



IX Oktoberforum – PPGEQ

19, 20 e 21 de outubro de 2010

MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE REATORES AUTOCLAVE DE ALTA PRESSÃO PARA PRODUÇÃO DE PEBD

Juliana L. Silva¹, Nilo S. M. Cardozo², Rafael de P. Soares³, Gustavo A. Neumann¹

¹ Braskem S.A.

III Pólo Petroquímico, Rod. BR 386 km 419. CEP: 95853-000 - Triunfo - RS – BRASIL,
E-MAIL: {juliana.lopes, gustavo.neumann}@braskem.com.br

² LASIM, ³ GIMSCOP

Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)
R. Eng. Luis Englert, s/n. Campus Central. CEP: 90040-040 - Porto Alegre - RS - BRASIL,
E-MAIL: {nilo, rafael}@enq.ufrgs.br

Resumo: Os objetivos do presente trabalho são a implementação de um modelo matemático composto por compartimentos genéricos de tanque agitado, que represente reatores autoclave de produção de PEBD, no software EMSO (Environment for Modeling, Simulation and Optimization), e a comparação de suas previsões com os resultados numéricos apresentados por CHAN *et al.* (1993) [AIChE Journal, v. 39, p. 111-126, 1993] e dados de uma planta industrial da Braskem S.A.. Foi utilizado um modelo dinâmico, baseado em cinética de literatura, no qual os balanços de massa e energia devem ser resolvidos simultaneamente para a obtenção de condições de operação factíveis. Um controlador PID é necessário para manter o ponto de operação no estado estacionário desejado. As simulações realizadas permitiram avaliar o efeito dos três parâmetros do modelo de mistura em algumas das principais variáveis de operação. Os resultados obtidos reproduzindo-se as condições de CHAN *et al.* (1993) são essencialmente os mesmos reportados por este, no qual o modelo completo foi aplicado com o uso de dados industriais resultando em pequenos erros nas previsões. Para as condições de um determinado tipo de resina produzido na planta industrial da Braskem S.A., os resultados obtidos para o perfil de temperatura apresentaram erros inferiores a $\pm 0,3\%$.

Palavras-chave: reator autoclave, PEBD, modelagem, simulação, EMSO

1. Introdução

O polietileno de baixa densidade (PEBD) é uma das mais importantes resinas termoplásticas fabricadas atualmente, com um elevado valor agregado, sendo classificado como um plástico de massa ou *commodity*, isto é, um plástico de uso geral que apresenta baixa resistência à temperatura, geralmente utilizado em aplicações como embalagens descartáveis. Em 2009, a demanda por resinas de polietileno no Brasil foi da ordem de 1.306 kt/ano, o que corresponde a cerca de 30% da demanda total por resinas, somando-se o polipropileno e o PVC (fonte: Braskem S.A.).

Devido à produção do PEBD se dar a altas pressões, a construção de plantas piloto para apoio no desenvolvimento de produtos e do processo produtivo é dificultada. Deste modo, o uso de simuladores de processo para esta finalidade é de grande importância.

O PEBD é produzido através de um mecanismo cinético via radicais livres, que pode ser descrito pelas

reações apresentadas na Tabela 1 (CHAN *et al.*, 1993). Por uma questão de facilidade de leitura, a lista de variáveis para todas as equações apresentadas neste trabalho se encontra ao seu final, na seção Notação.

Tabela 1. O esquema cinético.

