K., **Low Density Polyethylene (LDPE) Polymerization - a Review**, Current Science, v. 56, n. 19, p. 979-984, 1987.
- Hamielec, A. E., **Polymer Reaction Engineering - An Intensive Short Course on Polymer Production Technology**, Part I, McMaster University, Hamilton, Canada, 1977.
- Han, C. D., Liu, T., **The Performance of High Pressure Polyethylene Tubular Reactors with Multiple Injections of Initiator and Monomer**, Kwahak Konghak, v. 15, n. 4, p. 249-257, 1977.
- ISO 306, **Plastics: thermoplastic materials - determination of vicat softening temperature (VST)**, International organization for standardization, 1994.
- Kiparissides, C., Mavridis, H., **Optimization of a High-Pressure Polyethylene Tubular Reactor**, Polym. Proc. Eng., v. 3, n. 3, p. 263-290, 1985.
- Kiparissides, C., Verros, G., MacGregor, J. F., **Mathematical Modeling, Optimization, and Quality Control of High Pressure Ethylene Polymerization Reactors**, J. Macromol. Chem. Phys., C33(4), p. 437-527, 1993.
- Kiparissides, C., Papadopoulos, E., Baltsas, A., **Application na Validation of the Pseudo-Kinetic Rate Constant Method to High Pressure LDPE Tubular Reactors**, Computers Chem. Eng., v. 22, p. 95-102, 1998.
- Lee, K. H., Marano, J. P., **Free-Radical Polymerization: Sensitivity of Conversion and Molecular Weights to Reactor Conditions**, ACS Symp., v. 104, p. 221-251, 1979.
- McAuley, K. B., MacGregor, J. F., Hamielec, A. E., **A Kinetic Model for Industrial Gas-Phase Ethylene Copolymerization**, AIChE Journal, v. 36, n. 6, p. 837-850, 1990.
- Peacock, A. J., **Handbook of Polyethylene**, 2000.
- Pereira, F. A., **Modelagem e Simulação de um Reator Tubular de Polimerização de Etileno em Alta Pressão**, Dissertação de Mestrado, UFRGS, Porto Alegre, 1997.

- Ray, W. H., Hamer, J. W., **Continuous Tubular Polymerization Reactors - I. A Detailed Model**, Chem. Eng. Sci., v. 41, n. 12, p. 3083-3093, 1986.
- Saidel, G. M., Katz, S., **Dynamic Analysis of Branching in Radical Polymerization**, J. Polym. Sci., v. 6, part A-2, p. 1149-1160, 1968.
- Secchi, A. R., **Simulação de um Reator Tubular de Polimerização: Efeito de Troca Térmica**, XV CILAMCE, Belo Horizonte, Brasil, 1994.
- Secchi, A. R., Pereira, F. A., **Modeling and Simulation of a High Pressure Polyethylene Tubular Reactor with Axial Mixing**, J. Latin. Amer. App. Res., v. 28, p. 271-276, 1998.
- Secchi, A. R., Bolsoni, A., **Analysis and Optimization of LDPE Production Process**, Lat. Amer. App. Res., v. 28, p. 265-270, 1998a.
- Secchi, A. R., Bolsoni, A., **Otimização das Condições Operacionais de um Reator Tubular de PEBD**, COBEQ'98, Porto Alegre, Brasil, 1998b.
- Shirodkar, P. P., Tsien, G. O., **A Mathematical Model for the Production of Low Density Polyethylene in a Tubular Reactor**, Chem. Eng. Sci., v. 41, n. 4, p. 1031-38, 1986.
- Sperati, C. A., Franta, W. A., Starkweather, H. W., **The Molecular Structure of Polyethylene V. The Effect of Chain Branching and Molecular Weight on Physical Properties**, J. Amer. Chem. Soc, vol. 75, p. 6127-6133, 1953.
- Villiermaux, J., **Free Radical Polymerization Engineering - I. A New Method for Modeling Free Radical Homogeneous Polymerization Reactions**, Chem. Eng. Sci., v. 39, n. 1, p. 87-99, 1984.
- Villiermaux, J., Pons, M., Lorenzini, P., **Free Radical Polymerization Engineering - III. Modelling Homogeneous Polymerization of Ethylene: Mathematical Model and New Method for Obtaining Molecular-Weight Distribution**, Chem. Eng. Sci., v. 47, n. 15/16, p. 3969-3980, 1992a.
- Villiermaux, J., Pons, M., Lorenzini, P., **Free Radical Polymerization Engineering - IV. Modelling Homogeneous Polymerization of Ethylene: Determination of Model Parameters and Final Adjustment of Kinetic Coefficients**, Chem. Eng. Sci, v. 47, n. 15/16, p. 3981-3988, 1992b.
- Yoon, B. J., Rhee, H., **A Study of the High Pressure Polyethylene Tubular Reactor**, Chem. Eng. Commun., v. 34, p. 253-265, 1985.

Zabisky, R. C. M., Chan, W. M., Gloor, P. E., Hamielec, A. E., **A Kinetic Model for Olefin Polymerization in High Pressure Tubular Reactors: a Review and Update**, *Polymer*, v. 33, n. 11, p. 2243-62, 1992.

Zacca, J. J., **Distributed Parameter Modelling of the Polymerization of Olefins in Chemical Reactors**, PhD thesis, University of Wisconsin, Madison, 1995.

## Capítulo 4

### Modelagem do processo

Um modelo matemático do reator tubular de alta pressão para polimerização de eteno deve ser tal que possa prever o comportamento do reator e possa ser utilizado para determinação de condições operacionais seguras, para otimização do processo e para o desenvolvimento de novos produtos. Neste capítulo, é detalhado o modelo desenvolvido para o processo, iniciando pela revisão dos modelos já publicados e finalizando com alguns resultados de simulações.

O modelo discutido, após a revisão bibliográfica, tem diferentes considerações para o balanço de massa, de energia e de quantidade de movimento. O modelo é estacionário, sem difusão axial, com propriedades físicas da mistura gás-polímero e de transporte variáveis na direção axial, com múltiplas injeções de componentes da alimentação e diâmetro variável. É considerada perda de pressão por atrito e o pulsar da válvula é responsável por quedas periódicas da pressão. Sobre a troca térmica, o modelo contempla diferentes zonas de troca com possível condensação de vapor e com temperatura da camisa e coeficiente global variáveis.

#### 4.1 Revisão bibliográfica

Agrawal e Han (1975) estudaram a influência da difusão axial no comportamento do reator e concluíram que, para uma faixa de número de Peclet, a mistura axial afeta o reator e as qualidades do produto. Suas considerações foram: estado estacionário, sistema homogêneo, pressão constante e troca de calor com a camisa. Concluíram, ainda, que as temperaturas do

fluido da camisa e do reator, além do coeficiente global de troca térmica, têm efeitos significativos no desempenho do reator.

Chen et al. (1976) desenvolveram um modelo para predição do perfil de temperatura e conversão, com considerações de fluxo empistonado, estado estacionário, sem difusão axial, com perfil de pressão constante, mas perfil de velocidade variável e variação das propriedades físicas e do coeficiente global de troca térmica na direção axial.

Como extensão do modelo de Agrawal e Han (1975), o modelo desenvolvido por Han e Liu (1977) serviu para um estudo do efeito de múltiplas injeções de iniciador e monômero e diferentes formas de alimentação desses componentes na conversão total de eteno. Concluíram que conversões mais altas e polietileno com peso molecular mais elevado podem ser obtidos via múltiplas injeções e diferentes alimentações de iniciador e eteno, com menor quantidade total de iniciador.

Uma análise de sensibilidade da conversão e dos pesos moleculares foi desenvolvido por Lee e Marano (1979) com um modelo de reator bem simples, com pressão, temperatura da camisa e coeficiente global de troca térmica constantes, sem difusão. Foram estudados os efeitos de concentração de iniciador, concentração de solvente, parâmetros cinéticos da iniciação, troca térmica e temperatura do fluido da camisa sobre o perfil de temperatura. Como resultados chegaram a condições ideais para operação segura do reator e para maximização da conversão.

Goto et al. (1981), em um estudo sobre o mecanismo de polimerização do eteno via radicais livres, desenvolveram um modelo para o reator tubular como uma série de pequenos reatores de mistura perfeita, com balanços de massa e energia individuais. O modelo desenvolvido foi comparado com um reator tubular comercial e foram necessários 5000 reatores ideais em série para a representatividade da planta.

O modelo desenvolvido por Donati et al. (1982) teve como objetivo estudar efeitos fluido-dinâmicos do pulsar da válvula na mistura axial, no coeficiente de troca térmica e na queda de pressão ao longo de reatores tubulares. Neste trabalho, o reator também foi aproximado por uma série de pequenos reatores de mistura ideal.

No trabalho de Ehrlich e Hollar (1983), foram considerados constantes o coeficiente de troca térmica, a pressão e a temperatura da camisa, de forma semelhante a Lee e Marano (1979). As propriedades físicas foram consideradas variáveis. Além dos efeitos de algumas reações sobre a operação do reator, foi estudado o efeito da troca térmica, relacionada com essas reações, no perfil de temperatura.

Yoon e Rhee (1985) desenvolveram um modelo do reator em estado estacionário, com presença de efeitos de dispersão axial e propriedades físicas invariáveis, perfil uniforme de velocidade e coeficiente global de troca térmica e pressão constantes. Foi concluído que a dispersão axial pode ser negligenciada.

Um modelo de um reator do tipo fluxo empistonado ideal sem mistura axial com pressão constante foi desenvolvido por Gupta et al. (1985) para estudos de efeitos de algumas variáveis sobre perfis de temperatura, conversão, polidispersão e peso molecular médio em número. No trabalho se considerou variações nas propriedades físicas e de transporte conforme trabalho de Chen et al. (1976).

Kiparissides e Mavridis (1985) fizeram um estudo para otimização do reator, a fim de maximizar a conversão e predição das características de qualidade do produto. Suas considerações foram escoamento do tipo fluxo empistonado em uma única fase com ausência de mistura axial, densidade constante do meio reacional e temperatura da camisa constante em cada zona de aquecimento ou resfriamento.

Nos estudos de Shirodkar e Tsien (1986), foi desenvolvido um modelo de um reator tubular idealizado para estudo de sensibilidade dos perfis de temperatura e conversão e das propriedades. O modelo contempla múltiplas injeções e zonas de reação. Foi feita comparação dos resultados do modelo com resultados reais do processo.

Ray e Hamer (1986) fizeram estudos sobre um modelo de transporte complexo para descrição radial e axial do reator. Suas considerações foram: estado estacionário, com difusão axial negligenciada e propriedades físicas variáveis, mas condutividade constante. O modelo pôde ser utilizado para estudar os efeitos de algumas variáveis de projeto e operação no desempenho do reator.

No trabalho de Gupta et al. (1987), o reator tubular é modelado como um reator do tipo fluxo empistonado ideal sem mistura axial, com propriedades físicas variáveis. Foi considerado que a pulsação periódica da pressão não tem influência significativa na mistura axial e, devido à turbulência, pode-se assumir que as concentrações das espécies e a temperatura não tem variação na direção radial. A pressão foi assumida como constante, pois as quedas periódicas de pressão são inferiores à 10% do seu valor principal.

O modelo desenvolvido por Brandolin et al. (1988) considerou estado estacionário, sem difusão axial, com variação das propriedades físicas, de transporte e termodinâmicas, queda de pressão por atrito, pulsar da válvula, múltiplas injeções e diversas seções de água ou vapor, concorrente ou contracorrente. A partir de dados experimentais, foi feita estimativa de parâmetros e os resultados foram comparados com dados reais de planta.

O modelo publicado no trabalho de Zabisky et al. (1992) incluiu balanços de massa, energia e *momentum*, considerando que a mistura no interior do reator e na camisa tem comportamento do tipo fluxo empistonado. Outras considerações como sem gradientes radiais, sem mistura axial, mistura reacional homogênea e efeitos do pulsar da válvula com queda de pressão periódica e recuperação de pressão de forma linear foram adotadas. O modelo foi capaz de prever a qualidade do polímero e os perfis de temperatura e de conversão ao longo do reator.

No trabalho de Kiparissides et al. (1993), foi desenvolvido um modelo para o reator com balanço de massa total e para os componentes individuais, balanço de energia, para o reator e para o fluido da camisa, e balanço de *momentum*. As considerações do modelo do reator foram: uma única fase de escoamento, condições de fluxo empistonado, sem difusão axial, condições estacionárias para o escoamento, com velocidade do fluido constante, pressão do reator e temperatura da parede constantes, eficiência constante para a iniciação, calor de reação devido à propagação e propriedades físicas constantes. O modelo desenvolvido foi usado para análise de sensibilidade e otimização do processo.

Secchi (1994) desenvolveu um modelo para estudos de efeitos de troca térmica no reator, onde considerou escoamento empistonado sem dispersão axial e propriedades físicas variáveis. No balanço de energia se considerou como única geradora de calor, a reação de propagação e a queda de pressão no reator e na camisa, utilizou-se o conceito de fator de atrito, com efeito de pulsar da válvula segundo o modelo de Zabisky et al. (1992).

Redes Neurais foram utilizadas no trabalho de Chan e Nascimento (1994) para modelagem do reator tubular. Dados industriais foram utilizados para estimar os parâmetros da rede para predição do perfil de temperatura e das propriedades finais do polímero, como densidade, índice de fluidez e pesos moleculares médios. Comparações entre a rede neural e outros modelos publicados na literatura foram feitas e os resultados mostraram que o método é uma alternativa para o modelagem de sistemas de polimerização.

Kaylon et al. (1994) (citado por Pereira, 1997) desenvolveram um modelo do reator em estado estacionário, com fluxo empistonado, perfil de queda de pressão segundo equação de Fanning, difusão axial desconsiderada e variação de propriedades conforme trabalho de Chen et al. (1976). Foi feita comparação do modelo para resultados com 3 resinas diferentes.

Com o objetivo de verificar a importância da difusão no desempenho do reator, Pereira (1997) desenvolveu um modelo em estado transiente, em fluxo empistonado com mistura axial, avaliada através da variação do número de Peclet, sistema monofásico, variações das propriedades físicas e do coeficiente global de troca térmica na direção axial, fluxo concorrente de água e queda de pressão uniforme. A reação de propagação foi considerada como a única responsável pelo calor liberado. Foi concluído que a difusão pode ser desconsiderada.

O uso de pseudo-constantes cinéticas de taxa foi estudado por Kiparissides et al. (1998). Seus estudos foram feitos para um reator com duas zonas, considerados os balanços de massa, energia e momentum. Os resultados concordaram com dados experimentais para a faixa de operação considerada.

Para estudos de otimização do reator tubular, Secchi e Bolsoni (1998a e 1998b), baseado no modelo desenvolvido anteriormente (Secchi, 1994) estabeleceram correlações empíricas para a troca térmica com a camisa.

Capiati et al. (1998) fizeram um estudo detalhado sobre a transferência de calor no reator tubular de alta pressão. Foi desenvolvida uma correlação a partir de dados experimentais para a variação do coeficiente global de troca térmica ao longo da direção axial do reator, em substituição a usuais correlações para o número de Nusselt. Os coeficientes da correlação proposta foram estimados usando um balanço de energia apropriado e uma série de dados experimentais. O modelo resultante pôde prever os perfis de temperatura, de conversão, de pressão e propriedades moleculares do polímero, condizentes com os dados da planta.

## 4.2 Balanço de Massa

O modelo desenvolvido para o reator é do tipo fluxo empistonado sem mistura axial e fluido homogêneo. É possível que o polímero formado se deposite nas paredes da tubulação, onde a temperatura é mais baixa e as taxas de reação diferentes, mas este efeito será negligenciado.

As equações de balanço têm com variável independente a distância axial  $z$ , ao longo de onde serão integradas. Para um volume infinitesimal  $dV$ , o balanço de massa para uma espécie  $X$  é

$$(\text{entrada de } X) - (\text{saída de } X) = (\text{consumo de } X) \quad (4.1)$$

cujos termos são

$$(F_X) - (F_X + dF_X) = -R_X dV \quad (4.2)$$

onde  $F_X$  é a vazão molar do componente  $X$  e  $R_X$  é a taxa de formação do componente  $X$  em  $\text{mol}/(\text{s}\cdot\text{m}^3)$ . Os componentes do meio são: monômero ( $M$ ), oxigênio ( $O_2$ ), peróxido ( $RO$ ), iniciador  $i$  ( $I_i$ ), agente de transferência ou solvente ( $TA$ ), momentos de ordem  $m$  para o polímero vivo com radical em carbono primário ( $\mu_m$ ) ou em carbono secundário e terciários ( $\gamma_m$ ) e momentos de ordem  $m$  para polímero *bulk* ( $\lambda_m$ ).

Rearranjando a equação 4.2, sabendo que o elemento de volume  $dV$  é igual ao produto da área da seção transversal,  $A$ , pelo elemento de comprimento  $dz$ , o balanço de massa para o componente  $X$  fica

$$\frac{1}{A} \frac{dF_X}{dz} = R_X \quad (4.3)$$

As taxas de reação  $R_X$  para os componentes são dadas pelas equações 3.45 a 3.56.

Conhecidas as vazões molares de monômero ( $M$ ) e de monômero convertido em polímero ( $\lambda_1$ ), obtidas através dos balanços de massa, pode-se obter as vazões mássicas de monômero (equação 4.4) e de polímero (equação 4.5), respectivamente.

$$W_{et} = M \cdot \overline{M}_{et} \quad (4.4)$$

$$W_p = \lambda_1 \cdot \overline{M}_{et} \quad (4.5)$$

Se for considerado que, no meio reacional, só existe monômero e polímero, a vazão volumétrica total é dada por

$$Q = \frac{W_{et}}{\rho_{et}} + \frac{W_p}{\rho_p} \quad (4.6)$$

A variação das propriedades físicas de mistura ao longo do comprimento são obtidas como funções da temperatura e da pressão, principalmente. A massa específica do eteno no meio é dada pela equação 4.7 (Zabisky et al., 1992) e a massa específica do polímero pela equação 4.8 (Zabisky et al., 1992).

$$\rho_{eteno} = (a_{\rho,et} + b_{\rho,et} T) (c_{\rho,et} P + d_{\rho,et}) \quad (4.7)$$

$$\rho_{polímero} = (A_1 A_2)^{-1} \quad (4.8)$$

onde

$$A_1 = a_{\rho,p} \exp(b_{\rho,p} T) \quad (4.9)$$

$$A_2 = 1 + c_{\rho,p} \ln \left( 1 + \frac{P}{d_{\rho,p} \exp(e_{\rho,p} T)} \right) \quad (4.10)$$

Na equação 4.7, a temperatura deve ser em °C, a pressão em bar e a massa específica é dada em g/cm<sup>3</sup>. A faixa de validade desta equação é: temperatura entre 38 e 316°C e pressão entre 2200 e 3050 bar. Na equação 4.8, a pressão deve estar em bar e a temperatura em Kelvin e acima de 393K, resultando em uma massa específica em g/cm<sup>3</sup>.

A massa específica da mistura é calculada como função da vazão mássica total,  $W_{total} = W_{et} + W_p$ , e da vazão volumétrica da mistura, de acordo com a equação 4.11.

$$\rho_m = \frac{W_{total}}{Q} \quad (4.11)$$

A viscosidade da mistura reacional é o produto da viscosidade do monômero pela viscosidade relativa. A equação 4.12 apresenta a expressão da viscosidade da solução, assumindo que o monômero é o solvente.

$$\eta_s = \eta_r \eta_o \quad (4.12)$$

A viscosidade do monômero, em Poise, é dada pela relação de Carr et al. (1955) (citado por Chen et al., 1976), equação 4.13, e a viscosidade relativa, de acordo com a relação de Ehrlich e Woodbrey (1969) (citado por Chen et al., 1976), é apresentada na equação 4.14.

$$\eta_o = 1,98 \cdot 10^{-4} + \frac{1,15 \cdot 10^2}{T^2} \quad (4.13)$$

$$\log_{10}(\eta_r) = 0,0313 \frac{V_1^{2/3}}{V_0^{1/2}} \quad (4.14)$$

A velocidade linear da mistura pode ser obtida pela razão da vazão volumétrica total pela área da seção transversal, equação 4.15.

$$u = \frac{Q}{A} \quad (4.15)$$

O cálculo do tempo de residência é dado por:

$$\frac{dt_{res}}{dz} = \frac{1}{u} \quad (4.16)$$

Conforme já foi apresentado na equação 3.38, a conversão de monômero é obtida por

$$Conv = \frac{\lambda_1}{\lambda_1 + M_{tot}} \quad (4.17)$$

A equação 4.18 apresenta a maneira de calcular a produção em função do monômero convertido em polímero, isto é, o momento de ordem 1 do polímero *bulk*.

$$Prod = \lambda_1 \cdot \overline{M}_{eteno} \quad (4.18)$$

### 4.3 Balanço de energia

O perfil de temperatura ao longo do reator é uma das predições mais importantes de um bom modelo do processo. A taxa de polimerização pode dobrar para cada 10°C (Zabisky et al., 1992) e se o perfil de temperatura estiver incorreto, a predição das propriedades do polímero certamente também estarão.

O balanço de energia para o meio reacional está representado pela equação 4.19.

$$WC_p \frac{dT}{dz} = 2\pi r_i U (T_c - T) + A q_r \quad (4.19)$$

onde  $r_i$  é o raio interno do reator.

A taxa de geração de calor, considerando que as únicas geradoras de calor são as reações de propagação, cujos calores de reação são superiores aos das demais reações, é dada por

$$q_r = (-\Delta H_{p1})k_{p1}[M][\mu_0] + (-\Delta H_{p2})k_{p2}[M][\gamma_0] + (-\Delta H_{p3})k_{p3}[TA][\mu_0] \quad (4.20)$$

Na camisa, o balanço de energia para o componente líquido ou vapor, é dado pela equação 4.21. Conforme será discutido mais adiante, caso haja condensação de vapor na camisa, durante este fenômeno, a temperatura da camisa deverá permanecer constante, e o lado esquerdo da equação 4.21 deve ser substituído pelo calor latente de condensação.

$$W_c C_{p,c} \frac{dT_c}{dz} = 2\pi r_i U (T - T_c) \quad (4.21)$$

O calor específico da mistura, em J/(kg°C), é dada em função dos calores específicos do eteno e do polímero, de acordo com equação 4.22.

$$C_{p,m} = \frac{M.C_{p,et} + v_1 C_{p,p}}{M + v_1} \quad (4.22)$$

onde  $C_{p,et}$  é o calor específico do eteno puro, em J/(kg°C), e, para temperatura, em °C, entre 0 e 600°C, é dada por (Zabisky et al., 1992)

$$C_{p,et} = a_{Cp,et} T^2 + b_{Cp,et} T + c_{Cp,et} \quad (4.23)$$

e  $C_{p,p}$  é o calor específico do polímero no reator, em J/(kg°C), e, para temperatura, em °C, superior a 120°C, é dada por (Zabisky et al., 1992)

$$C_{p,p} = a_{Cp,p} + b_{Cp,p}T \quad (4.24)$$

O coeficiente global de troca térmica  $U$  pode ser calculado como

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{h_i} + \frac{r_i}{h_c r_e} + \frac{r_i \ln(r_e / r_i)}{k_w} + R_f \quad (4.25)$$

onde  $h_i$  é o coeficiente de película para o filme entre a mistura e a parede;  $h_c$  é o coeficiente de transferência de calor entre o fluido da camisa e a parede;  $k_w$  é a condutividade térmica da parede; e  $R_f$  é a resistência ao calor por depósito de polímero na parede (negligenciada no modelo).

O coeficiente de película do reator é dado por

$$h_i = \frac{k.Nu}{2r_i} \quad (4.26)$$

onde  $k$  é a condutividade térmica da mistura e  $Nu$  é o número de Nusselt do meio.

A condutividade térmica da mistura,  $k$ , em J/(m.s.K) é dado pela equação 4.27 (Eiermann et al., 1965) (citado por Zabisky et al., 1992).

$$k = 418,68 \frac{5.10^{-4}W_{et} + 3,5.10^{-4}W_p}{W_{et} + W_p} \quad (4.27)$$

A correlação para o cálculo do número de Nusselt é calculada conforme o trabalho de Secchi e Bolsoni (1998a).

$$Nu = \begin{cases} 0,0045Re^{0,8}Pr^{1/3} & Re \geq 6000 \\ 0,15Re^{1/3}Pr^{0,5} & Re < 6000 \end{cases} \quad (4.28)$$

onde  $Re$  é o número de Reynolds,  $Pr$  é o número de Prandtl e  $L$  é comprimento do reator.

O coeficiente de transferência de calor do lado da camisa,  $h_c$ , é

$$h_c = \frac{k_c Nu_c}{D_{eq}} \quad (4.29)$$

onde  $k_c$  é a condutividade térmica do fluido na camisa, em J/(m.s.K), ajustada com dados provenientes da literatura (Perry et al., 1997).

$$k_c = \begin{cases} a_{kc,l}T_c^2 + b_{kc,l}T_c + c_{kc,l} & , \text{ para líquido} \\ a_{kc,v}T_c^4 + b_{kc,v}T_c^3 + c_{kc,v}T_c^2 + d_{kc,v}T_c + e_{kc,v} & , \text{ para vapor} \end{cases} \quad (4.30)$$

Na equação 4.29,  $Nu_c$  é o número de Nusselt do lado da camisa e  $D_{eq}$  é diâmetro equivalente, calculado por

$$D_{eq} = \frac{d_c^2 - d_e^2}{d_e} \quad (4.31)$$

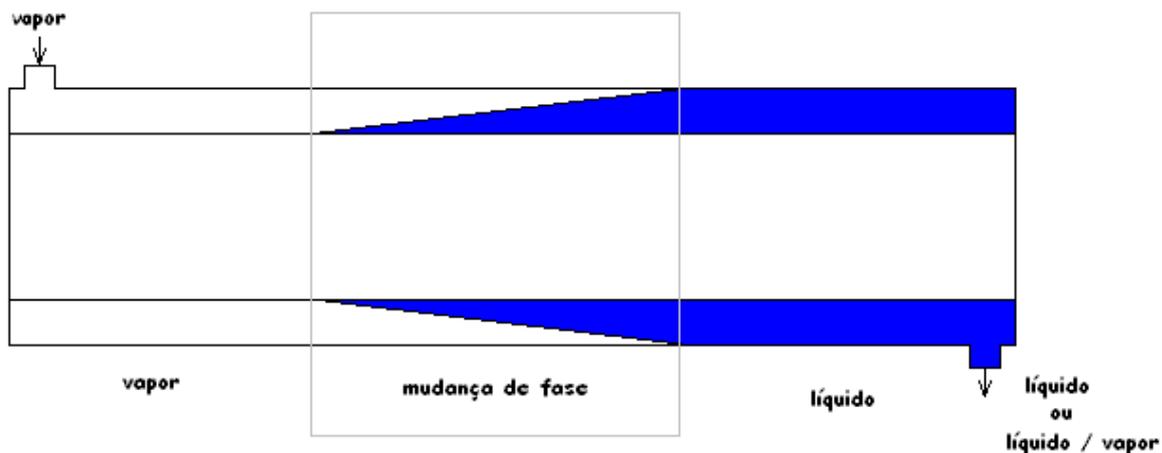
onde  $d_c$  é o diâmetro interno da camisa e  $d_e$  é o diâmetro externo do reator.

A correlação para o cálculo do número de Nusselt para água em estado líquido é dada pela equação 4.32. Para a zona de pré-aquecimento, foram utilizadas correlações diferentes, descritas na próxima seção.

$$Nu_c = \begin{cases} c_{Nu,l} Re_c^{4/5} Pr_c^{1/3} & , \text{ para líquido} \\ c_{Nu,v} Re_c^{4/5} Pr_c^{1/3} & , \text{ para vapor} \end{cases} \quad (4.32)$$

### 4.3.1 Condensação de vapor na camisa

Quando o fluido na camisa é vapor, em geral utilizado na zona de pré-aquecimento, é necessária a previsão de possível condensação desse vapor. No processo real, foi constatado que esse fenômeno ocorre.



**Figura 4.1:** Esquema das regiões de condensação do vapor na camisa do reator.

A consideração de condensação de vapor nos efeitos de troca térmica, em reatores tubulares de alta pressão para produção de PEBD, não foi observada nos trabalhos

encontrados na literatura. A fim de evitar uma grande complexidade no modelo, se optou por modelar este fenômeno de uma forma mais simples, com as considerações que serão discutidas a seguir.

Para a modelagem, separou-se as zonas que contém vapor em três regiões: uma região com vapor sendo resfriado, caso entre como vapor superaquecido; uma região onde ocorre a condensação e outra onde a troca térmica ocorre com o líquido condensado. A figura 4.1 apresenta um esquema destas três regiões.