Iniciação	$I \rightarrow 2R\bullet$ $R\bullet + M \rightarrow R_1\bullet$
Propagação	$R_1\bullet + M \rightarrow R_2\bullet$ $R_r\bullet + M \rightarrow R_{r+1}\bullet$
Transferência para monômero	$R_r\bullet + M \rightarrow P_r + R_1\bullet$
Transferência para polímero	$R_r\bullet + P_s \rightarrow P_r + R_s\bullet$
Transferência para modificador	$R_r\bullet + CTA \rightarrow P_r + CTA\bullet$
Backbiting	$R_r\bullet \rightarrow R_r\bullet + \text{ramificação cadeia curta}$
β -Scission	$R_r\bullet \rightarrow P_{r-s} + R_s\bullet$
Terminação por combinação	$R_r\bullet + R_s\bullet \rightarrow P_{r+s}$
Terminação por desproporcionamento	$R_r\bullet + R_s\bullet \rightarrow P_r + P_s$

As reações em cadeia começam quando o iniciador alcança sua temperatura de decomposição típica, gerando radicais livres que irão quebrar a dupla ligação do eteno.

PEBD pode ser produzido em reatores do tipo autoclave ou tubular. O reator autoclave é basicamente um vaso, com um agitador contendo múltiplas e diferentes pás para promover uma mistura adequada, comportando-se de maneira similar a um reator tanque agitado contínuo (CSTR). O comportamento do reator tubular se aproxima mais de um reator do tipo “plug flow” (PFR) e geralmente opera a temperaturas e pressões mais altas do que o autoclave.

Em reatores autoclave, que constituem o foco deste trabalho, peróxidos orgânicos são geralmente utilizados como iniciadores e a operação é aproximadamente adiabática, porque a troca térmica através das paredes é limitada. Devido a isso, o resfriamento do meio reacional é feito através da injeção de monômero frio, enquanto a temperatura do reator é controlada pela vazão de injeção de iniciador. A massa molar média do polímero pode ser controlada através da injeção de um agente de transferência de cadeia ou modificador. A Figura 1 apresenta um esquema de um reator autoclave.

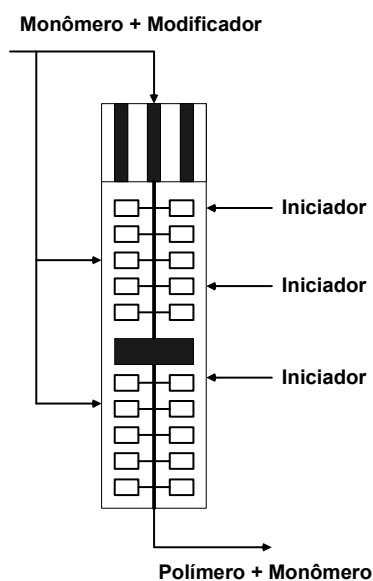


Figura 1. Esquema de um reator autoclave.

A modelagem deste sistema é complexa devido a mistura não-ideal, estados estacionários instáveis, reações em duas fases e a possibilidade de formação de gel através de reações de “cross-linking” (CHAN *et al.*, 1993). As técnicas de modelagem de reatores autoclave mais utilizadas podem ser divididas em duas categorias principais: modelos de compartimentos de tanque agitado e simulações utilizando fluidodinâmica computacional (CFD). Modelos de compartimentos de tanque agitado são vantajosos por sua simplicidade e eficiência computacional, enquanto modelos CFD proporcionam uma representação mais detalhada da mistura (WELLS & RAY, 2005).

Os objetivos do presente trabalho são a implementação de um modelo matemático composto por compartimentos genéricos de tanque agitado, que represente reatores autoclave de produção de PEBD, no software EMSO (*Environment for Modeling, Simulation*

and Optimization), e a comparação de suas predições com os resultados numéricos apresentados por CHAN *et al.* (1993) e dados de uma planta industrial da Braskem S.A.. EMSO é um simulador dinâmico orientado a equações que implementa uma linguagem de modelagem orientada a objetos (SOARES, 2007). Este também contém um ambiente gráfico onde pode ser feita a modelagem de processos dinâmicos ou estacionários. Algumas vantagens da utilização do EMSO na presente aplicação são a facilidade na composição dos compartimentos do modelo, a biblioteca de modelos disponível e a existência de ambientes de otimização e estimação de parâmetros.