O tamanho da região de resfriamento do vapor é determinado pela queda de temperatura do mesmo até a temperatura de condensação. Conhecida a pressão de entrada do vapor, considerando que há perda de carga, pode-se obter a temperatura de saturação do vapor na pressão dada. O cálculo da temperatura de saturação do vapor foi feito utilizando a equação de Antoine (Perry et al., 1997), como mostra a equação 4.33, onde a pressão é dada em bar e a temperatura em °C. Os coeficientes da equação são dados em função do componente a ser considerado.

$$T_{c,sat} = -C_{Ant} - \frac{B_{Ant}}{\log(P_C) - A_{Ant}} \quad (4.33)$$

A queda de pressão ao longo da camisa é dada pelo seguinte balanço de quantidade de movimento

$$\frac{dP_c}{dz} = -2 \frac{f_{F,c} \rho_c u_c |u_c|}{D_{eq}} \quad (4.34)$$

cujo coeficiente de Fanning,  $f_{F,c}$ , é obtido pela correlação de Blasius (Perry et al., 1997) conforme a equação 4.35.

$$f_{F,c} = \frac{0,0791}{Re_c^{0,25}} \quad (4.35)$$

Considerando que o vapor comporta-se como um gás ideal, e que o fator de atrito tem pouca variação, a equação 4.34 pode ser integrada, resultando na expressão aproximada dada pela equação 4.36.

$$P = \sqrt{P_{c,in}^2 - \frac{f_{F,c}}{D_{eq}} \left( \frac{W_c}{A_c} \right)^2 \frac{RT_c}{M_c} \Delta z} \quad (4.36)$$

Assim, conhecida a pressão do vapor, é possível calcular a temperatura de saturação do vapor na pressão dada e saber se a região de mudança de fase ainda não começou. Quando a temperatura da camisa, obtida do balanço de energia (eq. 4.21), se igualar à temperatura de saturação, o vapor começa a condensar e inicia a região de mudança de fase. Nesta região, o

vapor em equilíbrio com o líquido se mantém a temperatura aproximadamente constante—dependendo da pressão da camisa ao longo comprimento.

Na região de condensação, ou mudança de fase, o número de Nusselt do lado da camisa deve ser calculado por uma correlação diferente das correlações para vapor ou para líquido. Diversos estudos (Incropera e Witt, 1992, Kern, 1950, Rohsenow e Hartnett, 1973) apresentam correlações diferentes para essa situação. Incropera e Witt (1992) e Kern (1950) estabeleceram correlações para a condensação ao redor de tubos horizontais. Optou-se por utilizar uma correlação com forma semelhante às encontradas (equação 4.37), cujos parâmetros foram ajustados para os dados experimentais do reator real.

$$Nu_{cond} = c_{Nu,c} Re^a Pr^b \quad (4.37)$$

Um modelo mais rigoroso de condensação deveria conter uma correlação como função da razão líquido/vapor durante a condensação, que foi substituída por uma forma mais simples. Os parâmetros que foram ajustados minimizaram esse problema de simplificação, pois é possível se obter uma média do Nusselt na região de condensação.

Dependendo do comprimento da zona de pré-aquecimento, as três regiões da figura 4.1 podem existir. Quando apenas as duas primeiras ocorrem, na saída da zona coexistem líquido e vapor em equilíbrio. Para prever isso, é necessário o conhecimento da massa de vapor condensado ao longo do comprimento na zona de mudança de fase, que pode ser obtido através do balanço de energia na camisa durante a condensação.

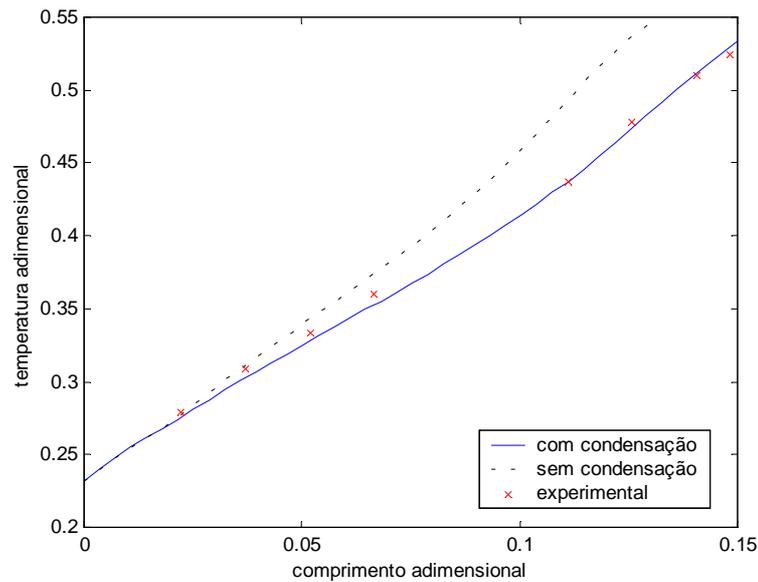
$$\frac{dW_{cond}}{dz} = \frac{2\pi U r_i (T_c - T)}{\lambda_L} \quad (4.38)$$

onde  $\lambda_L$  é o calor latente de vaporização da água, na temperatura da camisa.

A equação 4.38 foi aproximada por diferenças finitas para evitar o uso de uma variável de estado a mais para o modelo, que só existe em uma pequena região do reator.

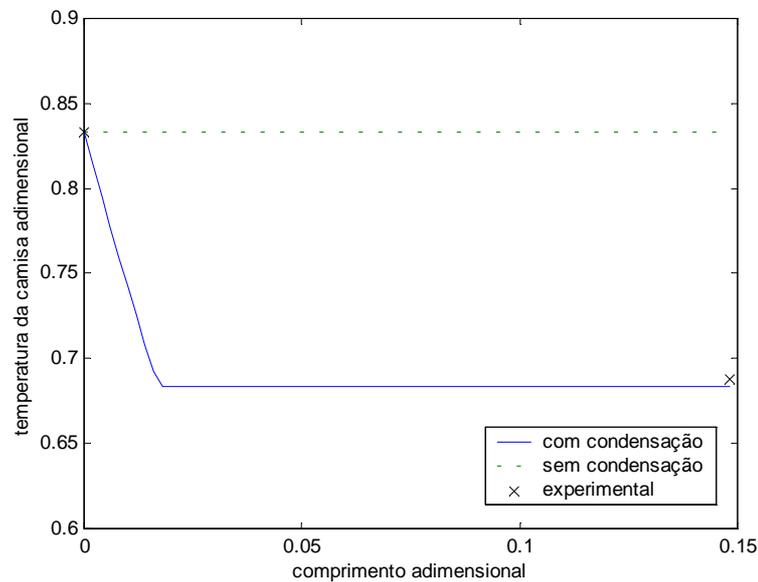
Conhecida a massa de condensado, a determinação do final da região de mudança de fase é feita comparando-a com a massa total de vapor. Quando estas se igualam, todo vapor condensou e inicia a região de líquido, com correlações e balanço de energia já discutidos.

A figura 4.2 apresenta uma comparação entre o perfil de temperatura no interior do reator industrial, cujos dados foram utilizados para validação, predito pelo modelo e dados experimentais reais. O modelo de condensação proposto apresentou melhores resultados que ao se considerar temperatura do vapor constante. Nesta região, a única responsável pelo aquecimento do reator é a troca térmica com a camisa, já que a temperatura de reação ainda não foi atingida.



**Figura 4.2:** Perfil de temperatura na zona de pré-aquecimento do reator.

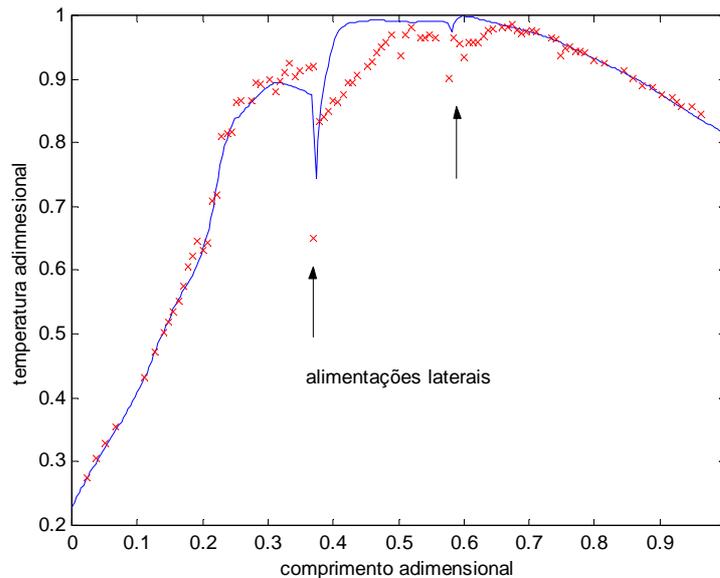
A figura 4.3 apresenta a comparação entre o perfil de temperatura da camisa calculado pelo modelo e o real. É possível observar que a temperatura de saída da camisa, na zona de pré-aquecimento com escoamento concorrente, não pode ser aproximado como sendo a mesma temperatura de entrada, validando a consideração de condensação proposta.



**Figura 4.3:** Perfil de temperatura da camisa na zona de pré-aquecimento.

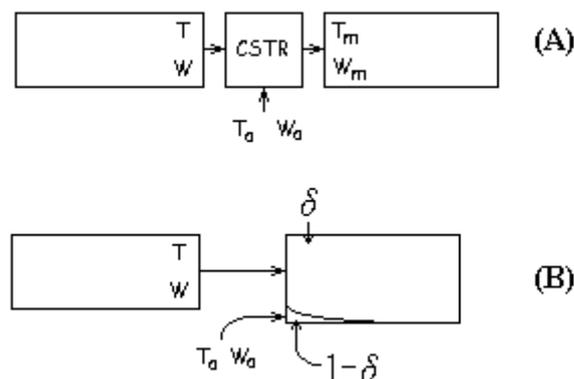
### 4.3.2 Mistura não-ideal após as alimentações laterais

Após as alimentações laterais, o modelo apresentou uma elevação da temperatura acima da observada na planta, como ilustra a figura 4.4. A temperatura se eleva devido ao contato direto do oxigênio, que, agindo como iniciador de cadeia, faz com que a reação dispare.



**Figura 4.4:** Perfil de temperatura para a resina A, com a consideração de mistura ideal.

Como o perfil real não mostra a elevação instantânea de temperatura observada no modelo, uma maneira encontrada para explicar esta diferença é assumindo que após a alimentação lateral, a massa alimentada só se mistura perfeitamente após um certo comprimento.



**Figura 4.5:** Mistura após as alimentações laterais: ideal (A) e não-ideal (B).

Para modelar este efeito, foi considerado que a fase mais rica em polímero e mais quente, recebe massa e perde calor para a fase oriunda das alimentações laterais de forma exponencial. A figura 4.5 apresenta um esquema dessa consideração.

O efeito desta consideração nas equações de balanço do reator é a inclusão de mais um termo de troca de massa ou de calor com a fase menos rica em polímero, cuja massa decai ao longo do comprimento. As equações 4.39 e 4.40 apresentam os balanços de massa e energia modificados, respectivamente. Os parâmetros  $k_m$  e  $k_h$  são os coeficientes de transferência de massa e calor, respectivamente, e  $b$  é o parâmetro relacionado com o comprimento de mistura.

$$\frac{1}{A} \frac{dF_X}{dz} = R_X + \frac{k_m}{Q_t} \left( \frac{F_{Xa}}{(1-\delta)} - \frac{F_X}{\delta} \right) + \frac{W_T}{AM_X} \frac{d\delta}{dz} \quad (4.39)$$

$$\delta WC_p \frac{dT}{dz} = 2\pi r_i U (T_c - T) + A q_r + k_h (T_a - T) \quad (4.40)$$

Nas equações 4.39 e 4.40,  $X_a$  e  $T_a$  são a vazão molar do componente  $X$  e a temperatura da fase oriunda da alimentação lateral, respectivamente.

A fração da fase rica em polímero é representada por  $\delta$ , e é calculada conforme a equação 4.41.

$$\delta = 1 - (1 - \delta_0) e^{-b(z-z_0)} \quad (4.41)$$

onde  $\delta_0$  é a fração de fase rica em polímero no momento da alimentação e  $z_0$  é a posição da alimentação lateral.

Os balanços para a fase oriunda das alimentações laterais ficam

$$\frac{1}{A} \frac{dF_{Xa}}{dz} = -\frac{k_m}{Q_t} \left( \frac{F_{Xa}}{(1-\delta)} - \frac{F_X}{\delta} \right) - \frac{W_T}{AM_X} \frac{d\delta}{dz} \quad (4.42)$$

$$(1-\delta) WC_p \frac{dT_a}{dz} = -k_h (T_a - T) \quad (4.43)$$

onde a variação de  $\delta$  com o comprimento pode ser calculado como

$$\frac{d\delta}{dz} = (1 - \delta_0) b e^{-b(z-z_0)} \quad (4.44)$$

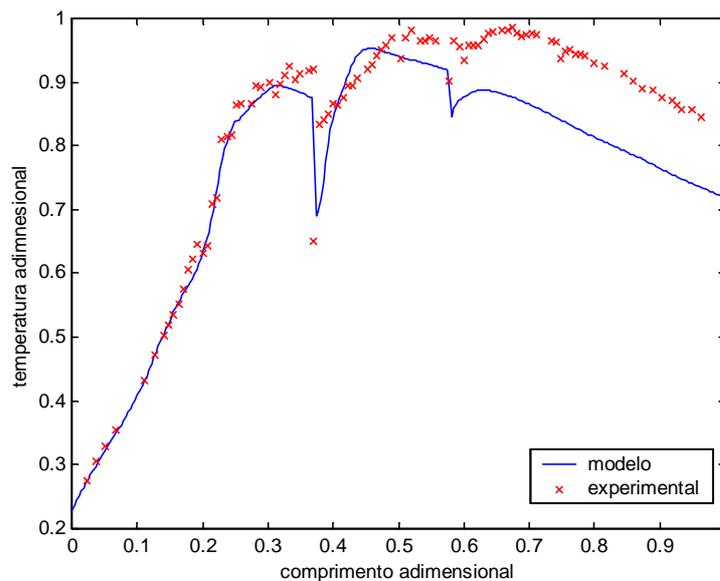
Os balanços das equações 4.42 e 4.43 podem ser aproximados por diferenças finitas resultando em

$$F_{xa} = \frac{(1-\delta)}{\delta} F_x \quad (4.45)$$

$$T_a = \frac{(1-\delta)WC_p T_{a0} + h(z-z_0)T}{(1-\delta)WC_p + h(z-z_0)} \quad (4.46)$$

que são equações cujas condições de contorno são satisfeitas, ou seja, na posição de alimentação ( $z=z_0$  e  $\delta=\delta_0$ ), a vazão ( $F_{xa}=F_{xa0}$ ) e a temperatura ( $T_a=T_{a0}$ ) da alimentação são as de entrada; e, para  $z\rightarrow\infty$  e  $\delta\rightarrow 1$ , a vazão da fase oriunda da alimentação lateral tende a zero e a temperatura tende ao valor da fase rica em polímero ( $F_{xa}\rightarrow 0$  e  $T_a\rightarrow T$ ).

Essa consideração não apresentou bons resultados, conforme mostra a figura 4.6. Ajustando os coeficientes para a primeira alimentação, a segunda alimentação tem queda de temperatura abaixo do experimental. Por essa razão, a consideração de mistura não-ideal após as alimentações laterais não foi incluída no modelo final para o reator.



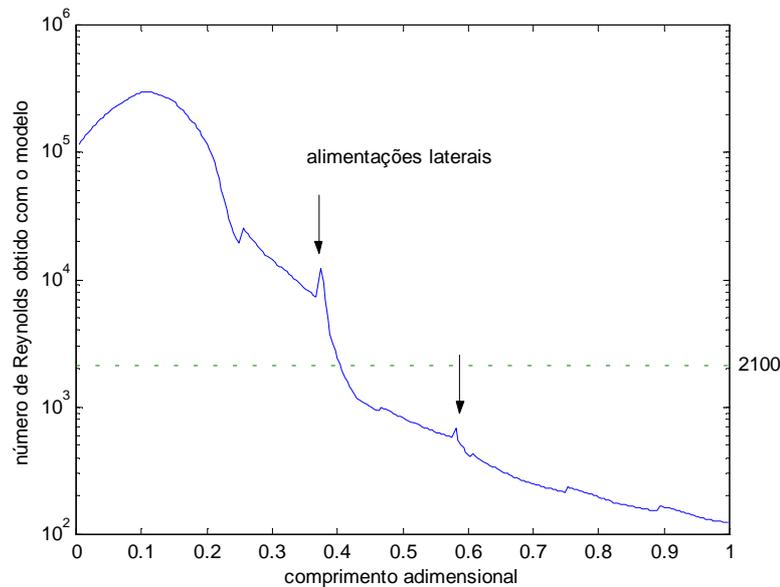
**Figura 4.6:** Perfil de temperatura no reator, para a resina A, com consideração de mistura não-ideal ocorrendo entre as alimentações laterais e a mistura reacional.

### 4.3.3 Perfil radial de temperatura

A diferença entre o modelo e a planta da temperatura do reator após as alimentações laterais pode ser devido a diferenças entre a média de temperatura ao longo do raio do reator e a temperatura medida pelo termopar. Pela consideração de fluxo empistonado, a temperatura

de saída do modelo é a média ao longo do raio e, dependendo da posição de medida do termopar, a diferença entre esses valores pode ser significativa.

Inicialmente, foi realizada uma avaliação do número de Reynolds logo após as alimentações laterais para verificar a natureza do escoamento utilizando o modelo implementado para sua predição (figura 4.7).



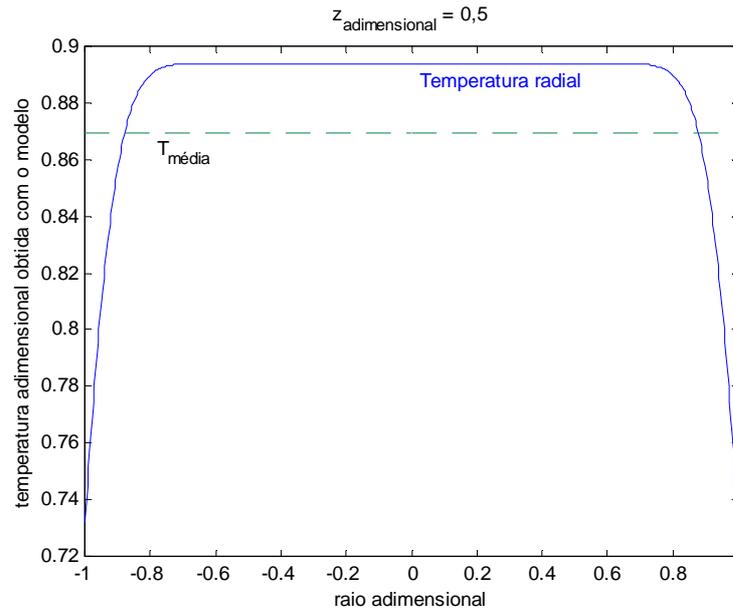
**Figura 4.7:** Número de Reynolds calculado ao longo do reator.

É possível observar que nas regiões de alimentação lateral, o número de Reynolds está abaixo de 2100, o que pode ser caracterizado como escoamento laminar. Isso ocorre porque a quantidade de polímero no meio aumenta com o comprimento, aumentando a viscosidade da mistura.

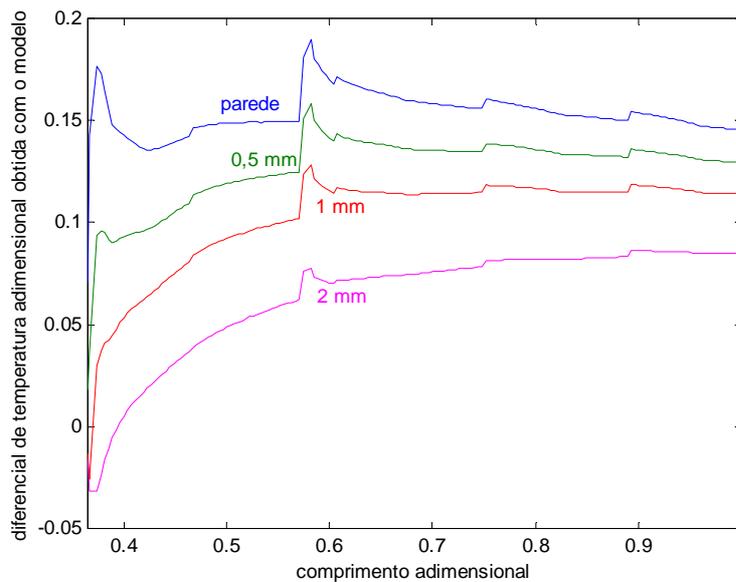
Através da resolução de um balanço de energia completo, é possível encontrar uma expressão para a variação da temperatura com o raio e o comprimento do reator. As equações encontradas estão no apêndice B.

A figura 4.8 apresenta o perfil de temperatura na metade do comprimento do reator, após a primeira alimentação lateral. É possível verificar que existe uma região próxima à parede com uma variação significativa de temperatura.

A influência da posição de medida de temperatura do termopar pode ser avaliada pelas curvas de diferencial de temperatura entre a medida e a média na figura 4.9. Uma pequena variação na distância de medida apresentou grandes variações na diferença de temperatura.



**Figura 4.8:** Perfil radial de temperatura calculado na metade do comprimento do reator.



**Figura 4.9:** Diferença entre a temperatura média e a temperatura lida em diferentes posições de tomadas de temperatura.

Os estudos de avaliação da temperatura medida pelo termopar foram realizados para uma tentativa de melhora da predição de temperatura pelo modelo. A produção e as principais propriedades de saída do modelo concordaram muito bem com os dados reais, mesmo com a rápida ascensão da temperatura após as alimentações laterais, comprovando que o perfil de temperatura dado pelo modelo não está totalmente errado. Assim, para uma predição mais correta do perfil de temperatura, os resultados dos estudos realizados são necessários e o conhecimento da posição de medida do termopar mostra-se importante.

## 4.4 Balanço de quantidade de movimento

Sabendo que as taxas de reação dependem da pressão do reator, é importante que o perfil de pressão ao longo do reator seja modelado adequadamente. Dois efeitos contribuem significativamente para o perfil de pressão, a queda de pressão devido ao atrito e o pulsar da válvula.

A queda de pressão ao longo do reator é dada pela equação diferencial 4.47, usando a definição do fator de fricção de Fanning.

$$\frac{dP}{dz} = - \frac{f_F \rho_m u^2}{r_i} \quad (4.47)$$

O fator de atrito de Fanning é dado pela fórmula de Blasius, que considera escoamento turbulento:

$$f_F = \frac{0,0791}{Re^{0,25}} \quad (4.48)$$

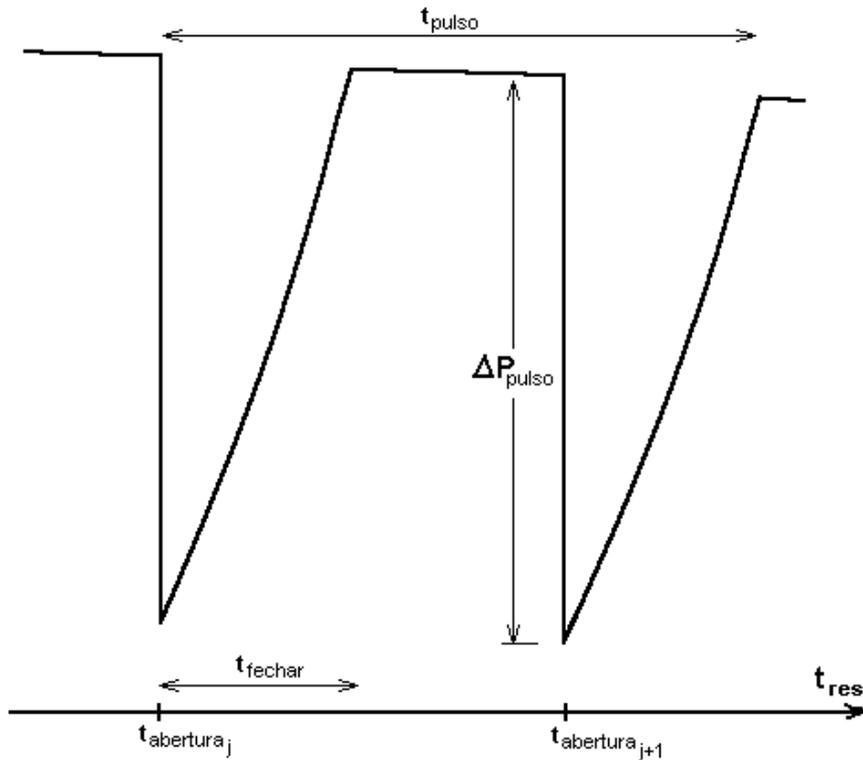
Como a conversão no reator é baixa, a mistura reacional pode ser aproximada por um fluido Newtoniano, justificando o uso da equação 4.48.

A equação 4.47 fornece uma queda de pressão, ao longo do reator, monotonicamente decrescente até a válvula de pulsação. Em geral, esta queda de pressão em reatores tubulares industriais está entre 300 e 500 bar.

A válvula de pulsação tem vários efeitos sobre o meio reacional, como mudanças nas taxas de reação devido a mudanças na pressão, mudanças nas vazões, causando mudanças no tempo de residência, e mudanças no coeficiente de transferência de calor. A operação da válvula é da seguinte forma: há uma abertura rápida durante um tempo  $t_{abertura}$ , o que gera uma queda de pressão no meio,  $\Delta P_{pulso}$ ; após a válvula fecha lentamente durante um certo tempo  $t_{fechar}$ , com recuperação da pressão até o patamar inicial.

No modelo, a abertura da válvula foi considerada instantânea. A dificuldade encontrada para a modelagem está no fato de que o pulsar da válvula é periódico no tempo e o modelo é estacionário. Zabisky et al. (1992) modelaram o pulsar da válvula como pulsos ao longo do comprimento, onde o tempo de pulsação e de recuperação da pressão foram associados a posições ao longo do reator. A figura 4.10 apresenta o perfil de pressão durante um período de pulso da válvula.

Diferentemente de Zabisky et al. (1992) que considerou uma recuperação de pressão linear, optou-se por considerar uma recuperação exponencial da pressão, que parece estar mais de acordo com o verificado experimentalmente.



**Figura 4.10:** Efeito da válvula de pulsação sobre o perfil de pressão ao longo do reator.

A pressão no interior do reator, segundo a equação 4.49, é corrigida pela abertura da válvula,  $x_{válvula}$ , que é uma função linear do tempo de residência,  $t_{res}$ , dos pontos de abertura da válvula ( $t_{abertura}$ ) e do tempo necessário para o fechamento da mesma,  $t_{fechar}$ , em cada ponto do reator.

$$P_{corr} = P - \Delta P_{pulso} x_{válvula} \quad (4.49)$$

A forma exponencial da recuperação da pressão é dado através da correção da velocidade linear do meio

$$u_{corr} = \frac{Q}{A} (1 + a_{válvula} x_{válvula})^{b_{válvula}} \quad (4.50)$$

onde  $a_{válvula}$  e  $b_{válvula}$  são parâmetros que devem ser ajustados com dados experimentais.

## 4.5 Conclusões

As considerações feitas durante a modelagem do processo, concordantes com a maioria dos trabalhos encontrados na literatura, reproduziram adequadamente o

comportamento observado no processo real. Os pontos onde tais considerações não conseguiram descrever o processo, foram estudadas outras formas de descrevê-lo, como os estudos de condensação de vapor na camisa, dos efeitos de mistura não-ideal e do perfil radial de temperatura. Esses efeitos foram estudados com mais detalhes, já que não foram encontrados estudos semelhantes na literatura.

A consideração de condensação do vapor na camisa de troca térmica apresentou bons resultados para diferentes condições operacionais. O perfil de temperatura na zona de pré-aquecimento foi melhor descrito com as correlações de condensação, conforme mostraram os resultados, quando comparados com dados experimentais. Além disso, considerar que não ocorre o fenômeno, seria uma aproximação muito grosseira, pois o vapor condensa nos primeiros 20% da zona.

A fim de descrever as diferenças entre o modelo e os dados reais, quando comparada a temperatura após as alimentações laterais, tentou-se modelar um comprimento de mistura entre o meio reacional e os componentes da alimentação lateral. A consideração de mistura ideal não é totalmente válida, já que, como foi visto, o escoamento nessas regiões tem comportamento laminar. Como as pressões são muito altas no reator, nem a natureza do escoamento e, nem mesmo, o estado físico da mistura reacional são conhecidos. Assim, fica difícil concluir, com certeza, se ocorre o fenômeno de comprimento de mistura. Da maneira que foi modelado, não foi possível descrever o perfil de temperatura nas regiões após as alimentações laterais.

Os estudos relativos ao perfil radial de temperatura nas regiões de escoamento laminar mostraram que a posição de medida do termopar é um importante parâmetro para uma correta comparação com dados reais do perfil axial de temperatura. A resolução do balanço de energia completo, descrita no apêndice B, considerou nula a geração de calor no interior do reator, gerando resultados aproximados. A consideração do termo de geração de energia torna a resolução da equação diferencial mais complexa, mas seus resultados mais confiáveis. Esses estudos completos devem ser feitos para uma descrição precisa do perfil axial de temperatura, mas, conforme já foi mencionado, os efeitos na produção e nas propriedades do polímero formado não serão muito significativos.

As altas pressões de operação e o diâmetro do reator podem ter bastante influência sobre a geometria do termopar, já que termopares muito pequenos (finos) podem não ser fortes o suficiente para suportar as quedas de pressões, e termopares com diâmetros maiores podem gerar grandes perdas de carga. Se a medida do instrumento for próxima a parede, efeitos sobre a temperatura, como os discutidos, devem ser considerados e seus estudos devem ser mais aprofundados.

Outro efeito provável que acontece nos pontos de alimentação lateral, pode estar relacionado com alguma queda de pressão devido à restrição da válvula de alimentação ou do tubo de alimentação, formando um "T". Através dos volumes de ativação, a pressão tem efeito sobre a cinética de reação, e, conseqüentemente, sobre a geração de energia, podendo modificar o perfil de temperatura próximo a estes pontos.

Outros dois pontos da modelagem do reator que merecem um estudo mais detalhado são a troca térmica com a camisa e a queda de pressão ao longo de todo o reator. Diversos trabalhos foram dedicados somente aos estudos de troca térmica no reator (Secchi, 1994 e Capiati et al., 1998, por exemplo), comprovando sua importância. As correlações para o número de Nusselt utilizadas mostraram bons resultados, validando seu uso para a descrição dos fenômenos de troca térmica.

Como a pressão tem influência sobre a cinética, a correta descrição do perfil axial de pressão é muito importante. Considerando que não há um aumento significativo na carga computacional, a inclusão dos efeitos do pulsar da válvula e a queda de pressão por atrito e na válvula é justificada. Os resultados mostraram que as equações consideradas são válidas. Conforme já foi discutido, a inclusão dos efeitos de possíveis quedas de pressão nos pontos de alimentação lateral podem descrever com mais precisão o perfil de pressão ao longo do comprimento do reator.

## 4.6 Referências Bibliográficas

- Agrawal, S., Han, C. D., **Analysis of the High Pressure Polyethylene Tubular Reactor with Axial Mixing**, AIChE Journal, v. 21, n. 3, p. 449-65, 1975.
- Brandolin, A., Capiati, N. J., Farber, J. N., Vallés, E. M., **Mathematical Model for High Pressure Tubular Reactor for Ethylene Polymerization**, Ind. and Eng. Chem. Res., v. 27, n. 5, p. 784-790, 1988.
- Capiati, N. J., Brandolin, A., Ugrin, P. E., Lacunza, M. H., **Heat Transfer Coefficient in a High Pressure Tubular Reactor for Ethylene Polymerization**, Polymer Eng. and Sci., v. 38, n. 6, p. 992-1013, 1998.
- Chan, W., Nascimento, C. A. O., **Use of Neural Network for Modeling of Olefin Polymerization in High Pressure Tubular Reactor**, J. Appl. Polym. Sci., v. 53, p. 1277-1289, 1994.
- Chen, C. H., Ehrlich, P., Howell, J. A., Vermeychuk, J. G., **Computer Model for Tubular High-Pressure Polyethylene Reactors**, AIChE Journal, v. 22, n. 3, p. 463-471, 1976.
- Donati, G., Marini, L., Marziano, G., Mazzaterri, C., Spampinato, M., **Mathematical Model of Low Density Polyethylene Tubular Reactor**, Proc. 7<sup>th</sup> Int. Symp. Chem. React. Eng., Boston, p.579-590, 1982.

- Ehrlich, P., Hollar, W., **An Improved Model for Temperature and Conversion Profiles in Tubular High Pressure Polyethylene Reactors**, Chem. Eng. Commun., v.24, p. 57-70, 1983.
- Goto, S., Yamamoto, K., Furui, S., Sugimoto, M., **Computer Model for Commercial High Pressure Polyethylene Reactor Based on Elementary Reaction Rates Obtained Experimentally**, J. Appl. Polym. Sci., n. 36, p. 21-40, 1981.
- Gupta, S. K., Kumar, A., Krishnamurthy, M. V. G., **Simulation of Tubular Low-Density Polyethylene**, Polymer Eng. and Sci., v. 25, n. 1, p. 37-47, 1985.
- Gupta, S. K., **Low Density Polyethylene (LDPE) Polymerization - a Review**, Current Science, v. 56, n. 19, p. 979-984, 1987
- Han, C. D., Liu, T., **The Performance of High Pressure Polyethylene Tubular Reactors with Multiple Injections of Initiator and Monomer**, Kwahak Konghak, v. 15, n. 4, p. 249-257, 1977.
- Incropera, F. P., Witt, D. P., **Fundamentos de Transferência de Calor e de Massa**, LTC, 3<sup>a</sup> ed., 1992.
- Kern, D. Q., **Process Heat Transfer**, McGraw Hill, 1<sup>a</sup> ed., 1950.
- Kiparissides, C., Mavridis, H., **Optimization of a High-Pressure Polyethylene Tubular Reactor**, Polym. Proc. Eng., v. 3, n. 3, p. 263-290, 1985.
- Kiparissides, C., Verros, G., MacGregor, J. F., **Mathematical Modeling, Optimization, and Quality Control of High Pressure Ethylene Polymerization Reactors**, J. Macromol. Chem. Phys., C33(4), p. 437-527, 1993.
- Kiparissides, C., Papadopoulos, E., Baltsas, A., **Application na Validation of the Pseudo-Kinetic Rate Constant Method to High Pressure LDPE Tubular Reactors**, Computers Chem. Eng., v. 22, p. 95-102, 1998.
- Lee, K. H., Marano, J. P., **Free-Radical Polymerization: Sensitivity of Conversion and Molecular Weights to Reactor Conditions**, ACS Symp., v. 104, p. 221-251, 1979.
- Pereira, F. A., **Modelagem e Simulação de um Reator Tubular de Polimerização de Etileno em Alta Pressão**, Dissertação de Mestrado, UFRGS, Porto Alegre, 1997.
- Perry, R. H., Green, D. W., Maloney, J. O., **Perry's Chemical Engineers' Handbook**, McGraw Hill, 7<sup>a</sup> ed., 1997.
- Ray, W. H., Hamer, J. W., **Continuous Tubular Polymerization Reactors - I. A Detailed Model**, Chem. Eng. Sci., v. 41, n. 12, p. 3083-3093, 1986.

- Rohsenow, W. M., Hartnett, J. P., **Handbook of Heat Transfer**, McGraw Hill, 1<sup>a</sup> ed., 1973.
- Secchi, A. R., **Simulação de um Reator Tubular de Polimerização: Efeito de Troca Térmica**, XV CILAMCE, Belo Horizonte, Brasil, 1994.
- Secchi, A. R., Pereira, F. A., **Modeling and Simulation of a High Pressure Polyethylene Tubular Reactor with Axial Mixing**, J. Latin. Amer. App. Res., v. 28, p. 271-276, 1998.
- Secchi, A. R., Bolsoni, A., **Analysis and Optimization of LDPE Production Process**, Lat. Amer. App. Res., v. 28, p. 265-270, 1998a.
- Secchi, A. R., Bolsoni, A., **Otimização das Condições Operacionais de um Reator Tubular de PEBD**, COBEQ'98, Porto Alegre, Brasil, 1998b.
- Shirodkar, P. P., Tsien, G. O., **A Mathematical Model for the Production of Low Density Polyethylene in a Tubular Reactor**, Chem. Eng. Sci., v. 41, n. 4, p. 1031-38, 1986.
- Yoon, B. J., Rhee, H., **A Study of the High Pressure Polyethylene Tubular Reactor**, Chem. Eng. Commun., v. 34, p. 253-265, 1985.
- Zabisky, R. C. M., Chan, W. M., Gloor, P. E., Hamielec, A. E., **A Kinetic Model for Olefin Polymerization in High Pressure Tubular Reactors: a Review and Update**, Polymer, v. 33, n. 11, p. 2243-62, 1992.
- Zacca, J. J., **Distributed Parameter Modelling of the Polymerization of Olefins in Chemical Reactors**, PhD thesis, University of Wisconsin, Madison, 1995.

## **Capítulo 5**

# **Análise de Sensibilidade e Estimação de Parâmetros**

Um dos aspectos mais importantes para a validação de um modelo é uma boa estimativa dos seus parâmetros do mesmo. A representatividade do modelo da planta real depende de um bom conjunto de parâmetros, para que o erro seja o menor possível.

Os resultados da análise de sensibilidade dos parâmetros sobre as saídas do modelo servem para uma avaliação de quais parâmetros devem ser estimados baseados nas variáveis medidas. A análise de sensibilidade das entradas do modelo serve para estudos dos efeitos das entradas nas variáveis medidas do reator e para um planejamento eficiente de experimentos.

Neste capítulo será descrita a metodologia utilizada na estimação dos parâmetros do modelo, através da análise de sensibilidade dos parâmetros e das entradas, gerando ainda as primeiras bases para estudos de otimização do processo.

### **5.1 Revisão bibliográfica**

A seguir, serão citados alguns estudos encontrados sobre análises de sensibilidade de modelos do reator tubular de alta pressão.

Estudos de sensibilidade das saídas em relação às entradas do processo sobre diversas saídas foram feitos por Agrawal e Han (1975). Foram estudados os efeitos da transferência de calor, das condições de alimentação e da mistura axial sobre o desempenho do reator e concluiu-se que estes efeitos são significativos. Além disso, fizeram estudos da influência da

transferência de cadeia para o polímero morto e para o modificador sobre as propriedades moleculares, e concluíram que estas reações alargam a distribuição de peso molecular.

Para fins de otimização e determinação das condições ótimas de operação, Lee e Marano (1979) estudaram os efeitos da concentração de iniciador na alimentação, da temperatura da camisa, da concentração de solvente, do tipo de iniciador e dos parâmetros cinéticos de iniciação sobre a conversão e o peso molecular. Foram determinados a conversão máxima e o peso molecular médio em número em função das entradas mencionadas.

Gupta et al. (1985) estudaram os efeitos da temperatura da alimentação e da temperatura da camisa sobre os perfis de temperatura do reator, de conversão de iniciador e de monômero, perfis de peso molecular médio em número e índice de polidispersão, concentração de metila e de grupos vinil e vinilideno, perfis de número de Reynolds, coeficiente de película do reator e coeficiente global de troca térmica. Além disso, foi estudado o efeito da concentração e vazão de iniciador da alimentação sobre o perfil de temperatura do reator, e os efeitos do diâmetro interno do reator, do coeficiente de película da camisa e da concentração de modificador na alimentação sobre os perfis de temperatura e de polidispersão.

Estudos dos efeitos da dispersão axial, com simulações para vários número de Peclet, sobre o perfil de conversão, da transferência de calor com a camisa, para várias temperaturas da camisa, e das condições da alimentação sobre a conversão de monômero na saída e sobre o pico máximo de temperatura foram feitos por Yoon e Rhee (1985). Foi obtido o perfil de temperatura para maximização da conversão de monômero na saída do reator.

O modelo desenvolvido por Ray e Hamer (1986) foi utilizado para estudar alguns efeitos de algumas variáveis de operação e projeto sobre o desempenho do reator. Se estudou os efeitos do perfil de velocidade, da temperatura de operação, do nível de iniciação, da quantidade de solvente e do diâmetro do reator sobre a conversão de monômero e de iniciador, os pesos moleculares médios e o perfil de temperatura.

Kiparissides e Mavridis (1986) estudaram os efeitos da temperatura da camisa e do coeficiente de película da camisa sobre os perfis de temperatura do reator, de conversão de monômero e de iniciador, de queda de pressão e sobre a conversão de monômero na saída do reator, além da polidispersão e do peso molecular médio em número. Foi calculada uma matriz de sensibilidade, com coeficientes obtidos pela aproximação via perturbação nos parâmetros, avaliando-se a variação da saída. Foram utilizados neste cálculo, parâmetros de projeto e operação, como: coeficiente global de troca térmica, temperatura da camisa e da alimentação, concentração de iniciador e concentração de solvente na alimentação; e parâmetros cinéticos para iniciação, propagação, terminação e transferência, além de saídas do final do reator. Os resultados foram concordantes com os efeitos obtidos por Lee e Marano (1979) e Gupta et al. (1985). Em um trabalho posterior (Kiparissides et al., 1993) foi feita uma análise semelhante, para fins de otimização e controle de qualidade do polímero produzido.

Secchi (1994) estudou o efeito da troca térmica sobre os perfis de temperatura do reator e da camisa, de pressão, de conversão, de pesos moleculares médios em número e em peso, e de polidispersão. Neste trabalho, se concluiu que os efeitos de troca e de queda de pressão são importantes para predição dos perfis de temperatura e de conversão, e predição das características do polímero produzido.

Secchi e Bolsoni (1998a) estudaram o efeito do coeficiente global de troca térmica sobre o perfil de temperatura do reator e da camisa, os efeitos da temperatura das alimentações laterais, da vazão de solvente e da pressão do reator sobre os perfis de temperatura, de conversão, de peso molecular e de polidispersão e os efeitos de múltiplos pontos de alimentação e da concentração de iniciador sobre os perfis de temperatura, de conversão e de polidispersão.

Poucos estudos foram encontrados sobre o problema da estimação de parâmetros do modelo do reator. A seguir, serão comentados alguns destes trabalhos encontrados.

Para estudos de otimização *on-line* do reator, Kiparissides et al. (1994 e 1996) desenvolveram um trabalho sobre o problema de estimação de parâmetros *on-line*. No trabalho, realizou-se uma análise de sensibilidade em torno do ponto de operação a fim de se selecionar os parâmetros para a estimação. Foram utilizados dois conjuntos de parâmetros e variáveis medidas, com duas funções objetivo baseadas na minimização por mínimos quadrados, com dados reais e preditos pelo modelo. O perfil de temperatura foi ajustado pelo fator de incrustação da parede do reator e por um coeficiente global de eficiência de iniciação. O índice de fluidez foi ajustado pela concentração aparente de agente de transferência, produto entre a concentração total e um fator de eficiência de transferência. A metodologia foi testada para várias geometrias e condições de operação do reator.

Baseado nos efeitos estudados da mesma maneira que em trabalhos anteriores (Secchi e Bolsoni, 1998a), foram feitos ajustes de alguns parâmetros no trabalho de Secchi e Bolsoni (1998b). Foram estimados valores para os coeficientes lineares de correlações empíricas para número de Nusselt do lado do reator e para constantes cinéticas para as reações de iniciação por oxigênio, iniciação lenta com peróxido, propagação, terminação por combinação e iniciação térmica. Desenvolveu-se uma função objetivo para minimização baseada na comparação das temperaturas do reator e da camisa calculadas pelo modelo com resultados reais do processo.

Capiati et al. (1998) estabeleceram correlações, oriundas de completos balanços de energia, para a troca térmica no reator tubular. A partir de dados experimentais de diferentes campanhas do reator, os parâmetros destas correlações foram estimados. Diferentemente das de Secchi e Bolsoni (1998b), que estimaram 2 parâmetros para as correlações de troca térmica, no trabalho de Capiati et al. (1998) foram estimados 20 parâmetros. Os resultados mostraram que o uso das correlações estabelecidas reduziram significativamente os erros entre o modelo e o reator industrial, o que, obviamente, com um número excessivo de parâmetros, é mais provável de se conseguir.

É possível verificar que, em nenhum dos trabalhos citados, se fez uma estimação de parâmetros precedida por uma análise de sensibilidade do modelo como a que está sendo proposta por este trabalho. As análises de sensibilidade do reator tubular de alta pressão, encontradas na literatura são, na sua maioria, estudos de sensibilidade ou efeitos das entradas do processo (alimentações, troca térmica, etc.) sobre as saídas do reator (perfil de temperatura, conversão, etc.).

## 5.2 Análise de Sensibilidade

Antes da estimação dos parâmetros do modelo, é necessário a determinação de quais parâmetros precisam ser estimados e quais as saídas do modelo devem ser utilizadas para comparação com dados reais do processo. O método utilizado onde se visualizam os efeitos dos parâmetros do modelo sobre as variáveis medidas e que determinam os grupos parâmetros/saídas ou variáveis medidas, para estimação, se chama análise de sensibilidade. Através da análise de sensibilidade ainda é possível se realizar um eficiente planejamento de experimentos, através da seleção das variáveis operacionais mais adequadas para conduzir os experimentos.

### 5.2.1 Conceitos básicos

Considerando o sistema dinâmico genérico, descrito por um conjunto de equações algébrico-diferenciais ordinárias, abaixo

$$F(t, x, \dot{x}, u; p) = 0 \quad (5.1)$$

$$x(t_0; p) = x_0(p) \quad (5.2)$$

$$y = H(x, u; p) \quad (5.3)$$

onde  $x$  são as variáveis de estado,  $\dot{x}$  são as derivadas das variáveis de estado,  $t$  é a variável independente,  $u$  são as entradas do sistema,  $y$  são as variáveis medidas e  $p$  são os parâmetros.

Estas equações também podem representar um sistema distribuído estacionário unidimensional, onde a variável independente,  $t$ , é a variável espacial, como é o caso do modelo do reator em estudo.

A análise de sensibilidade desse sistema consiste na análise da seguinte matriz

$$W_y = \frac{\partial y}{\partial p} \quad (5.4)$$

que é chamada de matriz de sensibilidade paramétrica, e descreve como as variáveis medidas variam com variações nos parâmetros, isto é, avaliação dos efeitos dos parâmetros sobre as saídas do sistema. Uma maneira de se obter essa matriz é através da relação

$$W_y = \frac{\partial H}{\partial x} W_x + \frac{\partial H}{\partial p} \quad (5.5)$$

A matriz  $W_x$  é a matriz de sensibilidade das variáveis de estado em relação aos parâmetros, definida como

$$W_x = \frac{\partial x}{\partial p} \quad (5.6)$$

Essa matriz pode ser obtida a partir da solução do sistema abaixo, linear a coeficientes variáveis.

$$\frac{\partial F}{\partial \dot{x}} \dot{W}_x + \frac{\partial F}{\partial x} W_x + \frac{\partial F}{\partial p} = 0 \quad (5.7)$$

$$W_x(t_0; p) = \frac{\partial x_0}{\partial p} \quad (5.8)$$

Essa análise tem informação de como as matrizes de sensibilidade se comportam durante o transiente do sistema (ou ao longo da dimensão considerada), o que é uma informação bem completa sobre a importância dos parâmetros na robustez do modelo. Em geral, a análise estacionária (ou terminal, no caso espacial) é suficiente para a definição de quais os parâmetros que devem ser utilizados para a estimação. Neste caso, as equações se reduzem a um sistema mais simples, onde as matrizes de sensibilidade são obtidas a partir da matriz jacobiana do sistema.

Uma maneira de se aproximar o cálculo das matrizes de sensibilidade é via perturbação nos parâmetros e avaliando as saídas em função destas perturbações. Assim, a matriz de sensibilidade paramétrica da equação 5.4 pode ser obtida por

$$W_y \approx \frac{\Delta y}{\Delta p} \quad (5.9)$$

A coluna  $j$  desta matriz representa a sensibilidade das variáveis de saída em relação ao parâmetro  $p_j$ . O maior elemento, em valor absoluto, da linha  $i$  corresponde ao parâmetro que mais tem influência sobre a variável  $y_i$ , considerando o sistema corretamente escalonado, tanto para as saídas, como para os parâmetros. A análise dos valores singulares da matriz de

sensibilidade paramétrica indicará o conjunto de parâmetros que terá maior influência sobre as saídas medidas do sistema (Secchi, 2000).

A matriz de sensibilidade das entradas em relação às saídas ou matriz de transferência, representada na equação 5.10, representa como as variáveis de saída do sistema variam com as entradas do mesmo.

$$G(t) = \frac{\partial y}{\partial u} \quad (5.10)$$

Uma análise dos valores singulares dessa função de transferência indicará o conjunto de variáveis de operação, ou entradas, que devem ser utilizadas para planejar os experimentos.

### 5.2.2 Análise dos valores singulares

A decomposição da matriz de sensibilidade paramétrica,  $W_y$ , em valores singulares está representada pela equação 5.11.

$$\Delta y = \underbrace{U \Sigma V^H}_{W_y} \Delta p \quad (5.11)$$

As matriz  $U$  e  $V$  contém os vetores singulares, que indicam as direções de máxima variação das saídas  $y$  em função das direções nos parâmetros  $p$ , e a matriz  $\Sigma$  é uma matriz diagonal que contém os valores singulares na diagonal principal, ordenados de forma decrescente, conforme mostra a definição da equação 5.12.

$$\Sigma = \begin{bmatrix} \sigma_1 & \cdots & 0 & 0 \\ \vdots & \sigma_2 & \cdots & 0 \\ 0 & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & \sigma_n \end{bmatrix} \quad (5.12)$$

sabendo que  $n$  é a maior dimensão entre o número de parâmetros e o número de saídas, e que

$$\sigma_1 > \sigma_2 > \dots > \sigma_n \quad (5.13)$$

Multiplicando ambos os lados da equação 5.11 por  $U^H$ , temos

$$\underbrace{U^H \Delta y}_{\eta} = \Sigma \underbrace{V^H \Delta p}_{\alpha} \quad (5.14)$$

Os vetores resultantes  $\eta$  e  $\alpha$  contêm combinações lineares das saídas e dos parâmetros, respectivamente, e podem ser utilizadas para mudanças de variáveis, formando saídas ou parâmetros combinados, que podem ser utilizados para a estimação.

A completa análise dos valores singulares da matriz de sensibilidade paramétrica resulta na formação de grupos de parâmetros e saídas, para serem utilizados na estimação. Cada valor singular,  $\sigma$ , da matriz  $\Sigma$  representa um grupo, e seu valor absoluto representa o grau de importância deste grupo. Através da análise dos vetores singulares, é possível eliminar as direções menos importantes, ou seja, as que representam os menores valores singulares dentro de uma tolerância especificada, podendo-se eliminar parâmetros ou saídas com pouca influência.

A influência das saídas em cada grupo, representada pelos vetores singulares da matriz  $U$ , vão indicar, para uma determinada tolerância de corte, quais são as saídas que devem ser eliminadas e quais as que recebem maior contribuição dos parâmetros do grupo. Analogamente, a influência dos parâmetros, representada pelos vetores singulares da matriz  $V$ , vão indicar quais os parâmetros que devem ser eliminados e quais os que têm maior contribuição sobre as saídas do grupo.

Assim, definidas as devidas tolerâncias a serem consideradas, se obtém um número de grupos, contendo, cada um, um número de parâmetros e saídas. Finalmente, a existência de saídas ou parâmetros repetidos, dentro dos grupos, implicará na união destes grupos, formando grupos maiores.

Cada um destes grupos formados contém os parâmetros que devem ser estimados, e as respectivas saídas que devem ser utilizadas na função objetivo a ser minimizada. O procedimento ficará mais claro com a análise da matriz de sensibilidade do modelo implementado, conforme os resultados abaixo.

### 5.2.3 Resultados

Utilizando a aproximação conforme a equação 5.9, foi calculada a matriz de sensibilidade paramétrica. Foram feitas variações nos parâmetros adimensionalizados. A perturbação dada foi de  $10^{-4}$ , sabendo que os erros absolutos e relativos do integrador nas simulações foram de  $10^{-6}$  e  $10^{-8}$ , respectivamente.

$$W_y \approx \frac{\Delta y_{esc}}{\Delta p_{esc}} \quad (5.15)$$

**Tabela 5.1:** Matriz de sensibilidade paramétrica para o modelo para a resina A. Os asteriscos (\*) representam valores com módulo inferior a  $5.10^{-3}$ , incluindo valores nulos.

	T(0,13)	T(0,22)	T(0,35)	T(0,48)	T(0,61)	T(0,74)	T(1,00)	Prod	LCB	SCB	Mn <sub>ad</sub>	Mw <sub>ad</sub>	Mz <sub>ad</sub>	IF <sub>ad</sub>
$c_{Niv}$	<b>0.067</b>	<b>0.124</b>	*	*	*	*	-0.006	*	-0.009	*	*	*	*	*
$c_{Nuc}$	<b>0.254</b>	<b>0.539</b>	0.010	-0.022	-0.020	-0.028	-0.033	-0.038	-0.070	-0.031	*	*	*	-0.057
$c_{Nul}$	*	-0.006	-0.015	*	*	*	*	*	0.007	*	*	*	*	0.011
$f_{per}$	-0.020	-0.046	0.137	0.071	0.052	0.054	0.018	0.169	0.428	0.266	*	*	*	0.131
$k_{odo}$	-0.014	0.313	-0.027	-0.026	-0.042	-0.052	-0.047	-0.101	-0.233	-0.141	*	*	*	-0.102
$k_{oro}$	-0.089	-0.717	-0.101	0.006	0.018	0.040	0.053	0.017	*	-0.010	*	*	-0.006	0.141
$k_{or2}$	-0.040	-0.119	-0.011	*	*	*	*	-0.005	-0.022	-0.013	*	*	*	0.016
$k_{orp}$	-0.021	-0.047	-0.039	-0.067	-0.060	-0.071	-0.043	-0.169	-0.409	-0.246	*	*	*	-0.115
$k_{op1}$	0.181	1.540	0.681	0.216	0.166	0.165	-0.053	<b>0.737</b>	0.971	0.290	0.078	0.066	0.060	-2.470
$k_{op2}$	-0.013	-0.011	0.016	0.014	0.014	0.018	0.014	0.051	0.120	0.075	*	*	*	0.060
$k_{op3}$	-0.017	-0.040	*	*	*	*	-0.015	*	-0.010	0.019	0.007	*	*	-0.112
$k_{odt}$	-0.026	-0.054	*	0.025	0.040	0.092	0.102	0.222	0.510	0.310	*	-0.005	-0.007	0.195
$k_{otr1}$	0.014	0.032	*	*	*	0.012	0.017	0.020	0.046	0.028	*	-0.006	-0.006	0.206
$k_{otr2}$	-0.019	-0.051	*	*	-0.007	-0.008	-0.009	-0.013	-0.033	-0.018	*	*	*	0.020
$k_{otr3}$	-0.042	-0.097	*	*	*	*	*	*	<b>0.976</b>	-0.017	*	0.008	0.012	-0.302
$k_{otra}$	-0.035	-0.105	-0.105	0.015	0.064	0.146	0.246	0.222	0.471	0.298	-0.077	-0.064	-0.058	<b>2.400</b>
$k_{otc}$	-0.064	-0.278	-0.110	-0.044	-0.047	-0.064	-0.046	-0.189	-0.466	-0.292	*	0.006	0.008	-0.214
$k_{otd}$	-0.016	-0.200	-0.134	-0.066	-0.076	-0.101	-0.077	-0.277	-0.670	-0.415	*	*	*	-0.095
$k_{otc2}$	-0.011	-0.035	*	*	-0.005	*	*	-0.009	-0.024	-0.013	*	*	*	*
$k_{od2}$	-0.020	-0.051	-0.006	-0.006	-0.013	-0.019	-0.021	-0.043	-0.097	-0.060	*	*	*	*
$k_{obc1a}$	-0.041	-0.105	-0.008	*	*	*	*	-0.009	-0.029	-0.017	*	-0.029	-0.038	<b>1.070</b>
$k_{obb}$	0.020	0.034	*	-0.005	-0.013	-0.021	-0.026	-0.030	-0.099	<b>0.852</b>	*	*	*	-0.029
$k_{od3}$	0.032	-0.016	*	*	*	*	-0.008	*	*	*	*	*	*	0.021
$k_{od4}$	0.017	0.034	*	*	-0.009	-0.017	-0.018	-0.021	-0.048	-0.025	*	*	*	0.015
$k_{od5}$	0.033	0.011	-0.007	0.007	*	0.018	0.012	0.026	0.049	0.032	*	*	*	0.039
$\Delta H_{p1}$	0.196	1.530	0.350	0.335	0.508	0.877	1.080	<b>1.020</b>	2.480	1.740	*	-0.035	-0.049	1.320
$\Delta H_{p2}$	0.011	0.041	0.008	0.011	0.011	0.022	0.028	0.027	0.069	0.049	*	*	*	0.047
$\Delta H_{p3}$	-0.010	-0.024	*	*	*	0.010	0.007	0.009	0.022	0.012	*	*	*	0.014

A transposta da matriz de sensibilidade completa contendo 28 parâmetros (linhas) e 14 variáveis medidas (colunas) está apresentada na tabela 5.1. Foram escolhidas as constantes pré-exponenciais das principais reações, além das entalpias de reação de propagação, constantes relacionadas a correlações de troca térmica e a fração de peróxido gerada na inibição.