2. Materiais e Métodos

O modelo de mistura

Um dos principais desafios na modelagem de reatores autoclave é a obtenção de um modelo de mistura que represente os efeitos do agitador e das injeções laterais. Neste trabalho foi aplicado um modelo matemático para reatores autoclave apresentado por CHAN *et al.* (1993), que consiste em um modelo de compartimentos de tanque agitado. Este modelo considera a natureza imperfeita e recirculante do comportamento da mistura. A principal causa de mistura imperfeita no reator é a tendência do iniciador a se decompor próximo aos pontos de alimentação, não promovendo tanta polimerização quanto se estivesse uniformemente distribuído ao longo do reator (CHAN *et al.*, 1993), enquanto a mistura recirculante se deve às características construtivas do agitador. Deste modo, o reator é dividido em seções, cujas fronteiras são definidas por dois pontos de alimentação consecutivos. Cada seção é dividida em dois segmentos: um CSTR principal, considerando a mistura perfeita próxima aos pontos de alimentação, e um PFR, considerando a mistura imperfeita. O segmento PFR é também aproximado por uma série de pequenos segmentos CSTR. Para considerar a recirculação, uma corrente de reciclo é inserida de um segmento CSTR principal (o primeiro da seção) para o CSTR principal da seção anterior. A Figura 2 mostra uma representação esquemática de uma seção no modelo.

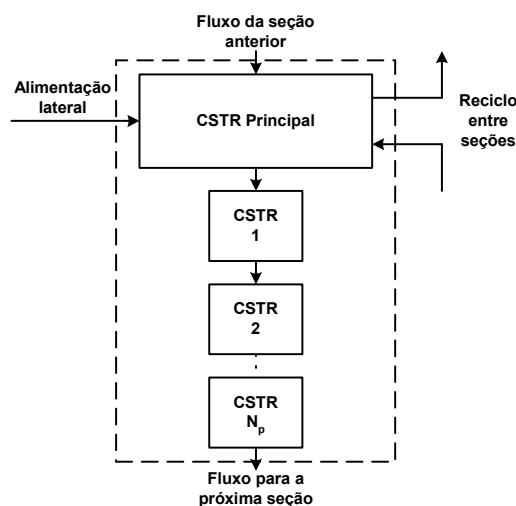


Figura 2. Representação esquemática de uma “seção”.

Com relação ao modelo de mistura, três parâmetros são usados para descrever cada seção no modelo proposto. O parâmetro de mistura perfeita, θ_j , consiste na fração volumétrica do segmento CSTR principal. O número de pequenos segmentos CSTR, todos com volume idêntico, é o parâmetro N_p . A razão de reciclo, q_j , é o parâmetro que consiste na vazão volumétrica da corrente de reciclo dividida pela soma das vazões volumétricas de alimentação para todas as seções. A estimação destes parâmetros é feita para cada reator particular, baseada no perfil de temperatura de reação, vazões de iniciador e geometria do agitador (CHAN *et al.*, 1993).

O modelo cinético

Uma vez que o escopo do presente trabalho não contempla o cálculo de propriedades do polímero formado, mas sim de variáveis globais de processo (conversão, consumo de iniciador e perfil de temperatura), apenas as reações de iniciação, propagação, transferência para monômero, transferência para modificador, terminação por combinação e terminação por desproporcionamento são consideradas (Tabela 1). As equações de taxa de reação correspondentes estão apresentadas na Tabela 2 (CALIANI, 2005).

Tabela 2. As equações de taxa de reação.

Iniciação	$r_i = 2.f.k_d.[I]$
Propagação	$r_p = k_p.[M].Y_0$
Transferência para monômero	$r_{tm} = k_{tm}.[M].Y_0$
Transferência para modificador	$r_{cta} = k_{cta}.[CTA].Y_0$
Terminação por combinação	$r_{tc} = k_{tc}.Y_0^2$
Terminação por desproporcionamento	$r_{td} = k_{td}.Y_0^2$

A variável Y_0 que aparece nas equações de taxa de reação, exceto de iniciação, é o momento de ordem zero do polímero vivo, dado por:

$$Y_0 = \left(\frac{2.f.k_d.[I]}{k_{tc} + k_{td}} \right)^{0,5} \quad (1)$$

Balances de massa e energia

Considerando o modelo de mistura, o modelo matemático pode ser construído através das equações de balanço de massa e energia para um único segmento (CHAN *et al.*, 1993).