Como observações preliminares, tem-se:

- a constante pré-exponencial,  $k_{op1}$ , e o calor de reação,  $\Delta H_{p1}$ , para a propagação de polímero vivo  $P_n$  com monômero são os parâmetros com maior influência nas saídas medidas, apresentando os maiores valores de efeitos nas suas linhas;
- o parâmetro com maior influência nas ramificações curtas,  $SCB$ , é a constante pré-exponencial,  $k_{obb}$ , da reação de *backbiting*, conforme o esperado;
- o parâmetro com maior influência sobre as ramificações longas,  $LCB$ , é a constante pré-exponencial,  $k_{otra}$ , da reação de transferência para o polímero, também conforme o esperado;
- os dois primeiros parâmetros, que são os coeficientes lineares das correlações para o número de Nusselt, para vapor,  $c_{Nu,v}$ , e condensação na camisa,  $c_{Nu,c}$ , têm efeitos significativos apenas na temperatura do início do reator, na zona de pré-aquecimento;
- o índice de fluidez apresenta como parâmetros com maior influência, além de  $k_{op1}$  e  $\Delta H_{p1}$ , as constantes pré-exponenciais das reações de transferência ao agente,  $k_{otra}$ , e cisão beta,  $k_{obeta}$ , conforme o esperado;
- a produção sofre maior influência do calor de reação,  $\Delta H_{p1}$ , e da constante pré-exponencial,  $k_{op1}$ , da reação de propagação do tipo 1.

Estas observações mostram que o grau de ramificações curtas deve ser ajustado com a constante da reação de cisão beta e o grau de ramificações longas com a constante de transferência ao polímero. O perfil inicial de temperatura deve ser usado para o ajuste das constantes lineares das correlações de troca térmica para condensação e para o vapor. As constantes da reação de propagação do tipo 1 devem ser ajustadas utilizando a maior parte das saídas analisadas, principalmente a produção. Além disso, é possível concluir que o índice de fluidez deve ser usado para estimar as constantes de transferência ao agente e de cisão beta. A análise da matriz de sensibilidade, da forma que foi discutida na seção anterior, é realizada a seguir.

A matriz  $W_y$  da tabela 5.1 mostra parâmetros que não tem grandes efeitos sobre as saídas analisadas e saídas que não sofrem efeitos dos parâmetros analisados. Para determinadas tolerâncias, algumas saídas e alguns parâmetros podem ser eliminados. Por exemplo, os pesos moleculares podem ser eliminados, pois a maior parte dos elementos da

coluna destas saídas são próximos de zero, sendo que o mais alto elemento, ainda é baixo quando comparado com o resto da matriz.

Os parâmetros que podem ser eliminados, por possuírem norma abaixo de determinada tolerância de corte (utilizado: 0,5), são: os coeficientes lineares das correlações de Nusselt para vapor,  $c_{Nu,v}$ , e para líquido,  $c_{Nu,l}$ , as constantes pré-exponenciais para as reações de transferência ao monômero, terminação, inibição e propagação com a espécie  $Q_n$ , iniciação com peróxido iniciador e calores de reação para as propagações dos tipos 2 e 3.

Vale lembrar que a análise que está sendo feita serve apenas para a estimação de parâmetros em torno do ponto de operação da resina A. Para as demais resinas, os parâmetros das reações relacionadas com a espécie  $Q_n$ , que foram eliminadas na análise de sensibilidade, tem importância maior, sendo necessária uma análise equivalente para cada uma das outras resinas, ou pontos de operação.

Com a eliminação de algumas variáveis, a matriz de sensibilidade paramétrica se reduz ao tamanho de 11 saídas e 14 parâmetros. Esta matriz reduzida será utilizada para a formação dos grupos de parâmetros e saídas a serem utilizados na estimação de parâmetros.

A verificação dos valores singulares da matriz, obtidos pela decomposição da mesma, informa quantos são os grupos a serem formados, em função de uma tolerância de corte considerada. Os grupos formados para a matriz modificada, neste caso, estão apresentados na tabela 5.2, para uma tolerância de corte de 0,5.

**Tabela 5.2:** Grupos de parâmetros e saídas gerados através da análise de sensibilidade.

Grupo	Parâmetros	Saídas
1	$\Delta H_{p1}$	$T(0,22)$ , LCB, SCB
2	$k_{op1}$ , $k_{otra}$	$T(0,22)$ , $T(0,48)$
3	$c_{Nu,c}$ , $k_{oro}$ , $k_{otrp}$	$T(0,22)$ , LCB
4	$k_{obb}$	LCB, SCB
5	$k_{otra}$ , $k_{obb}$ , $\Delta H_{p1}$	$T(0,74)$ , $T(1,00)$
6	$c_{Nu,c}$ , $k_{op1}$ , $k_{otrp}$	$T(0,35)$ , Prod

Os efeitos conhecidos, comentados anteriormente, foram comprovados, de forma amenizada, pelos grupos formados, como o efeito da reação de *backbiting* sobre o grau de ramificações curtas (grupo 4), o efeito da transferência ao polímero sobre o grau de ramificações longas (grupo 3) e o efeito da constante  $c_{Nu,c}$  sobre o perfil inicial de temperatura (grupos 3 e 6).

Como pode-se observar também, as constantes  $\Delta H_{p1}$  e  $k_{op1}$  aparecem em mais de um grupo, comprovando a análise dos valores da matriz de sensibilidade. O perfil de temperatura, representados por alguns pontos, é influenciado por um número grande de parâmetros. Como algumas variáveis aparecem em mais de um grupo, existe a necessidade de unir estes grupos.

Aplicando esta etapa nos grupos formados, resultaria em apenas um grupo contendo todos os parâmetros e todas as saídas. Optou-se por desconsiderar esta necessidade, reagrupando as variáveis em função de efeitos conhecidos. Assim, a tabela 5.3 apresenta os novos grupos formados.

**Tabela 5.3:** Novos grupos de parâmetros e saídas modificados em função de efeitos observados.

<b>Grupo</b>	<b>Parâmetros</b>	<b>Saídas</b>
<b>1</b>	$k_{0p1}, \Delta H_{p1}, k_{0ro}$	perfil de temperatura e produção
<b>2</b>	$c_{Nu,c}$	perfil de temperatura da zona de pré-aquecimento
<b>3</b>	$k_{0tra}, (k_{0beta})$	$IF$
<b>4</b>	$k_{0bb}$	$SCB$ (densidade)
<b>5</b>	$k_{0trp}$	$LCB$

Estes novos grupos formados estão prontos para a estimação de parâmetros para a resina A. A estimação realizada, como foi feita incluindo as outras resinas, conteve outros parâmetros relacionadas com as reações do modelo cinético modificado.

Alguns parâmetros não foram incluídos na análise de sensibilidade, como energias de ativação e expoentes das correlações de troca térmica, por exemplo, devido a não-linearidade destes. A análise de sensibilidade, da maneira com que foi aproximada, mostraria efeitos destes parâmetros diferentes dos que realmente eles podem ter.

Existe a possibilidade de contornar a não-linearidade desses parâmetros. É possível, por exemplo, reduzir a perturbação, para que o efeito do parâmetro modificado seja equivalente. Para a energia de ativação, por exemplo, é possível modificar a perturbação através da equação 5.16, onde a nova perturbação  $\Delta E$  é função da perturbação  $\Delta\alpha$  dada nos parâmetros lineares.

$$\Delta E = \frac{\ln(1 + \Delta\alpha)}{-E_a / (RT)} \quad (5.16)$$

Optou-se por não incluir parâmetros com alta não-linearidade, como as energias de ativação e expoentes do número de Reynolds na correlação para condensação, pois existem parâmetros com características mais lineares equivalentes a eles, como os coeficientes pré-exponenciais e o coeficiente linear da correlação de Nusselt para condensação,  $c_{Nu,c}$ , (equação 4.32), e por simplicidade e facilidade de convergência na estimação. Esta consideração foi satisfatória pois os valores iniciais destes parâmetros, provenientes da literatura, estavam adequados.

## 5.3 Estimação de parâmetros

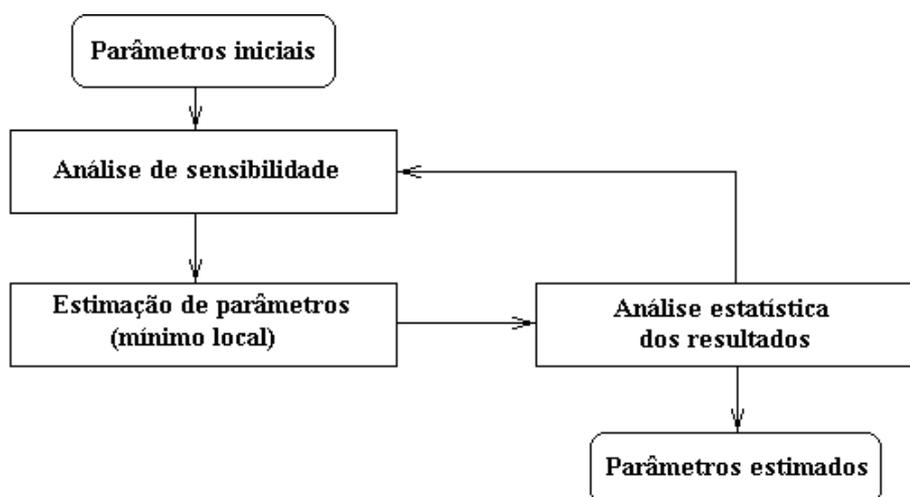
Estimação de parâmetros de um modelo significa encontrar o conjunto de parâmetros que faz com que o modelo reproduza os dados experimentais da melhor maneira possível. O procedimento padrão inclui a seleção dos parâmetros candidatos a estimação, a análise de sensibilidade, a eliminação de parâmetros, a estimação dos parâmetros restantes e a análise estatística dos valores estimados.

A estimação de parâmetros propriamente dita é um problema de otimização, onde se quer minimizar a diferença entre o valor predito pelo modelo e o valor real da planta. Existem diferentes métodos de otimização, para problemas com e sem restrição, e que utilizam ou não derivadas da função objetivo.

Existem diferentes técnicas para a estimação de parâmetros. As mais comuns são a técnica de mínimos quadrados, que procura minimizar os quadrados dos desvios do modelo em relação aos dados reais, e a técnica da máxima verossimilhança, baseada na função densidade de probabilidade.

### 5.3.1 Estratégia de estimação

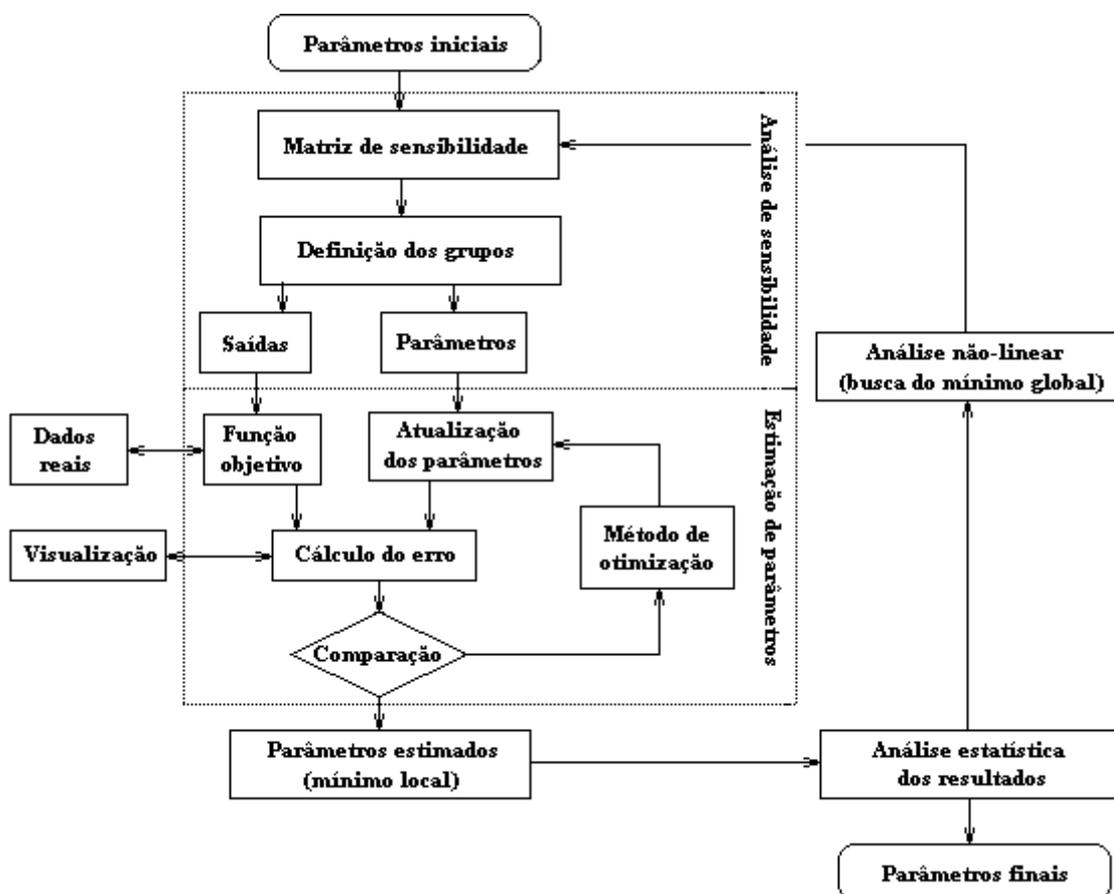
A estimação dos parâmetros é uma etapa dentro do ajuste do modelo, conforme o procedimento já comentado. A figura 5.1 apresenta um fluxograma geral de como a estimação de parâmetros se encaixa no procedimento para o ajuste do modelo.



**Figura 5.1:** Fluxograma geral para a estimação de parâmetros.

Desde que se tenha uma boa estimativa inicial para os parâmetros, a estimação de parâmetros resulta no mínimo da diferença entre o modelo e os valores reais. Para um modelo bem ajustado, este mínimo é global, mas, se a estimativa inicial dos parâmetros está longe do ótimo, a estimação de parâmetros poderá retornar um mínimo local. Este é um dos problemas encontrados no procedimento. Entre a análise estatística dos parâmetros estimados e a análise de sensibilidade, deveria existir uma etapa para busca do mínimo global. O uso de um método de análise de sensibilidade não-linear dos parâmetros, seguido de uma atualização dos parâmetros em busca do mínimo global seria então necessário. Para o ajuste do modelo, a atualização dos parâmetros foi feita através de uma visualização da sensibilidade dos parâmetros, com modificação dos parâmetros via método de tentativa e erro.

Dentro de cada uma das etapas do procedimento descrito (figura 5.1) existem pontos críticos que merecem mais estudos, tornando o ajuste mais preciso e eficiente. A figura 5.2 apresenta o fluxograma detalhado do procedimento.



**Figura 5.2:** Fluxograma detalhado para o ajuste do modelo.

As sub-etapas mais importantes do ajuste são:

- a definição dos grupos de parâmetros e variáveis medidas, que deve ser feita via resultados da análise da matriz de sensibilidade paramétrica associados aos efeitos conhecidos dos parâmetros sobre as saídas;

- a formulação da função objetivo;
- o método de minimização do erro;
- a análise de sensibilidade não-linear em busca do mínimo global.

### 5.3.2 Solução do problema de estimação

Os parâmetros estimados foram:

- uma combinação dos calores de reação das reações de propagação ( $\Delta H_{p1}$ ,  $\Delta H_{p2}$  e  $\Delta H_{p3}$ );
- coeficiente linear da correlação para o Nusselt durante a condensação ( $c_{Nu,c}$ );
- constantes pré-exponenciais para as reações de iniciação por oxigênio ( $k_{odo}$ ), iniciação lenta ( $k_{odp}$ ), iniciação térmica ( $k_{odi}$ ), inibição por oxigênio ( $k_{oro}$  e  $k_{or2}$ ), transferência ao agente ( $k_{otra}$ ) e propagação ( $k_{op1}$ ,  $k_{op2}$  e  $k_{op3}$ ).

As saídas utilizadas na função objetivo foram: perfil de temperatura, produção, índice de fluidez, densidade e polidispersão. Estas duas últimas foram utilizadas apenas para verificar a ordem de grandeza dessas propriedades, pois não haviam medidas de laboratório disponíveis para comparação. A equação 5.11 apresenta a forma geral da função objetivo utilizada, com técnica de mínimos quadrados.

$$S = \frac{1}{N_{termopares}} \sum_{i=1}^{N_{termopares}} w_{T_i} \left( 1 - \frac{T_{i,calc}}{T_{i,exp}} \right)^2 + w_P \left( 1 - \frac{Prod_{calc}}{Prod_{exp}} \right)^2 + w_{IF} \left( 1 - \frac{IF_{calc}}{IF_{exp}} \right)^2 \quad (5.17)$$

Na função objetivo  $S$ , as variáveis  $w_X$  representam os pesos para os erros da variável medida  $X$ . Foi utilizado um erro médio para o perfil de temperatura, pois foram comparados o número de pontos de tomada de temperatura ao longo do reator ( $N_{termopares}$ ).

A minimização da função objetivo foi feita via técnica de otimização multivariável dos poliedros flexíveis de Nelder e Mead (1964) (citado por Secchi e Bolsoni, 1998b). Esta técnica se mostrou um ferramenta eficiente e robusta, apesar de apresentar convergência lenta.

### 5.3.3 Interpretação estatística dos parâmetros estimados

Do ponto de vista estatístico, uma estimação de parâmetros completa deve fornecer, além de estimativas para os parâmetros, estimativas para suas variâncias e covariâncias. Desta forma, é possível determinar os intervalos de confiança dos parâmetros, o intervalo de predição do modelo e se o modelo é adequado.

A matriz de covariância,  $V_\alpha$ , contém as variâncias e as covariâncias para os parâmetros estimados e representa a incerteza destes parâmetros, e é definida como

$$V_\alpha = \begin{bmatrix} \sigma_1^2 & \sigma_{1,2}^2 & \cdots & \sigma_{1,N}^2 \\ \sigma_{1,2}^2 & \sigma_2^2 & \cdots & \sigma_{2,N}^2 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \sigma_{1,N}^2 & \sigma_{2,N}^2 & \cdots & \sigma_N^2 \end{bmatrix} \quad (5.18)$$

onde  $\sigma_{i,j}^2$  é a covariância entre os parâmetros  $p_i$  e  $p_j$  e  $\sigma_i^2$  é a variância do parâmetro  $p_i$ .

O coeficiente de correlação  $\rho_i$  é definido pela equação 5.19. Forte correlação entre os parâmetros  $i$  e  $j$  são caracterizados por elevados valores de  $|\rho_{i,j}|$ , sendo que um valor negativo de  $\rho_{i,j}$  indica que um desvio positivo no parâmetro  $i$  provoca um desvio negativo no parâmetro  $j$ , de modo a acomodar os resultados.

$$\rho_{i,j} = \frac{\sigma_{i,j}^2}{\sigma_i \sigma_j} \quad (5.19)$$

Como a estimação dos parâmetros equivale a minimizar a função objetivo  $S$ , então

$$\nabla_\alpha S(\hat{\alpha}; x, y) = 0 \quad (5.20)$$

onde  $\hat{\alpha}$  são os valores esperados para os parâmetros.

Sabendo que a matriz Hessiana,  $H_\alpha$ , da função objetivo é definida como

$$H_\alpha(\hat{\alpha}; x, y) = \nabla_\alpha^2 S(\hat{\alpha}; x, y) = \frac{\partial}{\partial \alpha} \nabla_\alpha S(\hat{\alpha}; x, y) \quad (5.21)$$

é possível obter a matriz de covariância,  $V_\alpha$ , através da seguinte relação (Secchi, 1997)

$$V_\alpha = H_\alpha^{-1} G_\alpha V_\varepsilon G_\alpha^T (H_\alpha^{-1})^T \quad (5.22)$$

onde  $V_\varepsilon$  é a matriz de covariância dos erros experimentais e  $G_\alpha$  é a matriz definida como

$$G_{\alpha} = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 S}{\partial \alpha_1 \partial y_1} & \frac{\partial^2 S}{\partial \alpha_1 \partial y_2} & \dots & \frac{\partial^2 S}{\partial \alpha_1 \partial y_n} \\ \frac{\partial^2 S}{\partial \alpha_2 \partial y_1} & \frac{\partial^2 S}{\partial \alpha_2 \partial y_2} & \dots & \frac{\partial^2 S}{\partial \alpha_2 \partial y_n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial^2 S}{\partial \alpha_p \partial y_1} & \frac{\partial^2 S}{\partial \alpha_p \partial y_2} & \dots & \frac{\partial^2 S}{\partial \alpha_p \partial y_n} \end{bmatrix} \quad (5.23)$$

### 5.3.4 Resultados

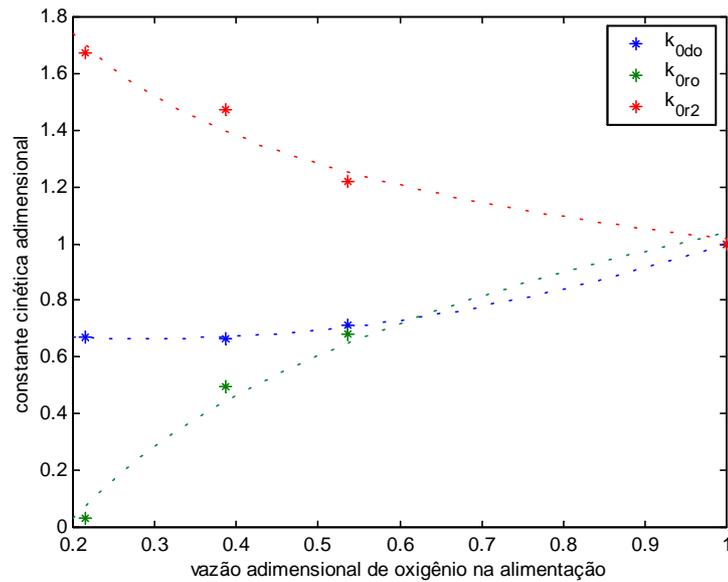
Foram estimados os 11 parâmetros mencionados anteriormente, sendo que um deles é a combinação linear dos valores das reações de propagação, já que a relação entre eles é conhecida. Com um único conjunto de valores para estes parâmetros não foi possível representar todas as resinas. Os parâmetros cinéticos das reações relacionados com o oxigênio (iniciação e inibição) tiveram que ser estimados para cada resina individualmente. A tabela 5.4 apresenta a comparação entre os valores obtidos para estes parâmetros.

**Tabela 5.4:** Comparação entre os valores obtidos para os parâmetros relacionados com a iniciação por oxigênio.

resina	A	B	C	D
$k_{0do}$	1	0,71113	0,66590	0,67065
$k_{0ro}$	1	0,68050	0,49482	0,03000
$k_{0r2}$	1	1,22156	1,47307	1,67091

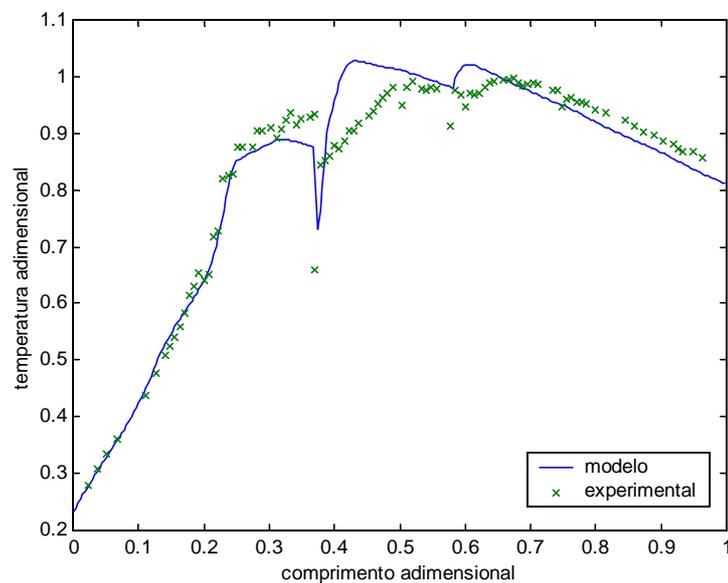
O motivo das diferenças encontradas para estes parâmetros pode estar relacionado com a ordem das reações relativas ao oxigênio. As constantes de reação são funções da quantidade de oxigênio adicionado no reator, que varia, significativamente, para cada uma das resinas. A figura 5.3 apresenta os parâmetros obtidos em função da vazão de oxigênio alimentada.

É possível observar que, para concentrações altas de oxigênio na alimentação, as constantes de inibição,  $k_{0ro}$  e  $k_{0r2}$ , atingem um patamar, evidenciando uma provável mudança da ordem destas reações em relação ao oxigênio. A forma da curva da variação da constante de iniciação por oxigênio não seguiu esta tendência, mas, mesmo assim, os valores estimados para as resinas não apresentaram valores aleatórios, quando verificada sua variação com a quantidade de oxigênio alimentada.

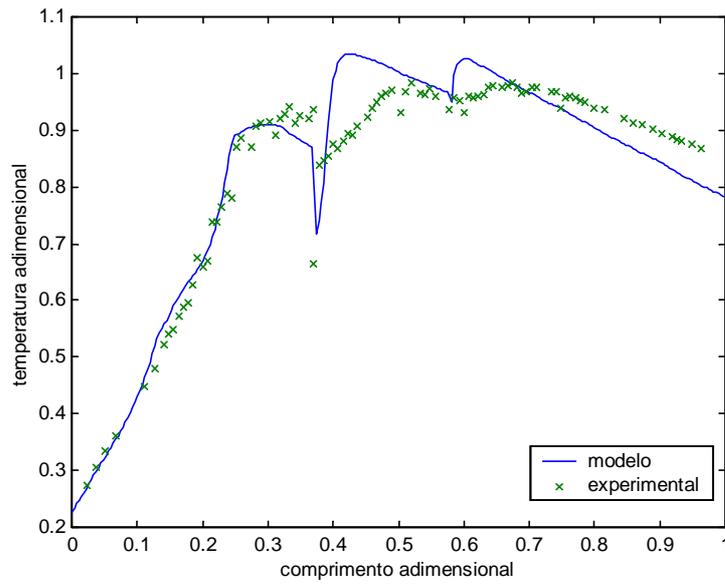


**Figura 5.3:** Parâmetros relacionados com a iniciação pelo oxigênio em função da vazão de oxigênio alimentada.

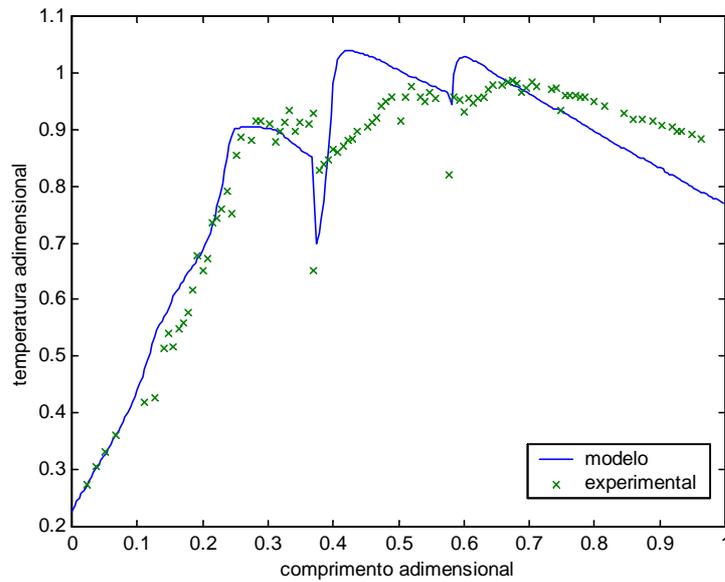
As figuras 5.4, 5.5, 5.6 e 5.7 apresentam os dados comparativos dos perfis de temperatura para o conjunto de parâmetros obtidos, com valores diferentes para os parâmetros das reações de iniciação e inibição com oxigênio.



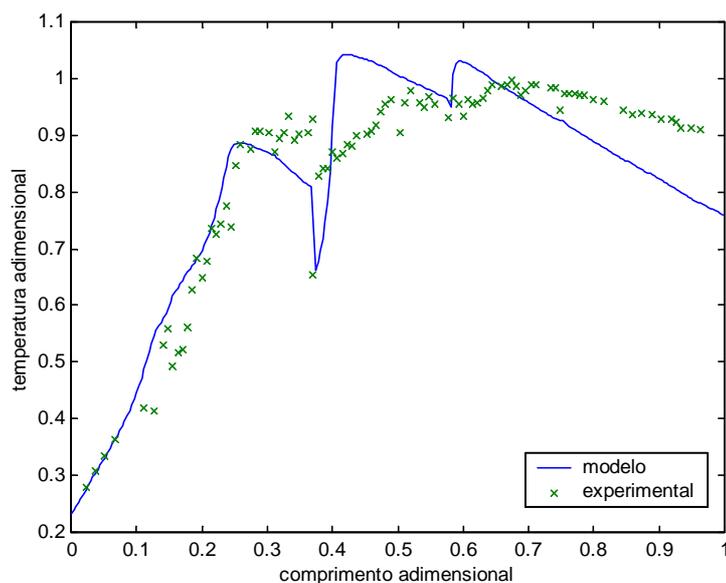
**Figura 5.4:** Comparação do perfil de temperatura dado pelo modelo com os dados reais utilizados na estimação para a resina A.



**Figura 5.5:** Comparação do perfil de temperatura dado pelo modelo com os dados reais utilizados na estimação para a resina B.



**Figura 5.6:** Comparação do perfil de temperatura dado pelo modelo com os dados reais utilizados na estimação para a resina C.



**Figura 5.7:** Comparação do perfil de temperatura dado pelo modelo com os dados reais utilizados na estimação para a resina D.

Como é possível observar pelos perfis de temperaturas para as 4 resinas, o conjunto de parâmetros encontrados, com a variação das constantes relativas a quantidade de oxigênio mencionada, consegue representar bem as condições operacionais utilizadas. A diferença entre o modelo e os dados experimentais aumenta conforme, as condições de operação se distanciam das da resina A, que foi utilizada para estimação inicial dos parâmetros.

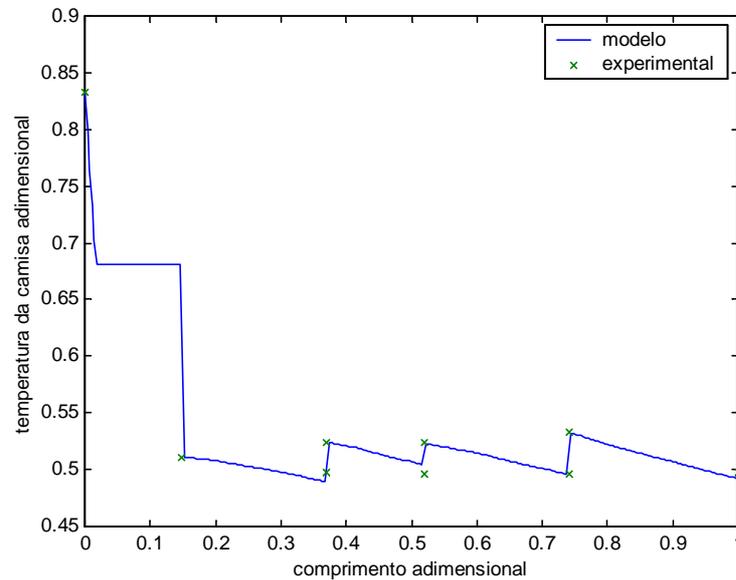
A tabela 5.5 apresenta as comparações com dados reais para a produção de polímero e para o índice de fluidez na saída do reator, adimensionalizados em relação aos dados reais.

**Tabela 5.5:** Comparação da produção e do índice de fluidez, dados pelo modelo, com os dados reais utilizados na estimação para as 4 resinas.

Resina	Produção		IF	
	real	modelo	real	modelo
A	1	0,9493	1	0,9820
B	1	0,9901	1	0,9790
C	1	1,0115	1	1,1210
D	1	1,0030	1	1,1537

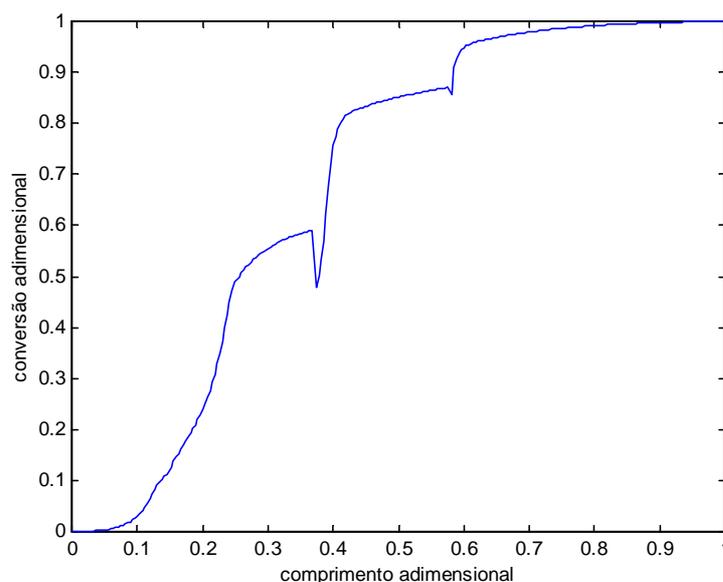
Mesmo com pequenas diferenças no perfil de temperatura, os erros encontrados para a produção e para o índice de fluidez são baixos, para as quatro resinas comparadas. A produção apresentou erros máximos em torno de 5% e o índice de fluidez apresentou erros máximos de em torno de 15%. Todos os valores encontrados para o índice de fluidez se encontraram dentro das faixas de valores para cada uma das resinas.

As figuras 5.8 a 5.11 apresentam outros perfis, de temperatura da camisa, de conversão, de pressão e de pesos moleculares para a simulação da resina A, com os dados utilizados para a estimação de parâmetros.

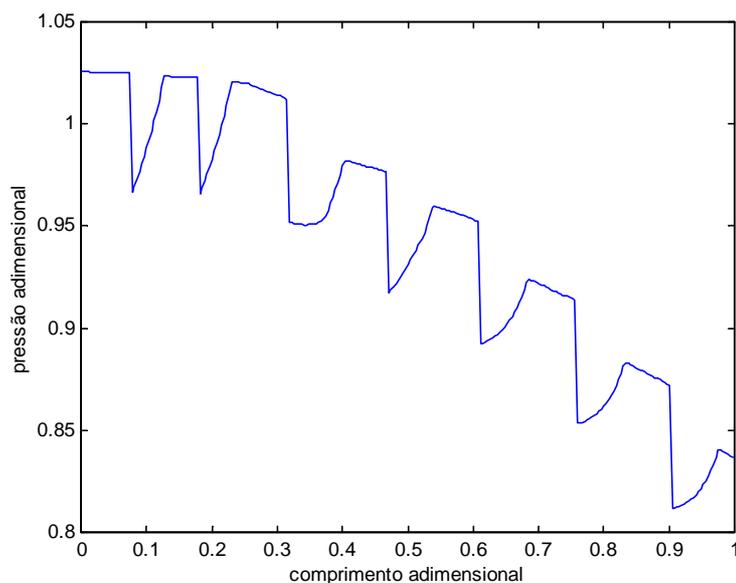


**Figura 5.8:** Comparação da temperatura da camisa com dados reais para a resina A.

Os valores de temperatura da camisa, figura 5.8, retornados pela simulação tiveram pequenas diferenças em relação aos dados reais do processo. É possível observar na zona de pré-aquecimento, que, após uma grande queda de temperatura do vapor (devido a alta diferença de temperatura entre o reator e a camisa), inicia-se a condensação, mantendo a temperatura constante, até o início da zona de troca térmica seguinte.

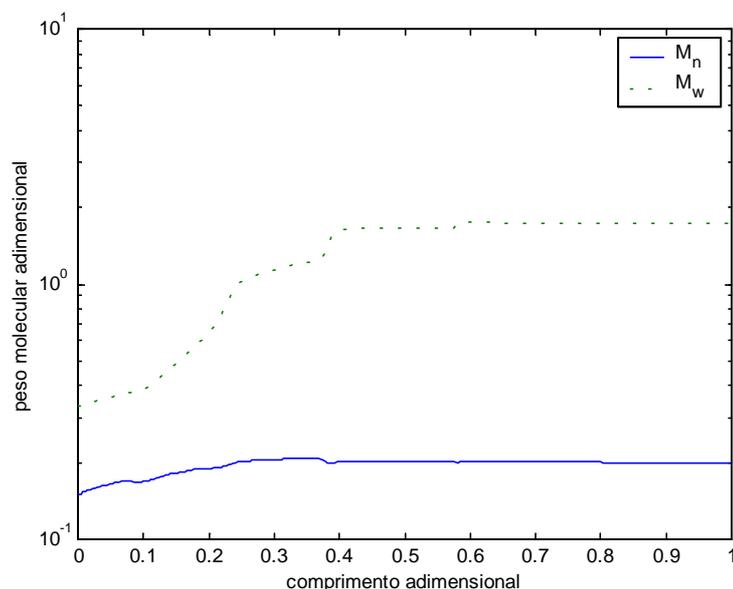


**Figura 5.9:** Perfil de conversão simulado com dados reais para a resina A.



**Figura 5.10:** Perfil de pressão com dados reais para a resina A.

Os perfis de conversão, figura 5.9, e de pressão, figura 5.10, apresentados são concordantes com o esperado como resultados. O aumento de conversão segue a forma padrão de crescimento, evidenciando os pontos de alimentações laterais e as zonas de pré-aquecimento e resfriamento, que correspondem ao início e ao final do reator, respectivamente. A figura 5.10, da queda de pressão do reator, apresenta os dois fenômenos comentados, o de queda de pressão por atrito e as quedas de pressão periódicas devido ao pulsar da válvula.



**Figura 5.11:** Perfil de variação dos pesos moleculares do polímero para a resina A.

A variação dos perfis de pesos moleculares da figura 5.11 também apresentou comportamento esperado, com valores baixos no início do reator, onde quase não ocorre

reação e o tamanho médio das moléculas de polímero é baixo, e com aumento gradual ao longo do reator, até atingir seu valor máximo na zona de resfriamento.

A obtenção da matriz de covariância,  $V_\alpha$ , a partir da matriz Hessiana do sistema, não foi empregada, pois o método de minimização utilizado não retorna como saída tal matriz e a obtenção via perturbações (numericamente, semelhante ao que foi feito para obtenção da matriz de sensibilidade) apresenta erros muito altos, pois a Hessiana contém derivada segunda.

Uma forma alternativa para a obtenção da matriz de covariância é

$$V_\alpha = \frac{1}{\nu} \sum e^2 (T^{-1}) \quad (5.24)$$

onde  $\nu$  é o grau de liberdade da estimação, obtido pela diferença entre o número de experimentos e o número de parâmetros estimados, e o termo do somatório dos erros quadráticos é obtido por

$$\sum e^2 = \sum_{i=1}^{n_{\text{exp}}} \frac{(y_i^{\text{calc}} - y_i^{\text{exp}})^2}{\sigma_j^2} \quad (5.25)$$

A matriz  $T$  é obtida, a partir de uma matriz,  $M$ , semelhante à matriz de sensibilidade dos parâmetros, conforme a seguinte relação

$$T = M V_\epsilon^{-1} M^T \quad (5.26)$$

onde  $M$  é obtido por

$$M = \begin{bmatrix} \frac{\partial y_1}{\partial p_1} & \dots & \frac{\partial y_{n_{\text{exp}}}}{\partial p_1} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial y_1}{\partial p_{n_{\text{par}}}} & \dots & \frac{\partial y_{n_{\text{exp}}}}{\partial p_{n_{\text{par}}}} \end{bmatrix} \quad (5.27)$$

A matriz  $M$  foi obtida da mesma forma que a matriz de sensibilidade paramétrica, através de uma aproximação numérica, conforme a relação da equação 5.9. Conhecida a definição da matriz de covariância (equação 5.18), os desvios padrão dos parâmetros foram obtidos e estão apresentados na tabela 5.6.

**Tabela 5.6:** Desvios padrão dos parâmetros calculados.

Parâmetro	Desvio padrão
$k_{0do}$	0,297
$k_{0ro}$	0,588
$k_{0p1}$	0,232
$k_{0p3}$	2,085
$k_{0tra}$	0,283
$c_{Nuc,c}$	0,417
$k_{0r2}$	2,465
$k_{0dt}$	1,274
$k_{0dp}$	0,806
$k_{0p2}$	4,013
$\Delta H_{p1}$	0,040

Os altos desvios padrão apresentados para alguns parâmetros são comprovados pela matriz de sensibilidade paramétrica da tabela 5.1. Parâmetros com pouca influência sobre as variáveis de saída, se utilizados na estimação de parâmetros, apresentam desvios altos, pois valores arbitrários para eles não têm influências grandes na função objetivo. Isso poderia ser corrigido através de um procedimento de planejamento de experimentos, para saber qual experimento deve ser utilizado para estimação de determinado parâmetro, o que não ocorreu já que foram utilizados dados experimentais, onde não se pôde avaliar os efeitos das entradas relacionados aos parâmetros.

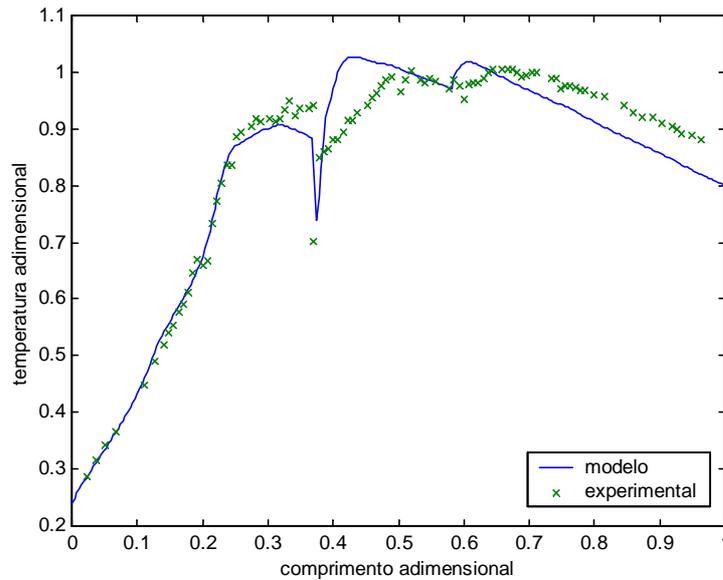
A tabela 5.7 apresenta a matriz de correlação entre os parâmetros. Os valores apresentados estão dentro do esperado, com grandes correlações entre parâmetros de reações que envolvem componentes semelhantes, por exemplo.

**Tabela 5.7:** Matriz de correlação entre os parâmetros.

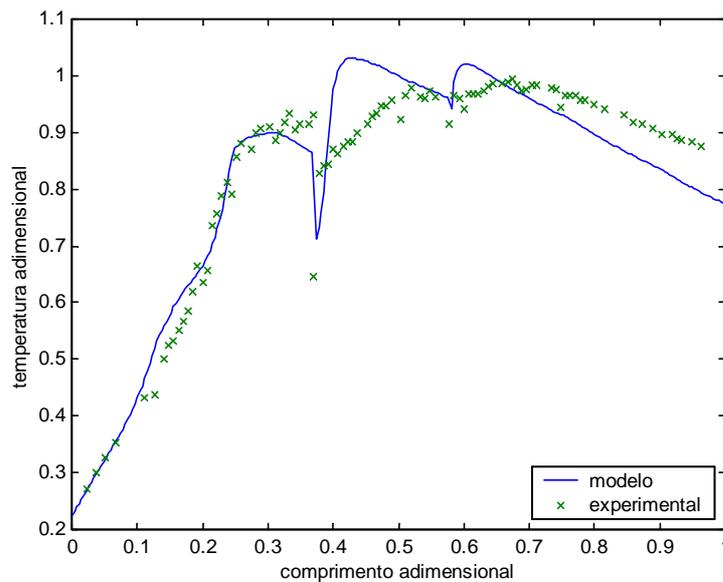
	$k_{0do}$	$k_{0ro}$	$k_{0p1}$	$k_{0p3}$	$k_{0tra}$	$c_{Nuc,c}$	$k_{0r2}$	$k_{0dt}$	$k_{0dp}$	$k_{0p2}$	$\Delta H_{p1}$
$k_{0do}$	1	0,81	0,44	-0,06	0,36	0,05	-0,06	0,14	0,74	0,04	0,03
$k_{0ro}$	0,81	1	0,78	0,26	0,70	0,48	-0,45	0,36	0,76	-0,36	0,03
$k_{0p1}$	0,44	0,78	1	0,73	0,99	0,84	-0,69	0,53	0,30	-0,84	-0,11
$k_{0p3}$	-0,06	0,26	0,73	1	0,77	0,88	-0,64	0,45	-0,04	-0,92	0,11
$k_{0tra}$	0,36	0,70	0,99	0,77	1	0,85	-0,68	0,50	0,22	-0,87	-0,12
$c_{Nuc,c}$	0,05	0,48	0,84	0,88	0,85	1	-0,68	0,59	0,13	-0,89	-0,02
$k_{0r2}$	-0,06	-0,45	-0,69	-0,64	-0,68	-0,68	1	-0,83	-0,26	0,81	0,08
$k_{0dt}$	0,14	0,36	0,53	0,45	0,50	0,59	-0,83	1	0,28	-0,61	-0,28
$k_{0dp}$	0,74	0,76	0,30	-0,04	0,22	0,13	-0,26	0,28	1	0,05	0,19
$k_{0p2}$	0,04	-0,36	-0,84	-0,92	-0,87	-0,89	0,81	-0,61	0,05	1	0,02
$\Delta H_{p1}$	0,03	0,03	-0,11	0,11	-0,12	-0,02	0,08	-0,28	0,19	0,02	1

## 5.4 Validação do modelo

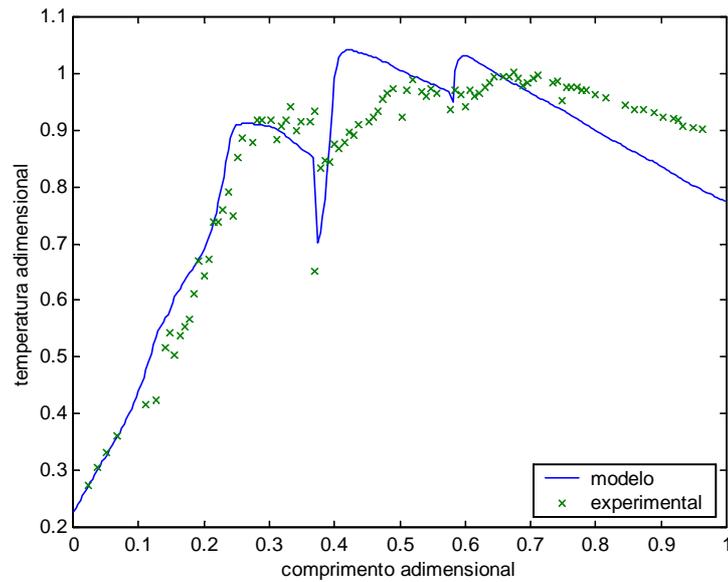
A validação do modelo foi feita com dados de campanhas diferentes das utilizadas na estimação, para cada uma das resinas. As figuras 5.12 a 5.15 apresentam os resultados dos perfis de temperatura simulados para as resinas A, B, C e D, respectivamente.



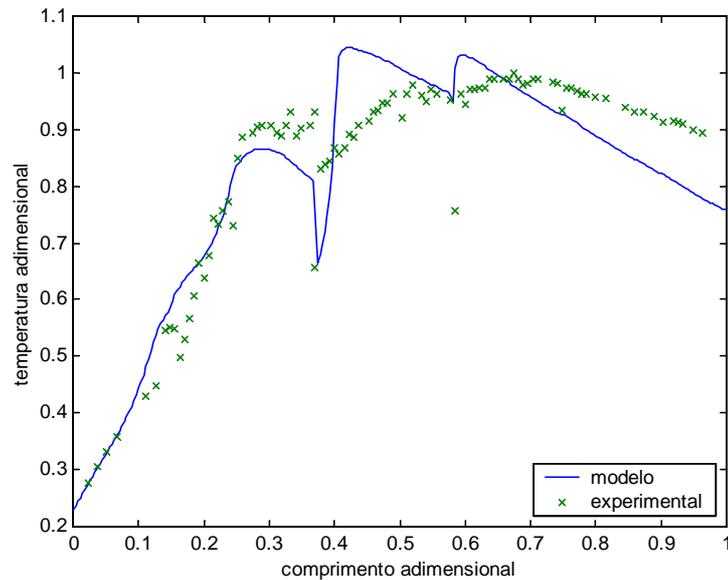
**Figura 5.12:** Perfil de temperatura para a resina A em campanha diferente dos dados utilizados para estimação de parâmetros.



**Figura 5.13:** Perfil de temperatura para a resina B em campanha diferente dos dados utilizados para estimação de parâmetros.



**Figura 5.14:** Perfil de temperatura para a resina C em campanha diferente dos dados utilizados para estimação de parâmetros.



**Figura 5.15:** Perfil de temperatura para a resina D em campanha diferente dos dados utilizados para estimação de parâmetros.

Os valores de produção e índice de fluidez simulados estão representados na tabela 5.8.

**Tabela 5.8:** Resultados de produção e índice de fluidez, com dados de campanhas diferentes das utilizadas na estimação, para as 4 resinas.

resina	Produção		IF	
	real	modelo	real	modelo
A	1	0,9337	1	0,9227
B	1	0,9414	1	0,8643
C	1	0,9824	1	1,1887
D	1	1,0335	1	1,1256

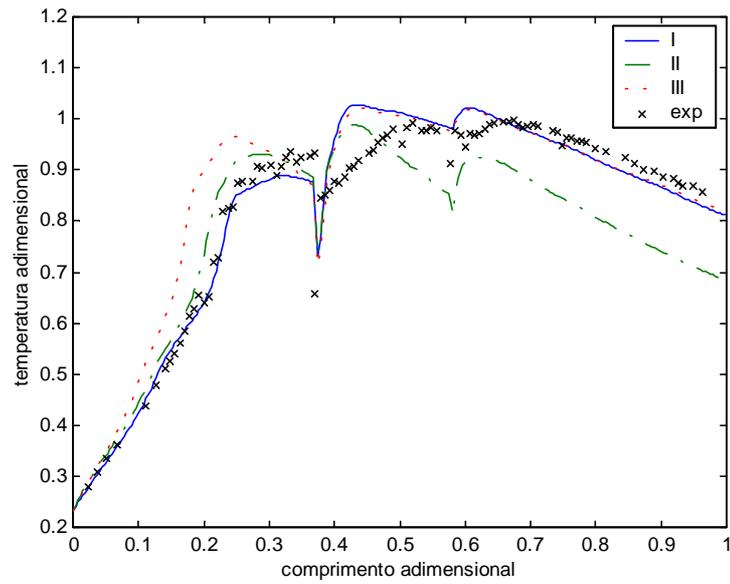
É possível observar que as formas dos perfis de temperatura foram mantidas, em relação aos dados utilizados na estimação de parâmetros e os dados de produção e índice de fluidez com erros máximos encontrados, validando o modelo.

## 5.5 Resultados de Simulações

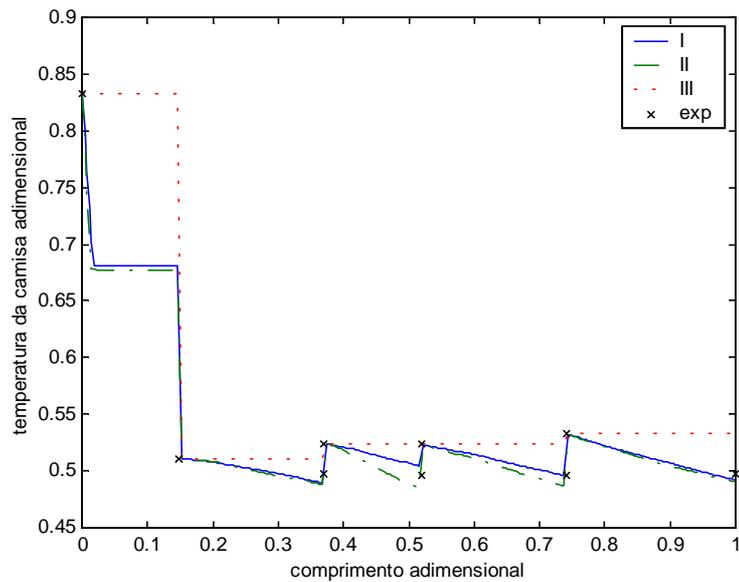
Para a avaliação de alguns efeitos relacionados com a troca térmica, foram feitas algumas simulações, para a resina A, com diferentes considerações. Com metodologia semelhante à dos trabalhos de Kiparissides e Mavridis (1986), Secchi (1994) e Secchi e Bolsoni (1998a), foram avaliados diferentes casos:

- simulação base, com considerações de coeficiente global e temperatura da camisa variáveis (situação I);
- simulação com coeficiente global constante (situação II);
- simulação com temperatura da camisa constante para cada zona de troca térmica, incluindo a zona de pré-aquecimento com vapor (situação III).

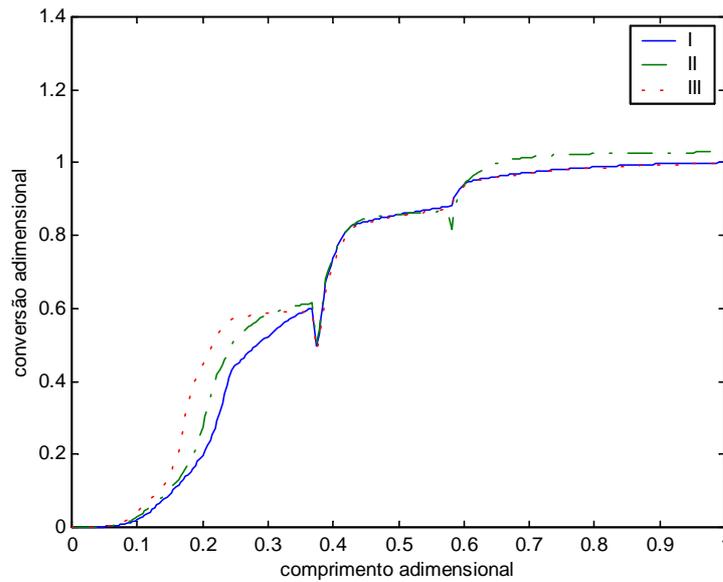
As figuras 5.17 e 5.18 apresentam, respectivamente os perfis de temperatura do reator e da camisa para as 3 situações mencionadas, com comparação com os dados reais do processo, e a figura 5.18 e 5.19 apresentam as comparações entre as conversões e os coeficientes de troca térmica dos 3 casos, respectivamente.



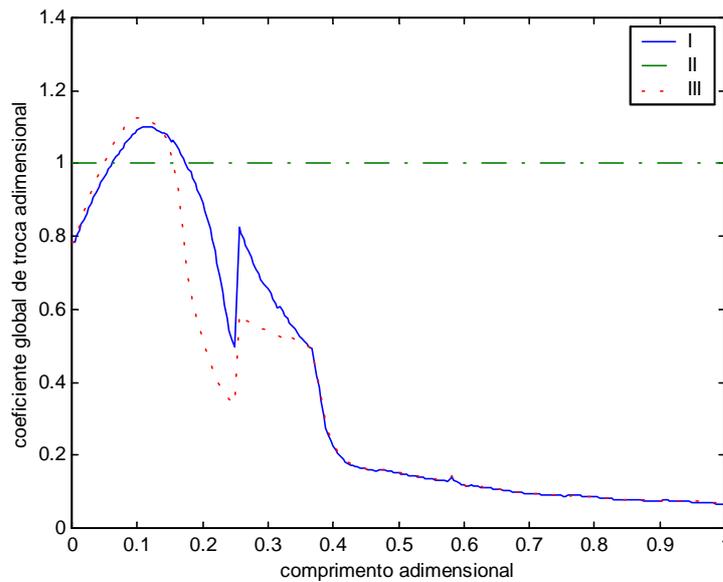
**Figura 5.16:** Perfis de temperatura para as diferentes simulações realizadas.



**Figura 5.17:** Temperatura da camisa para as diferentes simulações realizadas.



**Figura 5.18:** Perfil de conversão para as diferentes simulações realizadas.



**Figura 5.19:** Perfil de variação do coeficiente global de troca térmica para as diferentes simulações realizadas.

O coeficiente global de troca térmica que foi considerado na simulação da situação II foi a média da zona de pré-aquecimento, como mostra a figura 5.19, para que a temperatura atingisse a temperatura de reação. As figuras 5.16 e 5.17 demonstram que os perfis de temperatura do reator e da camisa que mais se aproximam dos dados experimentais são os da simulação com as considerações de coeficiente global e temperatura da camisa variáveis. Os perfis de conversão estão diretamente relacionados com o perfil de temperatura, apresentando melhor valor na saída do reator para as considerações do modelo desenvolvido.