De acordo com o esquema cinético da Tabela 2, os balances de massa para monômero, iniciador, polímero e modificador e o balanço de energia para cada segmento são dados conforme a seguir:

Balanço de massa de monômero

$$V_{i,j} \frac{d[M]_{i,j}}{dt} = [M]_{prev} \cdot F_{out_{prev}} + [M]_{in} \cdot F_{M_{in}} + [M]_{i+1,1} \cdot Q_{i+1,1} - [M]_{i,j} \cdot F_{out_{i,j}} - [M]_{i,1} \cdot Q_{i,1} - V_{i,j} \cdot k_p \cdot [M]_{i,j} \cdot Y_{0,i,j} - V_{i,j} \cdot k_{tm} \cdot [M]_{i,j} \cdot Y_{0,i,j} \quad (2)$$

Balanço de massa de iniciador

$$V_{i,j} \frac{d[I]_{i,j}}{dt} = [I]_{prev} \cdot F_{out_{prev}} + [I]_{in} \cdot F_{I_{in}} + [I]_{i+1,1} \cdot Q_{i+1,1} - [I]_{i,j} \cdot F_{out_{i,j}} - [I]_{i,1} \cdot Q_{i,1} - V_{i,j} \cdot k_d \cdot [I]_{i,j} \quad (3)$$

Balanço de massa de polímero

$$V_{i,j} \frac{d[P]_{i,j}}{dt} = [P]_{prev} \cdot F_{out_{prev}} + [P]_{i+1,1} \cdot Q_{i+1,1} - [P]_{i,j} \cdot F_{out_{i,j}} - [P]_{i,1} \cdot Q_{i,1} + V_{i,j} \cdot k_p \cdot [M]_{i,j} \cdot Y_{0,i,j} \quad (4)$$

Balanço de massa de modificador

$$V_{i,j} \frac{d[CTA]_{i,j}}{dt} = [CTA]_{prev} \cdot F_{out_{prev}} + [CTA]_{in} \cdot F_{CTA_{in}} + [CTA]_{i+1,1} \cdot Q_{i+1,1} - [CTA]_{i,j} \cdot F_{out_{i,j}} - [CTA]_{i,1} \cdot Q_{i,1} - V_{i,j} \cdot k_{cta} \cdot [CTA]_{i,j} \cdot Y_{0,i,j} \quad (5)$$

Balanço de energia

$$\rho_{i,j} \cdot c_{p_{i,j}} \cdot V_{i,j} \frac{dT_{i,j}}{dt} = \rho_{prev} \cdot c_{p_{prev}} \cdot F_{out_{prev}} \cdot (T_{prev} - T_{ref}) + \rho_{M_{in}} \cdot c_{p_{M_{in}}} \cdot F_{M_{in}} \cdot (T_{M_{in}} - T_{ref}) + \rho_{I_{in}} \cdot c_{p_{I_{in}}} \cdot F_{I_{in}} \cdot (T_{I_{in}} - T_{ref}) + \rho_{CTA_{in}} \cdot c_{p_{CTA_{in}}} \cdot F_{CTA_{in}} \cdot (T_{CTA_{in}} - T_{ref}) + \rho_{i+1,1} \cdot c_{p_{i+1,1}} \cdot Q_{i+1,1} \cdot (T_{i+1,1} - T_{ref}) - \rho_{i,j} \cdot c_{p_{i,j}} \cdot F_{out_{i,j}} \cdot (T_{out_{i,j}} - T_{ref}) - \rho_{i,1} \cdot c_{p_{i,1}} \cdot Q_{i,1} \cdot (T_{i,1} - T_{ref}) - \Delta H_{reaction} \cdot V_{i,j} \cdot k_p \cdot [M]_{i,j} \cdot Y_{0,i,j} \cdot MW_M \quad (6)$$

Para os segmentos CSTR pequenos não há nenhuma alimentação lateral e nenhum reciclo (CHAN *et al.*, 1993).