## 5.6 Conclusões

O procedimento de análise de sensibilidade utilizado se mostrou uma ferramenta que pode ser muito eficiente como ponto de partida para a estimação de parâmetros. A matriz de sensibilidade dá importantes informações sobre os efeitos da variação dos parâmetros sobre as saídas. A fim de obter melhores resultados, a combinação dos resultados segundo o procedimento descrito com informações conhecidas do processo real, podem levar a resultados de grupos de parâmetros e saídas mais confiáveis. Como a formação destes grupos é a etapa mais importante da análise de sensibilidade, esta etapa merece estudos mais aprofundados, para se encontrar, por exemplo, as melhores tolerâncias de corte, o tamanho dos degraus para a obtenção numérica da matriz, a fim de definir as melhores condições para formação dos grupos.

Conhecidos os grupos, a estimação de parâmetros pode ser feita, desde que as etapas críticas mencionadas, como a definição da função objetivo e do método de minimização, sejam bem realizadas. A ponderação das variáveis na função objetivo deve merecer mais estudos. O método utilizado para esses pesos foi empírico, mais baseado na tentativa e erro. A minimização da função objetivo via poliedros flexíveis se mostrou eficiente, pois, mesmo lenta, havia convergência a um mínimo local, o que leva a outro fator importante na metodologia de estimação de parâmetros, que é a busca do mínimo global, merecendo estudos sobre algum método de análise de sensibilidade não-linear.

Os resultados da estimação de parâmetros e da validação do modelo mostraram que é possível prever os perfis de temperatura, com certos erros em algumas regiões para as resinas C e D, principalmente. A produção apresentou baixos erros em relação aos dados da planta e o índice de fluidez do modelo ficou dentro da faixa esperada. Assim, o modelo pode ser usado para desenvolvimento de processo e de produto.

Os efeitos da troca térmica observados mostraram a importância de se ter um bom modelo para este fenômeno. As simulações realizadas demonstraram a validade das considerações utilizadas na troca térmica.

## 5.7 Referências Bibliográficas

Agrawal, S., Han, C. D., **Analysis of the High Pressure Polyethylene Tubular Reactor with Axial Mixing**, AIChE Journal, v. 21, n. 3, p. 449-65, 1975.

- Capiati, N. J., Brandolin, A., Ugrin, P. E., Lacunza, M. H., **Heat Transfer Coefficient in a High Pressure Tubular Reactor for Ethylene Polymerization**, *Polymer Eng. and Sci.*, v. 38, n. 6, p. 992-1013, 1998.
- Gupta, S. K., Kumar, A., Krishnamurthy, M. V. G., **Simulation of Tubular Low-Density Polyethylene**, *Polymer Eng. and Sci.*, v. 25, n. 1, p. 37-47, 1985.
- Kiparissides, C., Mavridis, H., **Mathematical Modelling and Sensitivity Analysis of High Pressure Polyethylene Reactors**, NATO ASI Ser., Ser. E, 110, p. 759-777, 1986.
- Kiparissides, C., Verros, G., MacGregor, J. F., **Mathematical Modeling, Optimization, and Quality Control of High Pressure Ethylene Polymerization Reactors**, *J. Macromol. Chem. Phys.*, C33(4), p. 437-527, 1993.
- Kiparissides, C., Verros, G., Pertsinidis, A., **On-Line Optimization of a High-Pressure Low-Density Polyethylene Tubular Reactor**, *Chem. Eng. Sci.*, v. 49, n. 24B, p. 5011-5024, 1994.
- Kiparissides, C., Verros, G., Pertsinidis, A., **On-Line Parameter Estimation in a High-Pressure Low-Density Polyethylene Tubular Reactor**, *AIChE Journal*, v. 42, n.2, p. 440-454, 1996.
- Lee, K. H., Marano, J. P., **Free-Radical Polymerization: Sensitivity of Conversion and Molecular Weights to Reactor Conditions**, *ACS Symp.*, v. 104, p. 221-251, 1979.
- Ray, W. H., Hamer, J. W., **Continuous Tubular Polymerization Reactors - I. A Detailed Model**, *Chem. Eng. Sci.*, v. 41, n. 12, p. 3083-3093, 1986.
- Secchi, A. R., **Simulação de um Reator Tubular de Polimerização: Efeito de Troca Térmica**, XV CILAMCE, Belo Horizonte, Brasil, 1994.
- Secchi, A. R., **Estimação de Parâmetros**, Curso de Especialização em Processos Químicos, Programa de Engenharia Química, COPPE/UFRJ - OPP Petroquímica S. A., 1997.
- Secchi, A. R., Bolsoni, A., **Analysis and Optimization of LDPE Production Process**, *Lat. Amer. App. Res.*, v. 28, p. 265-270, 1998a.
- Secchi, A. R., Bolsoni, A., **Otimização das Condições Operacionais de um Reator Tubular de PEBD**, COBEQ'98, Porto Alegre, Brasil, 1998b.
- Secchi, A. R., **Comunicação Interna**, UFRGS, 2000.
- Yoon, B. J., Rhee, H., **A Study of the High Pressure Polyethylene Tubular Reactor**, *Chem. Eng. Commun.*, v. 34, p. 253-265, 1985.

## Capítulo 6

### Simulação e Otimização do Processo

Reatores tubulares de alta pressão sempre operam em condições extremas de operação. Um dos problemas mais importantes na operação do reator tubular é a seleção das condições ótimas e seguras para maximizar a produtividade de um produto com qualidade desejada.

Neste capítulo, são discutidos alguns aspectos preliminares para estudos sobre a otimização do processo e como foi feita a implementação do modelo matemático.

#### 6.1 Revisão bibliográfica

Em diversos trabalhos publicados, foram feitos estudos sobre a otimização do reator, buscando um máximo de produtividade, sem esquecer das propriedades do polímero produzido, como pesos moleculares médios, polidispersão, grau de ramificações e propriedades de caracterização derivadas destas como densidade e índice de fluidez.

A combinação da maximização da produção e do controle de distribuição de peso molecular foi feita por Kiparissides e Mavridis (1985). Em uma única função objetivo, buscou-se o máximo de conversão, sem perder as características do produto como polidispersão e peso molecular médio em número. Foram resolvidos dois problemas de otimização com restrições, sendo o primeiro para um reator com duas zonas de troca térmica e apenas uma injeção de eteno, iniciador e agente de transferência, onde as variáveis de decisão foram as temperaturas das paredes das duas zonas, o comprimento da primeira zona, a concentração de iniciador alimentado e a razão entre a vazão de agente e a de monômero

alimentados. No segundo problema, o reator foi considerado com três zonas de troca de tamanhos fixos, também com uma única injeção, só que com dois tipos de iniciadores e as variáveis de decisão foram as temperaturas das paredes das três zonas, as concentrações dos iniciadores e a razão agente/monômero. Neste último caso, a função objetivo incluiu mais um termo para manter o máximo de temperatura em 300°C. Para a primeira otimização, foram encontradas as condições de operação ideais para um máximo de conversão. A segunda otimização mostrou que o uso de dois iniciadores aumenta a conversão final de monômero mantendo a qualidade do produto. Em um trabalho posterior (Kiparissides et al., 1993) foram discutidos estes mesmos aspectos de otimização do reator tubular.

Os estudos de Yoon e Rhee (1985) buscaram determinar o perfil de temperatura do reator o qual maximiza a conversão de monômero na saída, sem considerações de fluxo de calor e qualidade do produto. A metodologia utilizada para otimização foi a do princípio máximo de Pontriagin.

Valles et al. (1991) maximizaram a conversão, utilizando uma função objetivo que incluiu a polidispersão, o peso molecular médio em número e uma média do número de ramificações. Foram encontradas diversas combinações de efeitos destas variáveis sobre o desempenho do reator.

Uma otimização *on-line* do reator foi estudada por Kiparissides et al. (1994), utilizando um modelo estacionário detalhado, com parâmetros ajustados com dados de um reator industrial. A função objetivo utilizada incluiu, além da conversão, o índice de fluidez e a densidade do polímero, considerados índices de qualidade medidos *on-line*.

A partir de um modelo matemático desenvolvido (Secchi, 1994) para um reator tubular de alta pressão, Secchi e Bolsoni (1998a e 1998b) estudaram os efeitos das condições de operação a fim de maximizar a produção e a qualidade do produto. Foi feita uma otimização multivariável com o objetivo de maximizar a conversão, mantendo o pico de temperatura do reator abaixo de um valor máximo, e fixando a polidispersão e o peso molecular médio em massa do polímero em valores desejados.

No trabalho de Brandolin et al. (1998), também buscou-se o máximo de produção, mantendo propriedades predeterminadas para o reator tubular. Com um modelo concordante com dados experimentais, foi feito um estudo paramétrico, a fim de se obter combinações de temperaturas e taxas de iniciador e monômero na alimentação, e pontos de injeção, que maximizam a produtividade, mantendo as propriedades do produto dentro de limites fixados.

## 6.2 Implementação do modelo

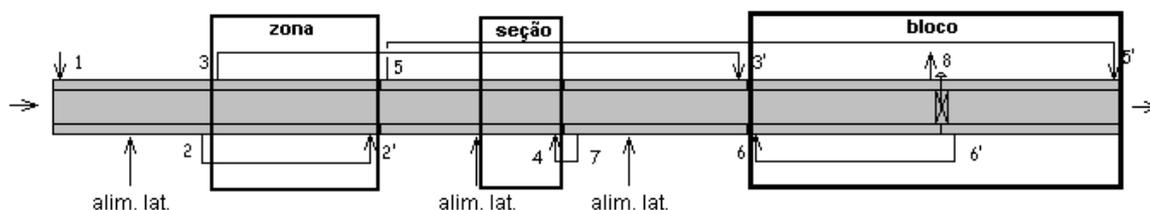
O modelo matemático desenvolvido é formado por um conjunto de até 30 equações diferenciais ordinárias não-lineares, oriundas dos balanços de massa, energia e quantidade de movimento, e por um conjunto de equações algébricas que descrevem a variação dos parâmetros cinéticos, físicos e de transporte com as condições operacionais do reator.

A integração das equações diferenciais foi feita utilizando o integrador DASSLC (*Differential-Algebraic System Solver in C*), que é uma versão modificada do código DASSL, que utiliza um método de predição-correção com fórmulas BDF (*Backward Differentiation Formula*) de passo e ordem variáveis (Secchi e Pereira, 1997).

Para a integração, o reator foi dividido em seções, onde no início as variáveis são reinicializadas e integradas ao longo do comprimento dessa seção. As seções são definidas em função das principais singularidades para a integração, que são as alimentações laterais, as mudanças de zonas de troca térmica, as mudanças de diâmetro do reator e a posição da válvula de pulsação. Antes de cada seção existe um misturador ideal que, através de balanços de massa e energia, compõe a vazão mássica total, a composição e a temperatura da corrente que alimenta esta seção, conhecidas estas variáveis na saída da seção anterior e na, possível, alimentação lateral que define o início da seção.

Em um laço mais externo ao das seções, o reator pode ser dividido em zonas, definidas pelas zonas de troca térmica. Para zonas onde o escoamento é contracorrente, a integração deve ser feita simultaneamente em todas as seções contidas na zona, até a devida convergência da temperatura de entrada da zona (mais detalhes sobre as zonas serão discutidos na seção do algoritmo contracorrente).

Mais externamente, o reator pode ser dividido em blocos, cuja definição é função da conexão, ou não, entre correntes do fluido da camisa. A figura 6.1 apresenta um exemplo de uma configuração do reator, onde são aplicados os conceitos de seção, zona e bloco de integração.



**Figura 6.1:** Divisão das partes de um reator tubular, em função da integração.

O modelo foi implementado em linguagem C com interface com o *software* Matlab<sup>®</sup>. O uso do Matlab possibilita uma boa manipulação numérica de dados, com facilidades para uso de matrizes e vetores, além de possuir diversas ferramentas para otimização, estimação de parâmetros e visualização dos resultados.

O modelo foi implementado em linguagem C, devido ao fato do integrador disponível, o DASSLC, ser nessa linguagem e, por rodar mais rápido em uma versão compilada por causa do número grande de equações diferenciais. O programa recebe os dados de entrada através de um arquivo, integra e gera outro arquivo com os dados de saída.

Através de uma interface gráfica, o usuário do simulador, contendo o modelo, informa os dados de entrada e os parâmetros do modelo. O Matlab manipula estes dados, a fim de gerar o arquivo de entradas do programa em linguagem C. Após a geração deste arquivo, o programa no Matlab roda o programa em C e aguarda que este gere o arquivo de saídas. O Matlab, então, lê este arquivo e disponibiliza os resultados para visualização, através da interface gráfica com o usuário.

O programa implementado em linguagem C é dividido em 3 partes principais: a inicialização, a integração e a geração das saídas. A inicialização é responsável pela declaração das variáveis do programa, pela leitura das entradas do processo, pela leitura dos parâmetros do modelo e pela transformação das entradas do formato passado pelo Matlab ao formato requerido pelo integrador. Além disso, na inicialização, as zonas e as seções de integração são montadas.

A integração é feita em cada uma das seções, onde no início de cada uma, os dados da seção anterior são lidos e combinados com dados de alimentações laterais, ou da válvula de pulsação, caso a posição de início da seção coincida com a posição da válvula. Finalmente, é gerado o arquivo de saída com a variação dos estados ao longo do comprimento do reator.

### 6.2.1 Escalonamento dos estados

A fim de se ter uma boa estabilidade numérica, os estados foram escalonados, para que suas variações sejam na mesma ordem de grandeza. Por exemplo, a concentração de oxigênio é da ordem de *ppm* e o momento *bulk* de ordem 3 é da ordem de, até,  $10^{10}$ , o que justifica a necessidade de um bom escalonamento.

Os estados relativos a concentração de espécies, como monômero (*M*), agente de transferência (*TA*), iniciador (*I*) e oxigênio ( $O_2$ ) são escalonados em função da quantidade total adicionada no reator. Supondo que *X* é um destes estados, o estado escalonado  $X_{esc}$  é dado por

$$X_{esc} = \frac{X}{X_{tot}} \quad (6.1)$$

onde  $X_{tot}$  é a quantidade total de *X* alimentado, de acordo com a equação 6.2, para *N* alimentações laterais.

$$X_{tot} = X_{frontal} + \sum_{i=1}^N X_{lateral,i} \quad (6.2)$$

A concentração máxima de peróxido oriundo das reações de inibição é escalonada pela razão entre o estado e a quantidade de oxigênio alimentada.

Os estados com maior necessidade de escalonamento, devido as diferentes ordens de grandeza, são os momentos. De acordo com o trabalho de Pereira (1997), os momentos foram escalonados da seguinte forma

$$\zeta_{n,esc} = \frac{\ln(\zeta_n + 1)}{2n^2} \quad (6.3)$$

onde  $\zeta$  é o momento a ser escalonado (para o polímero vivo, para o polímero morto ou para o polímero *bulk*) e  $n$  é a ordem do momento.

Essa forma de escalonamento dos momentos se mostrou muito eficiente, gerando um aumento de cerca de 50% na velocidade de integração do modelo, pois leva esses estados para valores próximos da unidade.

As demais variáveis foram escalonadas em função dos valores máximos que podem assumir, semelhantemente ao que foi feita para as espécies alimentadas. A equação 6.4 apresenta a forma genérica para este escalonamento.

$$Y_{esc} = \frac{Y - Y_{min}}{Y_{max} - Y_{min}} \quad (6.4)$$

onde  $Y$  é o estado genérico,  $Y_{max}$  é o valor máximo para este estado e  $Y_{min}$  é o valor mínimo, quando houver (para alguns estados, este valor é nulo).

A temperatura do reator é escalonada em função da temperatura da alimentação frontal e de uma temperatura próxima a de decomposição do eteno, máxima admissível para operação estável. A temperatura da camisa é escalonada da mesma forma.

A pressão é escalonada pela razão com a pressão de alimentação frontal, que é o valor máximo de pressão no reator. O estado do tempo de residência é escalonado em função da velocidade inicial da mistura no reator e do comprimento total do mesmo.

### 6.2.2 Troca contracorrente

Quando o escoamento na zona de troca térmica é contracorrente, a integração do modelo pode ser feita de duas maneiras. Uma delas é assumir conhecida a temperatura de saída da camisa. Neste caso, a integração pode ser feita uma única vez até o final da seção, podendo-se comparar a temperatura de entrada calculada com a real. A segunda maneira é considerar que só se conhece a temperatura de entrada na camisa. Assim, é necessário um algoritmo para convergência da temperatura no final da seção de integração.

A maneira escolhida para a integração neste caso é, conhecida a temperatura de entrada no final da seção, arbitrar a temperatura de saída, proceder a integração e comparar as temperaturas de entrada. Caso o erro fique acima de uma tolerância, a temperatura de saída é atualizada, pelo método de Newton, e a integração é realizada novamente.

Para um chute inicial  $T_{out,0}$ , é feita uma primeira integração, gerando uma temperatura de saída  $T_{in,0}^c$ . A fim de se calcular o jacobiano, uma segunda integração é feita com uma pequena perturbação em  $T_{out,0}$ , com temperatura de saída  $T_{out,1}$ , gerando  $T_{in,1}^c$ . O inverso do jacobiano é, então, calculado de acordo com a seguinte equação

$$Ja^{-1} = -T_{in}^e \frac{T_{out,1} - T_{out,0}}{T_{in,1}^c - T_{in,0}^c} \quad (6.5)$$

O resíduo, a ser comparado com uma tolerância, é obtido por

$$res_k = 1 - \frac{T_{in,k}^c}{T_{in}^e} \quad (6.6)$$

A atualização da temperatura de saída no início da seção de integração é feita de acordo com a equação 6.7 abaixo.

$$T_{out,(k+1)} = T_{out,k} - Ja^{-1} res_k \quad (6.7)$$

Para o resíduo  $k$  acima de uma tolerância, a temperatura  $k$  é atualizada,  $k+1$ , e uma nova integração é realizada.

O algoritmo implementado apresentou convergência, relativamente, rápida, com um máximo de 5 iterações. Em geral, com 3 iterações já ocorreu a convergência da temperatura.

Para simulação com zonas de troca conectadas entre si, o algoritmo deve ser modificado, a fim de contemplar mais de um arbítrio de temperatura de saída, em função do número de pontos de temperatura da camisa desconhecida.

## 6.3 Otimização das condições operacionais

A otimização do reator tubular pode ser feita de diferentes maneiras. Uma delas é a maximização da produção buscando as variáveis de entrada ótimas, que é o que foi realizado neste trabalho. Outro exemplo de otimização é a busca da melhor configuração de troca térmica, variando as posições, os tamanhos, a natureza do fluido, as vazões e as temperaturas das zonas de troca, buscando a maximização da produção ou a redução dos custos com a camisa. Neste caso, pode-se trabalhar com zonas conectadas entre si pelas vazões, com escoamentos concorrentes ou contracorrentes.

Baseado nos trabalhos de Valles et al. (1991) e de Secchi e Bolsoni (1998a e 1998b), fizeram-se alguns estudos básicos e preliminares sobre a otimização do reator. A função objetivo foi montada de modo a evitar que as principais propriedades variem, como o índice de fluidez e a densidade, mantendo um patamar máximo para a temperatura do reator, além de buscar a maximização da produção.

$$J = -w_{conv} Conv_{calc} + w_{IF} \left( 1 - \frac{IF_{calc}}{IF_{base}} \right)^2 + w_{\rho} \left( 1 - \frac{\rho_{calc}}{\rho_{base}} \right)^2 + w_{T_{max}} \left( 1 - \frac{\max(T_{calc})}{T_{max}} \right)^2 \quad (6.8)$$

Para uma configuração de operação fixa, as variáveis de decisão podem ser: a temperatura, a pressão, a vazão e a composição da alimentação frontal, a temperatura, a vazão e a composição das alimentações laterais e a temperatura, a pressão (para zonas com vapor) e a vazão do fluido das zonas de troca térmica. Para uma otimização do reator onde se buscasse uma configuração de operação diferente, poderia se incluir outras variáveis, como, por exemplo, o número e a posição das alimentações laterais.

### 6.3.1 Resultados

Foi realizada uma otimização-base sem restrições, com uma configuração definida, para maximização da produção de polietileno, mantendo as principais propriedades em valores desejados. As variáveis de decisão utilizadas para a maximização da produção, via minimização de uma função objetivo do tipo da equação 6.8, foram a temperatura, a pressão, as vazões de iniciador, modificador e oxigênio da alimentação, a temperatura da camisa na zona de pré-aquecimento e as vazões laterais de modificador (ou agentes de transferência) e oxigênio.

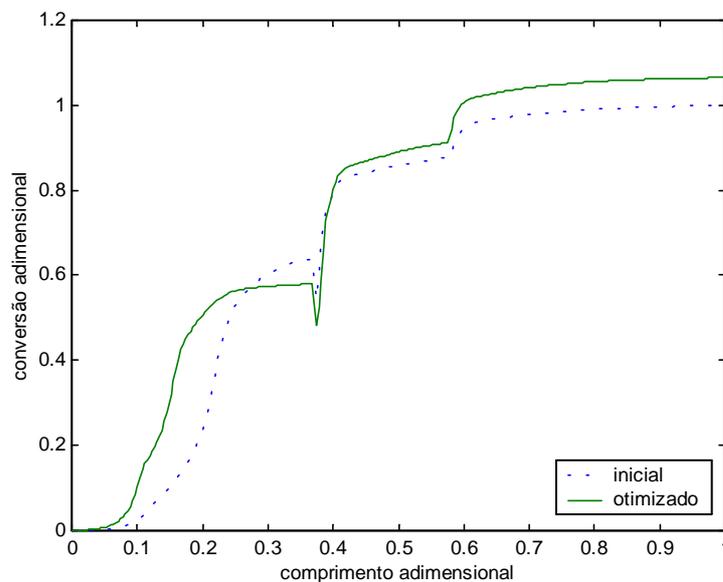
Para as entradas utilizadas como variáveis de decisão, a tabela 6.1 apresenta os valores retornados pela otimização em relação aos dados iniciais.

**Tabela 6.1:** Entradas do reator após a otimização em relação aos valores iniciais.

Entrada	Varição
Temperatura da alimentação frontal	1,025
Oxigênio na alimentação frontal	0,286
Peróxido iniciador na alimentação frontal	1,285
Temperatura de entrada do fluido na zona de pré-aquecimento	0,989
Pressão na alimentação frontal	1,200
Modificador (Agente de transferência) na alimentação frontal	1,267
Oxigênio nas alimentações laterais	0,786
Modificador nas alimentações laterais	0,951

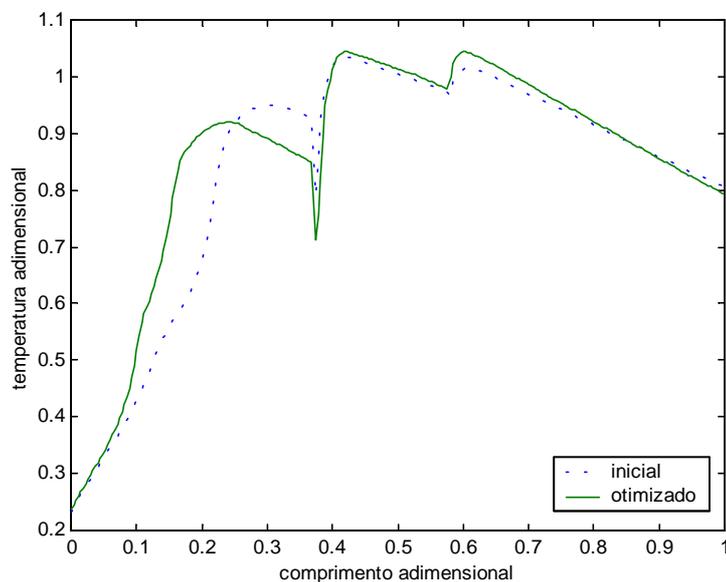
É possível observar que as variações em relação ao valor inicial não foram muito grandes, a exceção da quantidade de oxigênio na alimentação frontal que foi reduzida a 28,6% do seu valor inicial.

Para os valores de entradas obtidos, o perfil de conversão ao longo do reator ficou como o representado na figura 6.2. Para as condições otimizadas, a reação passou a iniciar numa posição mais próxima ao início do reator, graças a um aumento da temperatura (figura 6.3) nesta região. No final do reator, o aumento na conversão foi de 6,5% em relação ao valor inicial.

**Figura 6.2:** Conversão inicial e otimizada ao longo do comprimento do reator.

A figura 6.3 apresenta o perfil de temperatura otimizado comparado com o perfil inicial. Conforme já foi mencionado, o aumento de conversão, segundo a otimização realizada, foi no início do reator, graças a um aumento de temperatura mais acentuado na zona

de pré-aquecimento. Na metade final do reator, o perfil não se alterou muito, mantendo a temperatura máxima, como é possível observar, em valores semelhantes ao máximo de temperatura inicial.



**Figura 6.3:** Perfis de temperatura inicial e otimizado.

Além da temperatura máxima, as principais propriedades do polímero produzido devem ser verificadas. A tabela 6.2 apresenta os valores iniciais e otimizados para o índice de fluidez e a densidade, mostrando um afastamento de 13,5% do valor desejado para o IF.

**Tabela 6.2:** Propriedades iniciais e após a otimização realizada.

Propriedade	inicial	otimizado
IF	1	1,135
densidade	1	1,004

## 6.4 Conclusões

A simulação do processo utilizando o *software* Matlab, com implementação do modelo em linguagem C, demonstrou ser uma ótima ferramenta para a área de modelagem e simulação. A facilidade para manipulação numérica, gráfica e de dados do Matlab serviram para desenvolver um simulador do processo para diversas aplicações, pois este programa possui recursos para muitas etapas do trabalho e para futuros usos do modelo, principalmente, na área de otimização das condições operacionais e desenvolvimento de produto.

A possibilidade de simulação para zonas de troca térmica contracorrente, com temperaturas de entrada conhecidas, graças ao algoritmo contracorrente implementado, serve de apoio aos estudos de otimização, já que torna versátil a simulação, podendo-se modificar e conectar as configurações da camisa.

O escalonamento dos estados do modelo, além de tornar a integração mais estável numericamente, tornou o modelo mais rápido, com redução em 50% no tempo de simulação conforme já foi mencionado. A forma de escalonamento dos momentos (Pereira, 1997) se mostrou uma boa técnica para torná-los com mesma ordem de grandeza.

A otimização realizada foi bem simples, servindo apenas para ponto de partida para estudos posteriores mais aprofundados de otimização do reator tubular. Além disso, a otimização serviu para mostrar a potencialidade e a versatilidade do simulador desenvolvido. Os resultados da otimização mostraram que são possíveis pequenos aumentos da conversão (o que pode significar grandes aumentos de produção), mesmo com as condições de operação estarem nos limites. As propriedades do polímero se mantiveram com erros razoáveis, dentro dos erros das medidas experimentais e da faixa de validade da mesma para a resina utilizada. A temperatura máxima, que sempre deve ser incluída na função objetivo para evitar decomposições de eteno, também não foi ultrapassada, mostrando que os resultados são bons.

As conclusões finais dos resultados da otimização dependem de análises mais completas do processo, incluindo limites operacionais dos equipamentos envolvidos, e, até mesmos, custos de aumento ou não de determinada variável, comparados com os ganhos do aumento de produção. Para isso, uma otimização com restrições nas variáveis de decisão é necessária.

A otimização do reator, mudando a configuração de troca térmica com a camisa merece um estudo mais detalhado. A operação do reator inclui muitas possibilidades de configuração da troca térmica, podendo-se variar o número de zonas, seus comprimentos, se o fluido está em estado líquido ou vapor, com escoamento concorrente ou contracorrente. Através de um algoritmo semelhante ao que foi estudado para implementação para zonas contracorrentes, é possível encontrar qual a melhor configuração de troca térmica do reator. Neste caso, o objetivo da otimização é maximização da produção, variando apenas as variáveis de configuração de troca térmica, sem esquecer da manutenção das propriedades da resina produzida dentro de limites predefinidos.

Outra possibilidade é o estudo de propriedades do produto, buscando novas resinas. Para isso, o ideal é ter um conjunto único de parâmetros para representar todos os pontos de operação. Através das modificações nas reações que envolvem o oxigênio isto é possível, conforme já foi discutido.

## 6.5 Referências Bibliográficas

- Brandolin, A., Ugrin, P. E., Lacunza, M. H., **High Pressure Polymerization of Ethylene in Tubular Reactors. Parametric Study to Obtain Maximum Productivity**, Lat. Amer. App. Res., v. 28, p. 101-106, 1998.
- Kiparissides, C., Mavridis, H., **Optimization of a High-Pressure Polyethylene Tubular Reactor**, Polym. Proc. Eng., v. 3, n. 3, p. 263-290, 1985.
- Kiparissides, C., Verros, G., MacGregor, J. F., **Mathematical Modeling, Optimization, and Quality Control of High Pressure Ethylene Polymerization Reactors**, J. Macromol. Chem. Phys., C33(4), p. 437-527, 1993.
- Kiparissides, C., Verros, G., Pertsinidis, A., **On-Line Optimization of a High-Pressure Low-Density Polyethylene Tubular Reactor**, Chem. Eng. Sci., v. 49, n. 24B, p. 5011-5024, 1994.
- Pereira, F. A., **Modelagem e Simulação de um Reator Tubular de Polimerização de Etileno em Alta Pressão**, Dissertação de Mestrado, UFRGS, Porto Alegre, 1997.
- Secchi, A. R., **Simulação de um Reator Tubular de Polimerização: Efeito de Troca Térmica**, XV CILAMCE, Belo Horizonte, Brasil, 1994.
- Secchi, A. R., Pereira, F. A., **DASSLC: User's Manual - v2.0 (Differential-Algebraic System Solver in C)**, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1997.
- Secchi, A. R., Bolsoni, A., **Analysis and Optimization of LDPE Production Process**, Lat. Amer. App. Res., v. 28, p. 265-270, 1998a.
- Secchi, A. R., Bolsoni, A., **Otimização das Condições Operacionais de um Reator Tubular de PEBD**, COBEQ'98, Porto Alegre, Brasil, 1998b.
- Valles, E. M., Brandolin, A., Farber, J. N., **High Pressure Tubular Reactors for Ethylene Polymerization Optimization Aspects**, Polym. Eng. and Sci., v. 31, n. 5, p. 381-390, 1991.
- Yoon, B. J., Rhee, H., **A Study of the High Pressure Polyethylene Tubular Reactor**, Chem. Eng. Commun., v. 34, p. 253-265, 1985.



## Capítulo 7

### Conclusões e Sugestões

De um modo geral, o modelo desenvolvido para o reator tubular apresentou resultados que podem ser utilizados para desenvolvimento de processo ou de produtos.

O modelo cinético, discutido no capítulo 3, apresentou bons resultados para a conversão no reator e para as propriedades do polímero produzido. A inclusão das reações envolvendo radicais em carbonos internos trouxe uma melhora para os resultados, além de tornar o modelo mais adequado, principalmente, para a obtenção do grau de ramificações do polímero produzido. As reações que envolvem o oxigênio devem ser revisadas e seu mecanismo deve ser modificado. Como foi possível observar nos resultados da estimação de parâmetros, as constantes pré-exponenciais destas reações se mostraram dependentes da concentração, evidenciando uma possível necessidade de alteração nas ordens destas reações.

A obtenção dos momentos de ordens elevadas através das técnicas de fechamento mostrou-se uma técnica satisfatória, com o caso da média geométrica entre as técnicas de Hulburt e Katz e log-normal apresentando os menores desvios em relação aos dados experimentais. O uso da hipótese de estado quase estacionário (QSSA), para reduzir a rigidez do sistema e a conseqüente carga computacional, resultou em erros menores que 10%. Contudo, o escalonamento utilizado nas variáveis do sistema evitou a necessidade do uso desta hipótese.

As principais propriedades oriundas do modelo cinético apresentaram baixos erros, quando comparadas com dados reais do processo. Se as medidas de densidade e de distribuição de pesos moleculares fossem mais freqüentes, o ajuste das constantes das correlações e dos parâmetros cinéticos com influência nos seus cálculos poderia ser mais preciso. Como foi o caso do ajuste para o índice de fluidez, que apresentou bons resultados para todas as resinas produzidas no processo real. As correlações de Sperati et al. (1953) para propriedades mecânicas ou térmicas apresentaram ótimos resultados, mesmo sendo de um trabalho antigo. Neste caso também, uma quantidade maior de medidas experimentais

poderiam tornar os dados mais confiáveis e aumentar o número de outras propriedades preditas pelo modelo, cujas correlações estão disponíveis no trabalho mencionado. Estudos mais aprofundados sobre a modelagem de propriedades podem ser feitos, tendo como ponto de partida, o estudo, um pouco superficial, realizado.

As considerações do modelo desenvolvido apresentaram bons resultados, com baixos erros em relação aos dados experimentais. A troca térmica entre o meio reacional e o fluido da camisa é um fator importante na operação do reator e na modelagem deste fenômeno. Estudos mais aprofundados sobre este assunto, incluindo tópicos de otimização destas condições podem ser feitos em trabalhos futuros, com análises de efeitos como os testados no capítulo 5.

As principais contribuições do trabalho desenvolvido, sobre a modelagem do reator, incluem os estudos de mistura não ideal, das alterações no modelo cinético, de condensação de vapor na camisa e do perfil radial de temperatura. A verificação da necessidade de consideração de avaliação da temperatura ao longo do raio, bem como, de consideração de mistura não-ideal após as alimentações laterais, dependem de estudos mais aprofundados sobre a natureza do escoamento e de como é medida experimentalmente a temperatura nestas regiões. A consideração de condensação de vapor incluída no modelo melhorou os resultados da temperatura do reator na zona de pré-aquecimento e contribuiu como um importante estudo para a modelagem da troca térmica.

A metodologia de estimação de parâmetros completa, incluindo a análise de sensibilidade, é uma ferramenta com poucos estudos publicados e pode dar resultados interessantes. Se bem realizado, o procedimento de análise de sensibilidade é uma excelente ferramenta. A metodologia evoluiu bastante ao longo do trabalho, mas estudos futuros podem melhorá-la mais. Alguns resultados da análise de sensibilidade foram utilizados, mas a eficiência do método foi encontrada quando se associou ao conhecimento do processo, cujos efeitos dos parâmetros sobre as saídas são conhecidos.

A estimação de parâmetros, de maneira geral, não apresentou apenas a análise de sensibilidade como ponto crítico. Etapas como a definição da função objetivo e o método de minimização utilizado se apresentaram como de grande importância para alcançar os resultados. Mas, a etapa mais crítica foi a busca ao mínimo global. Os parâmetros de retorno da estimação de parâmetros são sempre mínimos locais. Uma sugestão para trabalhos futuros é o desenvolvimento de um método para contornar este problema. Assim, o método, que já evoluiu ao longo do trabalho, poderá ser melhorado ainda mais.

O aplicativo Matlab mostrou-se uma ótima ferramenta para avaliação do modelo (ao longo do trabalho) e dos resultados (para utilização do modelo para desenvolvimento do processo). A implementação em linguagem C, com integração através do DASSLC e estados escalonados, tornou a simulação rápida e eficiente. A possibilidade de simulação de zonas de troca térmica contracorrente tornaram o modelo versátil para diferentes configurações de operação, com possibilidade de otimização das mesmas. A implementação de um algoritmo para conexão entre as zonas de troca é uma sugestão para futuros trabalhos de otimização.

O simulador desenvolvido pode ser utilizado para otimização do reator, com estudos semelhantes ao que foi feito no capítulo 6, a fim de buscar as melhores condições operacionais, seguras, com baixos custos e com máxima produção possível de polietileno. As boas previsões das propriedades tornam o modelo apto a ser usado para desenvolvimento de produtos, buscando novas resinas, desde que as correlações para as propriedades mecânicas, térmicas ou óticas sejam revisadas e ajustadas corretamente com dados experimentais.



# Apêndice A

## Equações dos Momentos

As taxas de formação dos momentos apresentadas nas equações de 3.53 até 3.56 são obtidas a partir do modelo cinético apresentado no capítulo 3, através dos passos que serão apresentados a seguir.

### A.1 Definição de momentos

O momento de ordem  $m$  para o polímero vivo com radical em carbono externo é definido como

$$\mu_m = \sum_{r=1}^{\infty} r^m P_r \quad (\text{A.1})$$

O momento de ordem  $m$  para o polímero vivo com radical em carbono interno é definido como

$$\gamma_m = \sum_{r=1}^{\infty} r^m Q_r \quad (\text{A.2})$$

O momento de ordem  $m$  para o polímero morto é definido como

$$v_m = \sum_{r=1}^{\infty} r^m D_r \quad (\text{A.3})$$

O momento de ordem  $m$  para o polímero *bulk* é definido como

$$\lambda_m = \sum_{r=1}^{\infty} r^m (P_r + Q_r + D_r) = \mu_m + \lambda_m + v_m \quad (\text{A.4})$$

A tabela A.1 apresenta as expressões para os momentos para ordens de zero até 3.

**Tabela A.1:** Expressões dos momentos para ordens 0, 1, 2 e 3.

Ordem	$\mu$	$\gamma$	$v$	$\lambda$
0	$\mu_0 = \sum_{r=1}^{\infty} P_r$	$\gamma_0 = \sum_{r=1}^{\infty} Q_r$	$v_0 = \sum_{r=1}^{\infty} D_r$	$\gamma_0 = \sum_{r=1}^{\infty} (P_r + Q_r + D_r) = \mu_0 + \gamma_0 + v_0$
1	$\mu_1 = \sum_{r=1}^{\infty} r P_r$	$\gamma_1 = \sum_{r=1}^{\infty} r Q_r$	$v_1 = \sum_{r=1}^{\infty} r D_r$	$\gamma_1 = \sum_{r=1}^{\infty} r (P_r + Q_r + D_r) = \mu_1 + \gamma_1 + v_1$
2	$\mu_2 = \sum_{r=1}^{\infty} r^2 P_r$	$\gamma_2 = \sum_{r=1}^{\infty} r^2 Q_r$	$v_2 = \sum_{r=1}^{\infty} r^2 D_r$	$\gamma_2 = \sum_{r=1}^{\infty} r^2 (P_r + Q_r + D_r) = \mu_2 + \gamma_2 + v_2$
3	$\mu_3 = \sum_{r=1}^{\infty} r^3 P_r$	$\gamma_3 = \sum_{r=1}^{\infty} r^3 Q_r$	$v_3 = \sum_{r=1}^{\infty} r^3 D_r$	$\gamma_3 = \sum_{r=1}^{\infty} r^3 (P_r + Q_r + D_r) = \mu_3 + \gamma_3 + v_3$

## A.2 Momento para o polímero vivo com radical externo

A taxa de formação do polímero vivo, de tamanho  $r$ , com radical em carbono externo, ou primário, é

$$\begin{aligned}
R_{P_r} = & \delta_{r1} R I - k_r [O_2] [P_r] - k_{tm} [M] [P_r] - K_{LCB} [P_r] \sum_{s=1}^{\infty} s [D_s] - k_{tra} [TA] [P_r] - \\
& - k_{tc} [P_r] \sum_{s=1}^{\infty} [P_s] - k_{td} [P_r] \sum_{s=1}^{\infty} [P_s] - K_{\beta} [P_r] \sum_{s=1}^{\infty} s [D_s] + 2K_{\beta} \sum_{t=1}^{\infty} [P_t] \sum_{s=r+2}^{\infty} [D_s] - \\
& - k_{p1} [M] [P_r] + k_{p1} [M] [P_{r-1}] + k_{p2} [M] [Q_{r-1}] - k_{p3} [TA] [P_r] - k_{tc2} [P_r] \sum_{s=1}^{\infty} [Q_s] - \\
& - k_{td2} [P_r] \sum_{s=1}^{\infty} [Q_s] + \delta_{r1} k_{tm} [M] \sum_{s=1}^{\infty} [P_s] + \delta_{r1} k_{tm2} [M] \sum_{s=1}^{\infty} [Q_s] - K_{SCB} [P_r]
\end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

onde  $\delta$  é a função definida como

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 1 & , \text{ para } i = j \\ 0 & , \text{ para } i \neq j \end{cases} \quad (\text{A.6})$$

Aplicando o somatório, com  $r$  variando de 1 até o infinito, nos termos da equação A.5, tem-se

$$\begin{aligned}
R_{\mu_m} = & \sum_{r=1}^{\infty} r^m R_{P_r} = RI \sum_{r=1}^{\infty} r^m \delta_{r1} - k_r [O_2] \sum_{r=1}^{\infty} r^m [P_r] - k_{trm} [M] \sum_{r=1}^{\infty} r^m [P_r] - \\
& - K_{LCB} \sum_{r=1}^{\infty} r^m [P_r] \sum_{s=1}^{\infty} s [D_s] + K_{LCB} \sum_{s=1}^{\infty} [P_s] \sum_{r=1}^{\infty} r^{m+1} [D_r] - k_{tra} [TA] \sum_{r=1}^{\infty} r^m [P_r] - \\
& - k_{tc} \sum_{r=1}^{\infty} r^m [P_r] \sum_{s=1}^{\infty} [P_s] - k_{td} \sum_{r=1}^{\infty} r^m [P_r] \sum_{s=1}^{\infty} [P_s] - K_{\beta} \sum_{r=1}^{\infty} r^m [P_r] \sum_{s=1}^{\infty} s [D_s] + \\
& + 2K_{\beta} \sum_{t=1}^{\infty} [P_t] \sum_{r=1}^{\infty} \sum_{s=r+2}^{\infty} r^m [D_s] - k_{p1} [M] \sum_{r=1}^{\infty} r^m [P_r] + k_{p1} [M] \sum_{r=1}^{\infty} r^m [P_{r-1}] + \\
& + k_{p2} [M] \sum_{r=1}^{\infty} r^m [Q_{r-1}] - k_{p3} [TA] \sum_{r=1}^{\infty} r^m [P_r] - k_{tc2} \sum_{r=1}^{\infty} r^m [P_r] \sum_{s=1}^{\infty} [Q_s] - \\
& - k_{td2} \sum_{r=1}^{\infty} r^m [P_r] \sum_{s=1}^{\infty} [Q_s] + \sum_{r=1}^{\infty} r^m \delta_{r1} k_{trm} [M] \sum_{s=1}^{\infty} [P_s] + \sum_{r=1}^{\infty} r^m \delta_{r1} k_{trm2} [M] \sum_{s=1}^{\infty} [Q_s] - \\
& - K_{SCB} \sum_{r=1}^{\infty} r^m [P_r]
\end{aligned} \tag{A.7}$$

Conhecidas as definições dos momentos (tabela A.1), as equações A.5 e A.7 resultam nas equações A.8 e A.9, respectivamente.

$$\begin{aligned}
R_{P_r} = & \delta_{r1} RI - k_r [O_2] [P_r] - k_{trm} [M] [P_r] - K_{LCB} [P_r] [v_1] - k_{tra} [TA] [P_r] - k_{tc} [P_r] [\mu_0] - \\
& - k_{td} [P_r] [\mu_0] - K_{\beta} [P_r] [v_1] + 2K_{\beta} [\mu_0] S_1 - k_{p1} [M] [P_r] + k_{p1} [M] [P_{r-1}] + k_{p2} [M] [Q_{r-1}] - \\
& - k_{p3} [TA] [P_r] - k_{tc2} [P_r] [\gamma_0] - k_{td2} [P_r] [\gamma_0] + \delta_{r1} k_{trm} [M] [\mu_0] + \delta_{r1} k_{trm2} [M] [\gamma_0] - K_{SCB} [P_r]
\end{aligned} \tag{A.8}$$

$$\begin{aligned}
R_{\mu_m} = & RI - k_r [O_2] [\mu_m] - k_{trm} [M] [\mu_m] - K_{LCB} [v_1] [\mu_m] - k_{tra} [TA] [\mu_m] - k_{tc} [\mu_0] [\mu_m] - \\
& - k_{td} [\mu_0] [\mu_m] - K_{\beta} [v_1] [\mu_m] + 2K_{\beta} [\mu_0] S_3 - k_{p1} [M] [\mu_m] + k_{p1} [M] S_{4a} + k_{p2} [M] S_{4b} - \\
& - k_{p3} [TA] [\mu_m] - k_{tc2} [\gamma_0] [\mu_m] - k_{td2} [\gamma_0] [\mu_m] + k_{trm} [M] [\mu_0] + k_{trm2} [M] [\gamma_0] - K_{SCB} [\mu_m]
\end{aligned} \tag{A.9}$$

onde  $S_I$  é definido como

$$S_1 = \sum_{s=r+2}^{\infty} [D_s] \tag{A.10}$$

$S_3$ , oriundo do somatório de  $S_I$  em  $r$ , é definido como

$$S_3 = \sum_{r=1}^{\infty} \sum_{s=r+2}^{\infty} r^m [D_s] \tag{A.11}$$

$S_{4a}$  é definido como

$$S_{4a} = \sum_{r=1}^{\infty} (r+1)^m [P_r] \quad (\text{A.12})$$

$S_{4b}$  é definido como

$$S_{4b} = \sum_{r=1}^{\infty} (r+1)^m [Q_r] \quad (\text{A.13})$$

O termo  $S_3$ , através da expansão do somatório em  $s$ , pode ser substituído por

$$S_3 = \sum_{r=1}^{\infty} r^m \left( \sum_{s=r}^{\infty} [D_s] - [D_r] - [D_{r+1}] \right) \quad (\text{A.14})$$

Através de mudança dos índices dos somatórios, o resultado da equação A.14 pode ser rescrita como

$$S_3 = \sum_{s=1}^{\infty} [D_s] \sum_{r=1}^s r^m - [v_m] - \sum_{r=1}^{\infty} (r-1)^m [D_r] \quad (\text{A.15})$$

onde o termo  $\sum_{r=1}^s r^m$  é uma série com números de Bernoulli (Spiegel, 1992).

Assim, o termo  $S_3$  assume diferentes formas em função de  $m$ . A tabela A.2 apresenta as formas dos termos  $S_3$ ,  $S_{4a}$  e  $S_{4b}$  para os valores de  $m$  de zero até 3.

**Tabela A.2:** Expressões para os termos  $S_3$ ,  $S_{4a}$  e  $S_{4b}$  para ordens 0, 1, 2 e 3.

Ordem	$S_3$	$S_{4a}$	$S_{4b}$
0	$[v_1] - 2[v_0]$	$[\mu_0]$	$[\gamma_0]$
1	$\frac{1}{2}[v_2] - \frac{3}{2}[v_1] + [v_0]$	$[\mu_1] + [\mu_0]$	$[\gamma_1] + [\gamma_0]$
2	$\frac{1}{3}[v_3] - \frac{3}{2}[v_2] + \frac{13}{6}[v_1] - [v_0]$	$[\mu_2] + 2[\mu_1] + [\mu_0]$	$[\gamma_2] + 2[\gamma_1] + [\gamma_0]$
3	$\frac{1}{4}[v_4] - \frac{3}{2}[v_3] + \frac{13}{4}[v_2] - 3[v_1] + [v_0]$	$[\mu_3] + 3[\mu_2] + 3[\mu_1] + [\mu_0]$	$[\gamma_3] + 3[\gamma_2] + 3[\gamma_1] + [\gamma_0]$

As taxas de formação dos momentos para o polímero vivo com radical externo para ordens  $m$  de zero até 2 estão apresentadas nas equações A.16, A.17 e A.18.

$$\begin{aligned}
R_{\mu_0} = & RI - k_r [O_2] [\mu_0] - K_{LCB} [v_1] [\mu_0] - k_{tra} [TA] [\mu_0] - (k_{ic} + k_{id}) [\mu_0]^2 + \\
& + K_{\beta} [\mu_0] ([v_1] - 4[v_0]) + k_{p2} [M] [\gamma_0] - k_{p3} [TA] [\mu_0] - (k_{ic2} + k_{id2}) [\gamma_0] [\mu_0] + \\
& + k_{tm2} [M] [\gamma_0] - K_{SCB} [\mu_0]
\end{aligned} \quad (\text{A.16})$$

$$\begin{aligned}
R_{\mu_1} = & RI - k_r [O_2][\mu_1] - k_{irm} [M][\mu_1] - K_{LCB} [v_1][\mu_1] - k_{tra} [TA][\mu_1] - (k_{ic} + k_{id}) [\mu_0][\mu_1] - \\
& + K_{\beta} ([\mu_0][v_2] - [\mu_1][v_1] - 3[\mu_0][v_1] + 2[\mu_0][v_0]) + k_{p1} [M][\mu_0] + k_{p2} [M][\gamma_1] + [\gamma_0] - \\
& - k_{p3} [TA][\mu_1] - (k_{ic2} + k_{id2}) [\gamma_0][\mu_1] + k_{irm} [M][\mu_0] + k_{irm2} [M][\gamma_0] - K_{SCB} [\mu_1]
\end{aligned} \tag{A.17}$$

$$\begin{aligned}
R_{\mu_2} = & RI - k_r [O_2][\mu_2] - k_{irm} [M][\mu_2] - K_{LCB} [v_1][\mu_2] - k_{tra} [TA][\mu_2] - (k_{ic} + k_{id}) [\mu_0][\mu_2] - \\
& + K_{\beta} \left( \frac{2}{3} [\mu_0][v_3] - [\mu_2][v_1] - 3[\mu_0][v_2] + \frac{13}{3} [\mu_0][v_1] - 2[\mu_0][v_0] \right) + k_{p1} [M][2[\mu_1] + [\mu_0]] + \\
& + k_{p2} [M][\gamma_2] + 2[\gamma_1] + [\gamma_0] - k_{p3} [TA][\mu_2] - (k_{ic2} + k_{id2}) [\gamma_0][\mu_2] + k_{irm} [M][\mu_0] + \\
& + k_{irm2} [M][\gamma_0] - K_{SCB} [\mu_2]
\end{aligned} \tag{A.18}$$

### A.3 Momento para o polímero vivo com radical interno

A taxa de formação do polímero vivo, de tamanho  $r$ , com radical em carbono interno, ou secundário e terciário, é

$$\begin{aligned}
R_{Q_r} = & \delta_{rx} k_{tra} [TA] \sum_{s=1}^{\infty} [P_s] - k_{p2} [M][Q_r] + k_{p3} [TA][P_{r-x}] - k_{irm2} [M][Q_r] - \\
& - k_{ic2} [Q_r] \sum_{s=1}^{\infty} [P_s] - k_{id2} [Q_r] \sum_{s=1}^{\infty} [P_s]
\end{aligned} \tag{A.19}$$

Aplicando o devido somatório em  $r$ , tem-se

$$\begin{aligned}
R_{\gamma_m} = & \sum_{r=1}^{\infty} r^m R_{Q_r} = k_{tra} [TA] \sum_{s=1}^{\infty} [P_s] \sum_{r=1}^{\infty} r^m \delta_{rx} - k_{p2} [M] \sum_{r=1}^{\infty} r^m [Q_r] + k_{p3} [TA] \sum_{r=1}^{\infty} r^m [P_{r-x}] - \\
& - k_{irm2} [M] \sum_{r=1}^{\infty} r^m [Q_r] - k_{ic2} \sum_{r=1}^{\infty} r^m [Q_r] \sum_{s=1}^{\infty} [P_s] - k_{id2} \sum_{r=1}^{\infty} r^m [Q_r] \sum_{s=1}^{\infty} [P_s]
\end{aligned} \tag{A.20}$$

Conhecidas as definições dos momentos (tabela A.1), as equações A.19 e A.20 resultam nas equações A.21 e A.22, respectivamente

$$\begin{aligned}
R_{Q_r} = & \delta_{rx} k_{tra} [TA][\mu_0] - k_{p2} [M][Q_r] + k_{p3} [TA][P_{r-x}] - k_{irm2} [M][Q_r] - k_{ic2} [Q_r][\mu_0] - \\
& - k_{id2} [Q_r][\mu_0]
\end{aligned} \tag{A.21}$$

$$\begin{aligned}
R_{\gamma_m} = & x^m k_{tra} [TA][\mu_0] + k_{p3} [TA] S_{4c} - k_{p2} [M][\gamma_m] - k_{r2} [O_2][\gamma_m] - k_{irm2} [M][\gamma_m] - \\
& - (k_{ic2} + k_{id2}) [\mu_0][\gamma_m] + K_{LCB} [\mu_0][v_{m+1}] + K_{SCB} [\mu_m]
\end{aligned} \tag{A.22}$$

onde  $S_{4c}$  é definido como

$$S_{4c} = \sum_{s=1}^{\infty} (s+x)^m [P_s] \quad (\text{A.23})$$

A tabela A.3 apresenta as expressões para ordem  $m$  de 0 até 3.

**Tabela A.3:** Expressões para o termo  $S_{4c}$  para ordens 0, 1, 2 e 3.

Ordem	$S_{4c}$
0	$[\mu_0]$
1	$[\mu_1] + x[\mu_0]$
2	$[\mu_2] + 2x[\mu_1] + x^2[\mu_0]$
3	$[\mu_3] + 3x[\mu_2] + 3x^2[\mu_1] + x^3[\mu_0]$

As taxas de formação dos momentos para o polímero vivo com radical interno para ordens  $m$  de zero até 2 estão apresentadas nas equações A.24, A.25 e A.26.

$$R_{\gamma_0} = k_{tra} [TA][\mu_0] + k_{p3} [TA][\mu_0] - k_{p2} [M][\gamma_0] - k_{r2} [O_2][\gamma_0] - k_{tm2} [M][\gamma_0] - (k_{tc2} + k_{td2}) [\mu_0][\gamma_0] + K_{LCB} [\mu_0][v_1] + K_{SCB} [\mu_0] \quad (\text{A.24})$$

$$R_{\gamma_1} = xk_{tra} [TA][\mu_0] + k_{p3} [TA][\mu_1 + x\mu_0] - k_{p2} [M][\gamma_1] - k_{r2} [O_2][\gamma_1] - k_{tm2} [M][\gamma_1] - (k_{tc2} + k_{td2}) [\mu_0][\gamma_1] + K_{LCB} [\mu_0][v_2] + K_{SCB} [\mu_1] \quad (\text{A.25})$$

$$R_{\gamma_2} = x^2 k_{tra} [TA][\mu_0] + k_{p3} [TA][\mu_2 + 2x\mu_1 + x^2\mu_0] - k_{p2} [M][\gamma_2] - k_{r2} [O_2][\gamma_2] - k_{tm2} [M][\gamma_2] - (k_{tc2} + k_{td2}) [\mu_0][\gamma_2] + K_{LCB} [\mu_0][v_3] + K_{SCB} [\mu_2] \quad (\text{A.26})$$

## A.4 Momento para o polímero morto

A taxa de formação do polímero morto de tamanho  $r$  é

$$R_{D_r} = k_{tm} [M][P_r] + k_{tra} [TA][P_r] + K_{LCB} [P_r] \sum_{s=1}^{\infty} s [D_s] - K_{LCB} r [D_r] \sum_{s=1}^{\infty} [P_s] + \frac{k_{tc}}{2} S_{2a} + k_{td} [P_r] \sum_{s=1}^{\infty} [P_s] + k_r [P_r][O_2] - K_{\beta} r [D_r] \sum_{s=1}^{\infty} [P_s] + K_{\beta} [P_r] \sum_{s=1}^{\infty} s [D_s] + K_{\beta} S_1 \sum_{s=1}^{\infty} [P_s] + k_{r2} [O_2][Q_r] + k_{tm2} [M][Q_r] + k_{tc2} S_{2b} + k_{td2} \sum_{s=1}^{\infty} [Q_s][P_r] + k_{td2} [Q_r] \sum_{s=1}^{\infty} [P_s] \quad (\text{A.27})$$

Aplicando o devido somatório em  $r$ , tem-se

$$\begin{aligned}
R_{V_m} = & \sum_{r=1}^{\infty} r^m R_{D_r} = k_{tm} [M] \sum_{r=1}^{\infty} r^m [P_r] + k_{tra} [TA] \sum_{r=1}^{\infty} r^m [P_r] + K_{LCB} \sum_{r=1}^{\infty} r^m [P_r] \sum_{s=1}^{\infty} s [D_s] - \\
& - K_{LCB} \sum_{r=1}^{\infty} r^{m+1} [D_r] \sum_{s=1}^{\infty} [P_s] + \frac{k_{tc}}{2} \sum_{r=1}^{\infty} r^m S_{2a} + k_{td} \sum_{r=1}^{\infty} r^m [P_r] \sum_{s=1}^{\infty} [P_s] + k_r \sum_{r=1}^{\infty} r^m [P_r] [O_2] - \\
& - K_{\beta} \sum_{r=1}^{\infty} r^{m+1} [D_r] \sum_{s=1}^{\infty} [P_s] + K_{\beta} \sum_{r=1}^{\infty} r^m [P_r] \sum_{s=1}^{\infty} s [D_s] + K_{\beta} \sum_{r=1}^{\infty} r^m S_1 \sum_{s=1}^{\infty} [P_s] + k_{r2} [O_2] \sum_{r=1}^{\infty} r^m [Q_r] + \\
& + k_{tm2} [M] \sum_{r=1}^{\infty} r^m [Q_r] + k_{tc2} \sum_{r=1}^{\infty} r^m S_{2b} + k_{td2} \sum_{s=1}^{\infty} [Q_s] \sum_{r=1}^{\infty} r^m [P_r] + k_{td2} \sum_{r=1}^{\infty} r^m [Q_r] \sum_{s=1}^{\infty} [P_s]
\end{aligned} \tag{A.28}$$

Conhecidas as definições de momentos da tabela A.1, as equações A.27 e A.28 resultam, respectivamente, em

$$\begin{aligned}
R_{D_r} = & k_{tm} [M] [P_r] + k_{tra} [TA] [P_r] + K_{LCB} [P_r] [v_1] - K_{LCB} r [D_r] [\mu_0] + \frac{k_{tc}}{2} S_{2a} + \\
& + k_{td} [\mu_0] [P_r] + k_r [P_r] [O_2] - K_{\beta} [\mu_0] r [D_r] + K_{\beta} [P_r] [v_1] + K_{\beta} [\mu_0] S_1 + \\
& + k_{r2} [O_2] [Q_r] + k_{tm2} [M] [Q_r] + k_{tc2} S_{2b} + k_{td2} [\gamma_0] [P_r] + k_{td2} [\mu_0] [Q_r]
\end{aligned} \tag{A.29}$$

$$\begin{aligned}
R_{V_m} = & k_{tm} [M] [\mu_m] + k_{tra} [TA] [\mu_m] + k_r [O_2] [\mu_m] - K_{LCB} [\mu_0] [v_{m+1}] + \frac{k_{tc}}{2} S_{5a} + \\
& + k_{td} [\mu_0] [\mu_m] + k_r [O_2] [\mu_m] - K_{\beta} [\mu_0] [v_{m+1}] + K_{\beta} [\mu_m] [v_1] + 2K_{\beta} [\mu_0] S_3 + \\
& + k_{r2} [O_2] [\gamma_m] + k_{tm2} [M] [\gamma_m] + k_{tc2} S_{5b} + k_{td2} ([\gamma_0] [\mu_m] + [\mu_0] [\gamma_m])
\end{aligned} \tag{A.30}$$

O termo  $S_{2a}$  é definido como

$$S_{2a} = \sum_{s=1}^{r-1} [P_s] [P_{r-s}] \tag{A.31}$$

Aplicando o devido somatório em  $r$  no termo  $S_{2a}$  pode-se obter o termo  $S_{5a}$ :

$$S_{5a} = \sum_{r=1}^{\infty} r^m S_{2a} = \sum_{r=1}^{\infty} \sum_{s=1}^{r-1} r^m [P_s] [P_{r-s}] \tag{A.32}$$

que, após mudança de índices, pode ser rescrito como

$$S_{5a} = \sum_{r=1}^{\infty} \sum_{s=1}^{\infty} (r+s)^m [P_r] [P_s] \tag{A.33}$$

O termo  $S_{2b}$  é definido como

$$S_{2b} = \sum_{s=1}^{r-1} [P_s \mathbb{I} Q_{r-s}] \quad (\text{A.34})$$

Analogamente ao que foi feita para o termo  $S_{2a}$ , é possível obter o termo  $S_{5b}$  a partir do termo  $S_{2b}$ ,

$$S_{5b} = \sum_{r=1}^{\infty} r^m S_{2b} = \sum_{r=1}^{\infty} \sum_{s=1}^{\infty} (r+s)^m [P_s \mathbb{I} Q_r] \quad (\text{A.35})$$

A tabela A.4 apresenta as expressões para  $S_{5a}$  e  $S_{5b}$  para os valores de  $m$  de zero até 3.