Controladores de temperatura

Para reatores autoclave, são encontradas, em geral, três soluções de estado estacionário para os balances de massa e energia, sendo duas delas estáveis e uma instável. Uma das soluções estáveis corresponde a uma conversão extremamente baixa. A outra é próxima da conversão completa, levando a uma geração de calor excessiva. Conseqüentemente, uma vez que a solução intermediária de conversão é instável, é necessário um controlador de temperatura para manter o ponto de operação no estado estacionário desejado (CHAN *et al.*, 1993). Baseado nisto, foram feitas simulações dinâmicas usando controladores do tipo proporcional-integral-derivativo contínuo de acordo com (CHAN *et al.*, 1993):

$$F_I = F_{Iss} + K_p (T_{set} - T) + \frac{K_p}{\tau_I} \int_0^t (T_{set} - T) dt + K_p \tau_D \frac{d(T_{set} - T)}{dt} \quad (7)$$

Apenas um segmento CSTR principal pode ter sua temperatura controlada, mas a alimentação de iniciador correspondente não é necessariamente no mesmo. E também, algumas seções não têm alimentação de iniciador, apenas monômero. Deste modo, o número de controladores de temperatura pode ser diferente do número de seções.

Solução para o sistema de equações

O número de equações diferenciais resultante depende do número de segmentos escolhido, e o sistema completo deve ser resolvido simultaneamente.

Um programa computacional foi escrito em EMSO para representar o modelo.

3. Resultados e Discussões

Reator de uma seção

Foram realizadas algumas simulações para um reator de uma única seção com as mesmas condições de operação utilizadas por CHAN *et al.* (1993) (Tabela 3), a fim de comparar os resultados e fazer uma análise de sensibilidade de dois dos três parâmetros do modelo de mistura, θ_j e N_p . O parâmetro q_j , que é a razão de reciclo, só existe quando há mais de uma seção no reator.

Tabela 3. Condições de operação das simulações – 1 seção.

Temperatura de reação (°C)	258
Pressão de reação (kgf/cm ²)	1.440
Tempo de residência (s)	37,6
Temperatura de alimentação de monômero (°C)	40

O iniciador utilizado foi o di-terc-butil peróxido e sua constante de decomposição foi dada por:

$$k_d = 8,843 \times 10^{12} \exp\left(-\frac{15.715,0}{T} - \frac{0,15811p}{T}\right) \quad (8)$$

onde k_d é em s⁻¹, T em Kelvin e p em kgf/cm² (CHAN *et al.*, 1993).

Os parâmetros cinéticos utilizados para as simulações encontram-se na Tabela 4 (CHAN *et al.*, 1993).

Tabela 4. Parâmetros cinéticos utilizados nas simulações.

	Fator de Frequência (cm ³ /mol.s)	Energia de Ativação (cal/mol)
Propagação	1,0 x 10 ⁹	-5.245,0
Terminação por combinação	3,0 x 10 ¹¹	-3.950,0
Terminação por desproporcionamento	3,0 x 10 ¹¹	-3.950,0

CHAN *et al.* (1993) realizou as simulações através do FORTRAN, enquanto no presente trabalho foi utilizado o EMSO.

A Figura 3 apresenta os perfis de temperatura ao longo da seção quando diferentes números de segmentos são utilizados, com $\theta_j = 0,9$. Conforme o número de segmentos aumenta, de dois a sete, a elevação de temperatura é mais suave e o valor da temperatura no

último segmento da seção diminui.

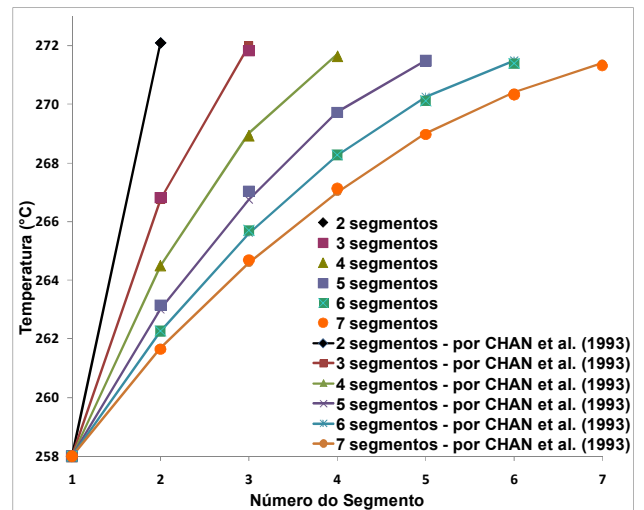


Figura 3. Efeito do número de segmentos nas temperaturas de reação em uma única seção, com $\theta_j = 0,9$.

A Figura 4 apresenta o consumo de iniciador, que consiste na massa de iniciador requerida para produzir uma determinada quantidade de polímero, quando diferentes números de segmentos são utilizados, com $\theta_j = 0,7$, $\theta_j = 0,9$ e $\theta_j = 1,0$ (único CSTR). Pode ser visto que a proximidade com a mistura perfeita, o que significa valores mais altos de θ_j , leva a um menor consumo de iniciador para uma mesma produção de polímero. E também, para valores mais baixos de θ_j , o consumo de iniciador tende a estar mais suscetível a aumentar conforme o número de segmentos aumenta.

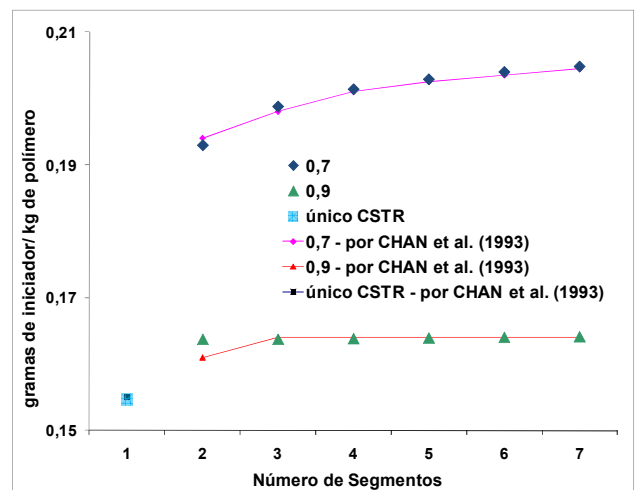


Figura 4. Efeito do número de segmentos no consumo de iniciador em uma única seção, com $\theta_j = 0,7$, $\theta_j = 0,9$ e $\theta_j = 1,0$.

Os resultados obtidos neste trabalho para o reator de uma seção são bastante similares aos de CHAN *et al.* (1993), conforme pode ser visto na Figura 3 e na Figura 4, e algumas diferenças podem ter ocorrido devido à falta de informações sobre os dados de entrada utilizados nas simulações de CHAN *et al.* (1993).

A Tabela 5 apresenta a conversão aproximada e a vazão de iniciador para $\theta_j = 0,9$ obtidas por CHAN *et al.* (1993) e pelo presente trabalho.

Tabela 5. Resultados de conversão e vazão de iniciador.

	CHAN <i>et al.</i> (1993)	Este trabalho
θ_j	0,9	0,9
Conversão aproximada (%)	21	21
Vazão de iniciador aproximada (g/s)	0,5	0,5

Reator de duas seções

Foram realizadas algumas simulações para um reator de duas seções com as mesmas condições de operação utilizadas por CHAN *et al.* (1993) (Tabela 6), a fim de comparar os resultados e fazer uma análise de sensibilidade dos três parâmetros do modelo de mistura, θ_j , N_p e q_j .