**Tabela A.4:** Expressões para os termos  $S_{5a}$  e  $S_{5b}$  para ordens 0, 1, 2 e 3.

Ordem	$S_{5a}$	$S_{5b}$
0	$[\mu_0]^2$	$[\mu_0 \mathbb{I} \gamma_0]$
1	$2[\mu_1 \mathbb{I} \mu_0]$	$[\mu_1 \mathbb{I} \gamma_0] + [\mu_0 \mathbb{I} \gamma_1]$
2	$2[\mu_2 \mathbb{I} \mu_0] + 2[\mu_1]^2$	$[\mu_2 \mathbb{I} \gamma_0] + 2[\mu_1 \mathbb{I} \gamma_1] + [\mu_0 \mathbb{I} \gamma_2]$
3	$2[\mu_3 \mathbb{I} \mu_0] + 6[\mu_2 \mathbb{I} \mu_1]$	$[\mu_3 \mathbb{I} \gamma_0] + 3[\mu_2 \mathbb{I} \gamma_1] + 3[\mu_1 \mathbb{I} \gamma_2] + [\mu_0 \mathbb{I} \gamma_3]$

As taxas de formação dos momentos para o polímero morto, para ordens  $m$  de zero até 2, estão representadas nas equações A.36, A.37 e A.38.

$$R_{v_0} = k_{tm} [M \mathbb{I} \mu_0] + k_{tra} [TA \mathbb{I} \mu_0] + \left( \frac{k_{tc}}{2} + k_{td} \right) [\mu_0]^2 + k_r [O_2 \mathbb{I} \mu_0] + K_{\beta} [\mu_0] (2[v_1] - 4[v_0]) + k_{r2} [O_2 \mathbb{I} \gamma_0] + k_{tm2} [M \mathbb{I} \gamma_0] + (k_{tc2} + 2k_{td2}) [\gamma_0 \mathbb{I} \mu_0] \quad (\text{A.36})$$

$$R_{v_1} = k_{tm} [M \mathbb{I} \mu_1] + k_{tra} [TA \mathbb{I} \mu_1] + K_{LCB} ([\mu_1 \mathbb{I} v_1] - [\mu_0 \mathbb{I} v_2]) + (k_{tc} + k_{td}) [\mu_0 \mathbb{I} \mu_1] + k_r [O_2 \mathbb{I} \mu_1] + K_{\beta} ([\mu_1 \mathbb{I} v_1] - 3[\mu_0 \mathbb{I} v_1] + 2[\mu_0 \mathbb{I} v_0]) + k_{r2} [O_2 \mathbb{I} \gamma_1] + k_{tm2} [M \mathbb{I} \gamma_1] + (k_{tc2} + k_{td2}) ([\gamma_0 \mathbb{I} \mu_2] + [\mu_0 \mathbb{I} \gamma_2]) \quad (\text{A.37})$$

$$R_{v_2} = k_{tm} [M \mathbb{I} \mu_2] + k_{tra} [TA \mathbb{I} \mu_2] + K_{LCB} ([\mu_2 \mathbb{I} v_1] - [\mu_0 \mathbb{I} v_3]) + k_{tc} [\mu_1]^2 + (k_{tc} + k_{td}) [\mu_0 \mathbb{I} \mu_2] + k_r [O_2 \mathbb{I} \mu_2] + k_{r2} [O_2 \mathbb{I} \gamma_2] + k_{tm2} [M \mathbb{I} \gamma_2] + K_{\beta} \left( [\mu_2 \mathbb{I} v_1] - \frac{1}{3} [\mu_0 \mathbb{I} v_3] - 3[\mu_0 \mathbb{I} v_2] + \frac{13}{3} [\mu_0 \mathbb{I} v_1] - 2[\mu_0 \mathbb{I} v_0] \right) + (k_{tc2} + k_{td2}) ([\gamma_0 \mathbb{I} \mu_2] + [\mu_0 \mathbb{I} \gamma_2]) + 2k_{tc2} [\mu_1 \mathbb{I} \gamma_1] \quad (\text{A.38})$$

## A.5 Momento para o polímero *bulk*

A taxa de formação de momento para o polímero *bulk* é dada por

$$R_{\lambda_m} = R_{\mu_m} + R_{\gamma_m} + R_{v_m} \quad (\text{A.39})$$

Substituindo as expressões das taxas das equações A.9, A.22 e A.30, tem-se

$$\begin{aligned} R_{\lambda_m} = & RI + k_{p1}[M](S_{4a} - [\mu_m]) + k_{p2}[M](S_{4b} - [\gamma_m]) + k_{p3}[TA](S_{4c} - [\mu_m]) + \\ & + k_{trm}[M][\mu_0] + k_{trm2}[M][\gamma_0] + x^m k_{tra}[TA][\mu_0] + 4K_\beta[\mu_0]S_3 - K_\beta[\mu_0][v_{m+1}] + \\ & + k_{tc} \left( \frac{S_{5a}}{2} - [\mu_0][\mu_m] \right) + k_{tc2}(S_{5b} - [\mu_0][\gamma_m] - [\mu_m][\gamma_0]) \end{aligned} \quad (\text{A.40})$$

Conhecidas as expressões para os termos  $S_3$ ,  $S_{4a}$ ,  $S_{4b}$ ,  $S_{4c}$ ,  $S_{5a}$  e  $S_{5b}$  (tabelas A.2, A.3 e A.4), as expressões para as taxas de formação dos momentos para polímero *bulk*, de ordem  $m$  de zero até 2, respectivamente, são

$$\begin{aligned} R_{\lambda_0} = & RI + k_{trm}[M][\mu_0] + k_{trm2}[M][\gamma_0] + k_{tra}[TA][\mu_0] + K_\beta[\mu_0](3[v_1] - 8[v_0]) - \\ & - \frac{k_{tc}}{2}[\mu_0]^2 - k_{tc2}[\mu_0][\gamma_0] \end{aligned} \quad (\text{A.41})$$

$$\begin{aligned} R_{\lambda_1} = & RI + k_{p1}[M][\mu_0] + k_{p2}[M][\gamma_0] + xk_{p3}[TA][\mu_0] + k_{trm}[M][\mu_0] + k_{trm2}[M][\gamma_0] + \\ & + xk_{tra}[TA][\mu_0] + K_\beta[\mu_0]([v_2] - 6[v_1] + 4[v_0]) \end{aligned} \quad (\text{A.42})$$

$$\begin{aligned} R_{\lambda_2} = & RI + k_{p1}[M](2[\mu_1] + [\mu_0]) + k_{p2}[M](2[\gamma_1] + [\gamma_0]) + k_{p3}[TA](2x[\mu_1] + x^2[\mu_0]) + \\ & + k_{trm}[M][\mu_0] + k_{trm2}[M][\gamma_0] + x^2 k_{tra}[TA][\mu_0] + k_{tc}[\mu_1]^2 + 2k_{tc2}[\mu_1][\gamma_1] + \\ & + K_\beta[\mu_0] \left( \frac{1}{3}[v_3] - 6[v_2] + \frac{26}{3}[v_1] - 4[v_0] \right) \end{aligned} \quad (\text{A.43})$$

A quantidade de momento de ordem 3 para o polímero *bulk*,  $\lambda_3$ , é obtida a partir das técnicas de fechamento dos momentos. Para o método que desconsidera a reação de cisão beta, a taxa de formação do momento para o polímero *bulk* de ordem 3 é

$$\begin{aligned} R_{\lambda_3} = & RI + k_{p1}[M](3[\mu_2] + 3[\mu_1] + [\mu_0]) + k_{p2}[M](3[\gamma_2] + 3[\gamma_1] + [\gamma_0]) + \\ & + k_{p3}[TA](3x[\mu_2] + 3x^2[\mu_1] + x^3[\mu_0]) + k_{trm}[M][\mu_0] + k_{trm2}[M][\gamma_0] + \\ & + x^3 k_{tra}[TA][\mu_0] + k_{tc}[\mu_2][\mu_1] + k_{tc2}(3[\mu_2][\gamma_1] + 3[\mu_1][\gamma_2]) \end{aligned} \quad (\text{A.44})$$

## **A.6 Referências bibliográficas**

Spiegel, M. R., **Manual de Fórmulas, Métodos e Tabelas de Matemática**, 1992.

## Apêndice B

### Temperatura Radial

#### B.1 Balanço de energia completo

A partir de um balanço de energia completo, é possível obter a temperatura como função do comprimento e do raio do reator,

$$\frac{k}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial T}{\partial r} \right) - \rho C_p u \frac{\partial T}{\partial z} + q_r = 0 \quad (\text{B.1})$$

com as seguintes condições de contorno

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=0} \\ k \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=r_i} = U(T_c - T|_{r=r_i}) \\ T|_{z=0} = T_{in} \end{array} \right. \quad (\text{B.2})$$

A aproximação da equação B.1 para fluxo empistonado leva ao balanço de energia da equação 4.19.

Resolvendo a equação diferencial parcial, considerando que a taxa de geração de energia,  $q_r$ , é nula, e sabendo que o número de Peclet,  $Pe$ , é

$$Pe = \frac{\rho u C_p L}{k} \quad (B.3)$$

a temperatura em função do comprimento e do raio, obtida a partir do balanço de energia da equação B.1, é

$$T(r, z) = T_c + (T_{in} - T_c) \sum_{n=1}^N \frac{2}{\lambda_n} \frac{J_1(\lambda_n)}{[J_0^2(\lambda_n) + J_1^2(\lambda_n)]} J_0\left(\lambda_n \frac{r}{r_i}\right) \exp\left(-\frac{\lambda_n^2 z L}{Pe r_i^2}\right) \quad (B.4)$$

onde  $J_m$  é a função de Bessel de ordem  $m$ ,  $N$  é o número de termos a serem considerados e  $\lambda_n$  são as raízes de

$$\frac{J_0(\lambda_n)}{J_1(\lambda_n)} - \frac{k}{r_i U} \lambda_n = 0 \quad (B.5)$$

A temperatura média na direção do raio do reator pode ser obtida pela integração da equação B.4 de  $0$  até o raio interno  $r_i$ , obtendo-se

$$T_{médio} = T_c + 4(T_{in} - T_c) \sum_{n=1}^N \frac{1}{\lambda_n^2} \frac{J_1^2(\lambda_n)}{[J_0^2(\lambda_n) + J_1^2(\lambda_n)]} \exp\left(-\frac{\lambda_n^2 z L}{Pe r_i^2}\right) \quad (B.6)$$

Para uma distância da parede do reator de  $(r_i - r_t)$ , que é a posição de medida de temperatura do termopar, a temperatura resulta em

$$T_{medida} = T(r = r_t, z) = T_c + (T_{in} - T_c) \sum_{n=1}^N \frac{2}{\lambda_n} \frac{J_1(\lambda_n)}{[J_0^2(\lambda_n) + J_1^2(\lambda_n)]} J_0\left(\lambda_n \frac{r_t}{r_i}\right) \exp\left(-\frac{\lambda_n^2 z L}{Pe r_i^2}\right) \quad (B.7)$$

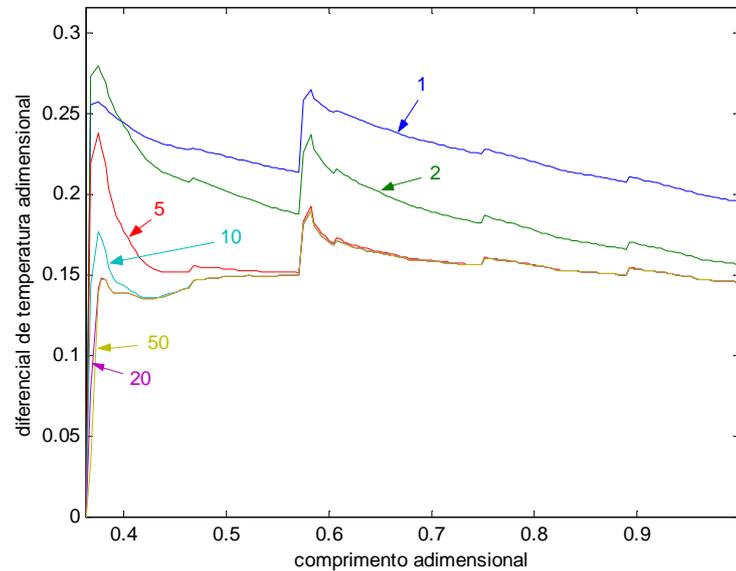
A diferença de temperatura entre a posição de medida do termopar e a média ao longo do raio, em função do comprimento  $z$ ,  $\Delta T$ , é

$$\Delta T = T_{médio} - T_{medida} = (T_{in} - T_c) \sum_{n=1}^N \frac{4J_1^2(\lambda_n) - 2\lambda_n J_1(\lambda_n) J_0\left(\lambda_n \frac{r_t}{r_i}\right)}{\lambda_n^2 [J_0^2(\lambda_n) + J_1^2(\lambda_n)]} \exp\left(-\frac{\lambda_n^2 z L}{Pe r_i^2}\right) \quad (B.8)$$

## B.2 Resultados

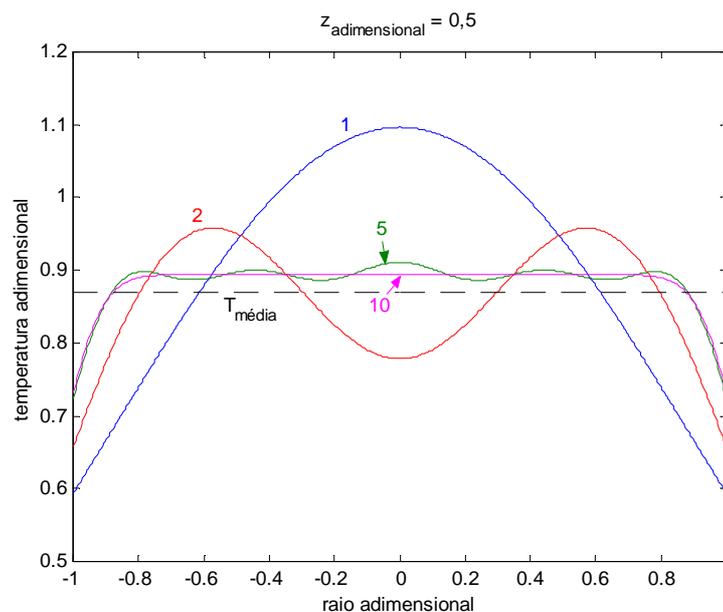
A diferença de temperatura entre a posição de medida do termopar e a média ao longo do raio é função da posição axial do reator e do raio  $r_t$ . A figura B.1 apresenta o perfil ao

longo do comprimento da diferença de temperatura para vários valores de  $N$ , supondo posição de medida na parede ( $r_i=r_i$ ). É possível observar que, para  $N$  igual a 10, já se tem uma boa aproximação.



**Figura B.1:** Diferencial de temperatura entre a posição de medida e a média ao longo do comprimento do reator, para poço do termopar na parede.

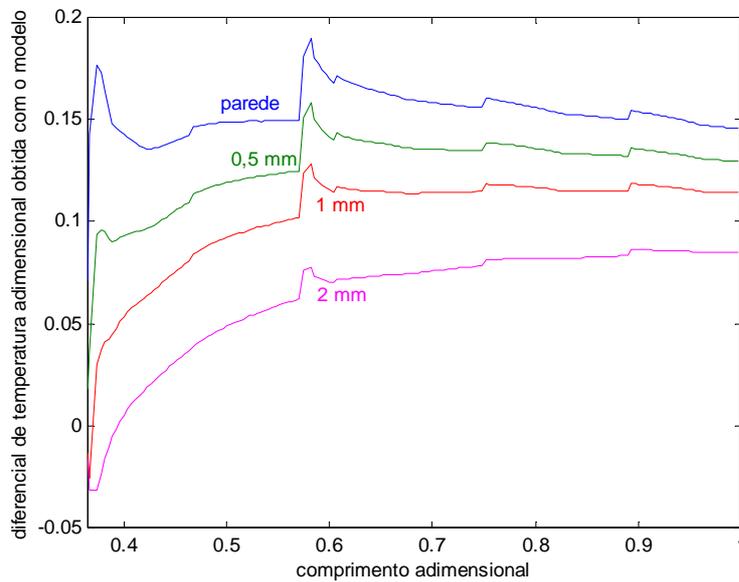
A fim de se verificar a validade da utilização de 10 termos nos cálculos de diferencial de temperatura, o perfil radial de temperatura foi avaliado na metade do reator. A figura B.2 apresenta o perfil nessa posição para  $N$  igual a 1, 2, 5 e 10 termos. Neste caso, também é possível observar que 10 termos são suficientes para descrever o perfil.



**Figura B.2:** Perfil radial de temperatura na metade do reator.

As altas pressões de operação e o diâmetro do reator podem ter bastante influência sobre a geometria do termopar, já que termopares muito pequenos (finos) podem não ser fortes o suficiente para suportar as quedas de pressões, e termopares com diâmetros maiores podem gerar grandes perdas de carga. Se a medida do instrumento for próxima a parede, efeitos sobre a temperatura, como os discutidos, devem ser considerados e seus estudos devem ser mais aprofundados.

A posição de medida do termopar é uma importante variável, já que a variação de temperatura próxima a parede é grande num pequeno comprimento (da ordem de milímetros). A figura B.3 apresenta o perfil de diferencial de temperatura ao longo do comprimento para medidas dos termopares na parede e a 0,5 , 1,0 e 2,0 milímetros da parede, com 10 termos do somatório considerados.



**Figura B.3:** Diferencial de temperatura entre a média e diferentes posições de tomadas de temperatura.

Vale lembrar que o estudo feito foi com a consideração de geração de calor nula. Para resultados mais precisos, o termo do calor deve ser considerado, mas a obtenção de uma solução analítica fica muito mais complexa.

# Apêndice C

## Nomenclatura

Tabela C.1: Tabela de variáveis.

Nome	Descrição	Unidades
$A$	Área da seção transversal do reator	$m^2$
$Conv$	Conversão	-
$C_P$	Capacidade térmica	$J/(kg^\circ C)$
$d_c$	Diâmetro interno da camisa	m
$d_e$	Diâmetro externo do reator	m
$D_{eq}$	Diâmetro equivalente	m
$d_i$	Diâmetro interno do reator	m
$f_F$	Fator de atrito de Fanning	-
$F_X$	Vazão molar do componente $X$	mol/s
$h_c$	Coefficiente de película entre a parede e o fluido da camisa	$J/(m^2 \cdot s \cdot K)$
$h_i$	Coefficiente de película entre a parede e o meio reacional	$J/(m^2 \cdot s \cdot K)$
$IF$	Índice de fluidez	$g/(10min)$
$k$	Condutividade térmica do reator	$J/(m \cdot s \cdot K)$
$k_x$	Constante de reação do tipo $x$ (tabela C.4)	variável
$L$	Comprimento do reator	m
$LCB$	Taxa molar de ramificações longas	mol/s
$M$	Vazão molar de monômero	mol/s
$\bar{M}$	Massa molar	g/mol
$M_n$	Peso molecular médio em número	g/mol
$M_w$	Peso molecular médio em massa	g/mol
$M_{za}$	Peso molecular médio $z$	g/mol
$\bar{n}_{LCB}$	Número médio de ramificações longas por mol. de polímero	-
$\bar{n}_{SCB}$	Número médio de ramificações curtas por mol. de polímero	-
$Nu$	Número de Nusselt	-
$P$	Pressão	bar

$PD$	Polidispersão	-
$Pe$	Número de Peclet	-
$Pr$	Número de Prandtl	-
$Prod$	Produção	g/s
$Q$	Vazão volumétrica	m <sup>3</sup> /s
$q_r$	Taxa de geração de calor	J/(m <sup>3</sup> .s)
$r_c$	Raio interno da camisa	m
$r_e$	Raio externo do reator	m
$Re$	Número de Reynolds	-
$R_f$	Resistência ao calor por depósito de polímero	(m <sup>2</sup> .s.K)/J
$r_i$	Raio interno do reator	m
$RI$	Taxa de iniciação de cadeia	mol/(s.m <sup>3</sup> )
$R_X$	Taxa de formação do componente X	mol/(s.m <sup>3</sup> )
$SCB$	Taxa molar de ramificações curtas	mol/s
$T$	Temperatura	°C, K
$t_{res}$	Tempo de residência	s
$T_{vicat}$	Temperatura <i>vicat</i>	°C
$u$	Velocidade linear	m/s
$U$	Coefficiente global de troca térmica	J/(m <sup>2</sup> .s.K)
$V$	Volume	m <sup>3</sup>
$W$	Vazão mássica	kg/s
$z$	Posição axial do reator	m
$\delta$	Fração da fase rica em polímero (mistura não-ideal)	-
$\delta_{ij}$	Função com valor 1, para $i = j$ , e valor 0, para $i \neq j$	-
$\gamma$	Taxa molar de momento para o polímero vivo $Q_n$	mol/s
$\eta$	Viscosidade	P
$\lambda$	Vazão molar do momento para o polímero <i>bulk</i>	mol/s
$\lambda_{LCB}$	Grau de ramificações longas	1/1000C
$\lambda_{SCB}$	Grau de ramificações curtas	1/1000C
$\mu$	Taxa molar de momento para o polímero vivo $P_n$	mol/s
$\nu$	Taxa molar do momento para o polímero morto	mol/s
$\rho$	Massa específica ou densidade	kg/m <sup>3</sup> ou -
$\sigma_{ruptura}$	Tensão de ruptura	Mpa

Tabela C.2: Tabela de componentes (X).

Nome	Descrição
$D_n$	Polímero morto de tamanho $n$
$I_i$	Iniciador do tipo $i$
$M$	Monômero
$O_2$	Oxigênio
$P_n$	Polímero vivo com radical em carbono externo de tamanho $n$
$Q_n$	Polímero vivo com radical em carbono interno de tamanho $n$
$RO_2$	Peróxido oriundo da reação de inibição
$TA$	Agente de transferência ou solvente

$\gamma_m$	Momento de ordem $m$ para o polímero vivo $Q_n$
$\lambda_m$	Momento de ordem $m$ para o polímero <i>bulk</i>
$\mu_m$	Momento de ordem $m$ para o polímero vivo $P_n$
$\nu_m$	Momento de ordem $m$ para o polímero morto

**Tabela C.3:** Tabela de parâmetros.

Nome	Descrição	Unidades
$A_{prop}$	Constante da correlação da propriedade <i>prop</i>	variável
$a_{prop}$	Constante da correlação da propriedade física <i>prop</i>	variável
$b$	parâmetro relacionado com comprimento de mistura	$m^{-1}$
$B_{prop}$	Constante da correlação da propriedade <i>prop</i>	variável
$b_{prop}$	Constante da correlação da propriedade física <i>prop</i>	variável
$C_{prop}$	Constante da correlação da propriedade <i>prop</i>	variável
$c_{prop}$	Constante da correlação da propriedade física <i>prop</i>	variável
$d_{prop}$	Constante da correlação da propriedade física <i>prop</i>	variável
$E_a$	Energia de ativação	J/mol
$e_{prop}$	Constante da correlação da propriedade física <i>prop</i>	variável
$f_i$	eficiência de iniciação do iniciador do tipo $i$	[0;1]
$f_{per}$	fração de peróxido formado na reação de inibição	[0;1]
$k_0$	Constante pré-exponencial	variável
$k_h$	Coefficiente de transferência de calor	J/(m.s.K)
$k_m$	Coefficiente de transferência de massa	$s^{-1}$
$k_w$	Condutividade térmica da parede do reator	J/(m.s.K)
$M_0$	Massa molar da unidade repetitiva	g/mol
$\bar{M}_c$	Massa molar do fluido da camisa	g/mol
$\bar{M}_{et}$	Massa molar do eteno	g/mol
$n_i$	Número de radicais formados por molécula de iniciador $i$	-
$R$	Constante universal dos gases	J/(mol.K)
$V_a$	Volume de ativação	$m^3$
$x$	número de unidades repetitivas no agente de transferência	-
$\Delta H$	Entalpia de reação	J/mol
$\lambda_L$	Calor latente de vaporização	J/kg

**Tabela C.4:** Tabela de índices.

Nome	Descrição
$a$	relativo à fase oriunda da alimentação lateral (mistura não-ideal)
$ad$	variável adimensional
$bb$	relativo à reação de backbiting
$c$	relativo à camisa
$dcm$	relativo à reação de decomposição de monômero
$dcp$	relativo à reação de decomposição de polímero

---

<i>di</i>	relativo à reação de iniciação por decomposição de peróxido iniciador
<i>do</i>	relativo à reação de iniciação por decomposição do oxigênio
<i>dp</i>	relativo à reação de iniciação lenta
<i>dt</i>	relativo à reação de iniciação térmica
<i>esc</i>	variável escalonada
<i>et</i>	relativo ao eteno
<i>HK</i>	relativo à técnica de fechamento de Hulburt e Katz
<i>LN</i>	relativo à técnica de fechamento log-normal
<i>m</i>	relativo à mistura
<i>MG</i>	relativo à técnica de fechamento da média geométrica
<i>n</i>	número de unidades repetitivas na cadeia de polímero ou ordem de momento
<i>NB</i>	relativo à técnica de desconsiderar a reação de cisão beta
<i>p</i>	relativo à reação de propagação ou ao polímero
<i>r</i>	relativo ao reator ou à reação de inibição por oxigênio
<i>tc</i>	relativo à reação de terminação por combinação
<i>td</i>	relativo à reação de terminação por desproporcionamento
<i>tra</i>	relativo à reação de transferência ao agente de transferência
<i>trm</i>	relativo à reação de transferência ao monômero
<i>trp</i>	relativo à reação de transferência ao polímero
$\beta$	relativo à reação de cisão beta

---