Tabela 6. Condições de operação das simulações – 2 seções.

Temperatura de reação da 1ª seção (°C)	258
Temperatura de reação da 2ª seção (°C)	285
Pressão de reação (kgf/cm ²)	1.440
Tempo de residência (s)	37,6
Temperatura de alimentação de monômero (°C)	40
Volume de reator correspondente à 1ª seção (%)	45
Alimentação de monômero para a 1ª seção (%)	85

O iniciador utilizado foi o di-terc-butil peróxido, assim como no caso de uma única seção, e sua constante de decomposição foi calculada também pela equação (8).

Os parâmetros cinéticos utilizados para as simulações encontram-se na Tabela 4.

Da mesma forma que o caso anterior, CHAN *et al.* (1993) realizou as simulações através de código em FORTRAN, enquanto no presente trabalho foi utilizado o simulador EMSO.

A Figura 5 apresenta os perfis de temperatura ao longo da 1ª seção para $\theta_j = 0,7$ e $\theta_j = 0,9$, com N_p constante e igual a 6, quando diferentes razões de reciclo são utilizadas, mantendo-se a temperatura da 2ª seção constante em 285°C. Conforme a razão de reciclo aumenta, para um mesmo θ_j , o perfil de temperatura da 1ª seção vai se tornando mais suave, ou seja, a diferença de temperatura entre o 1º e o último segmento da seção diminui. Deste modo, quanto maior o q_j , mais próxima de um reator CSTR estará a seção. O aumento do parâmetro θ_j , para uma mesma razão de reciclo, tem efeito similar, ou seja, aproxima o comportamento da seção ao de um CSTR.

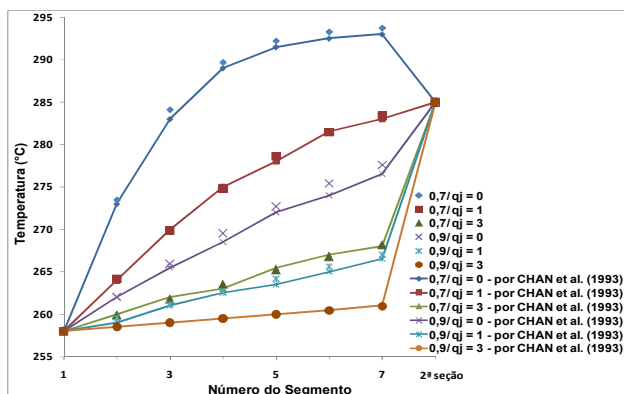


Figura 5. Efeito dos parâmetros θ_j e q_j nas temperaturas de reação da 1ª seção, mantendo-se $N_p = 6$ e 285°C na 2ª seção.

A Figura 6 apresenta o consumo de iniciador, que consiste na massa de iniciador requerida para produzir uma determinada quantidade de polímero, quando diferentes razões de reciclo são utilizadas, combinando-se $\theta_j = 0,7$ e $\theta_j = 0,9$ com $N_p = 1$ e $N_p = 6$. Assim como observado no caso de uma única seção, uma mistura perfeita, através de valores mais altos de θ_j e neste caso também de q_j , leva a um menor consumo de iniciador para uma mesma produção de polímero. Também, pode ser visto que o parâmetro N_p tem um efeito muito menor no consumo de iniciador do que θ_j e q_j , e o parâmetro q_j se sobressai em relação aos demais para valores da ordem de 4 e 5.

Também para o reator de duas seções os resultados obtidos neste trabalho são bastante similares aos de CHAN *et al.* (1993), conforme pode ser visto na Figura 5 e na Figura 6, podendo-se atribuir as pequenas diferenças observadas à falta de informações sobre os dados de entrada utilizados nas simulações de CHAN *et al.* (1993).

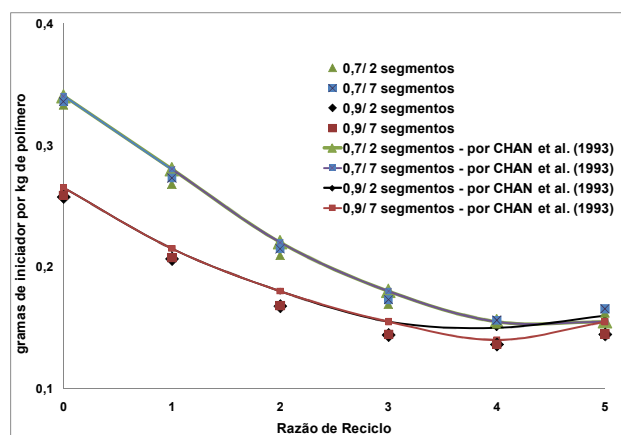


Figura 6. Efeito dos parâmetros θ_j , N_p e q_j no consumo de iniciador para um reator de duas seções.

Reator industrial de seis seções

Foram feitas simulações de um reator industrial da Braskem S.A., cuja configuração das alimentações laterais resulta em um reator de seis seções, ajustando-se os três parâmetros do modelo de mistura para cada seção, nas condições de operação de um determinado tipo de resina, a fim de aferir a aplicabilidade do modelo proposto ao reator industrial em questão. Neste caso, foi inserido um modificador e não mais foi utilizado o di-terc-butil peróxido como iniciador. Por questões de sigilo, as condições de operação utilizadas nestas simulações não serão apresentadas.

O reator possui nove indicações de temperatura, uniformemente distribuídas, ao longo do seu eixo vertical. Valores instantâneos das temperaturas do reator, durante a produção da resina A, foram comparados com os valores de temperatura de estado estacionário simulados, nas mesmas posições verticais, após o ajuste dos 17 parâmetros do modelo de mistura resultantes (6 θ_j , 6 N_p e 5 q_j) e dos parâmetros dos controladores PID (K_p , τ_I e τ_D). Os resultados, em valores normalizados, estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7. Comparação entre dados industriais e os resultados da simulação para as mesmas condições – valores normalizados.

	Real	Simulação	Erro (%)
Temperatura 1 (topo)	0,9112	0,9112	0,00
Temperatura 2	0,9227	0,9233	0,07
Temperatura 3	0,9214	0,9212	-0,02
Temperatura 4	0,9342	0,9351	0,09
Temperatura 5	0,9801	0,9791	-0,10
Temperatura 6	0,9898	0,9914	0,16
Temperatura 7	0,9949	0,9980	0,31
Temperatura 8	0,9963	0,9984	0,22
Temperatura 9 (fundo)	1,0000	0,9984	-0,16
Vazão total de iniciador	1,0000	0,8836	-11,64

Na planta industrial em questão, o reator analisado está em série com outro, sendo que a produtividade medida representa a soma de ambos os reatores, não sendo possível diferenciar a conversão de cada reator. Assim sendo, as predições do modelo para conversão e consumo de iniciador não puderam, nesta etapa do trabalho, ser comparados com dados de processo.

Analisando-se os dados da Tabela 7, é possível verificar que as temperaturas resultantes da simulação apresentam erros inferiores a $\pm 0,3\%$ em relação aos dados industriais, o que indica que o modelo possui boa representatividade do perfil de temperatura do reator industrial em questão. Já a vazão total de iniciador apresenta um erro de cerca de -12% , possivelmente causado por considerações feitas no modelo adotado, por erros de medição, uma vez que se tratam de vazões baixas e o tipo de medidor utilizado não ser o mais preciso para tal finalidade, e/ou por ausência de mais medições de temperatura na direção transversal para um mesmo ponto na vertical, dado que os peróxidos orgânicos tendem a se decompor perto do ponto de alimentação.

4. Conclusão

No presente trabalho, um modelo dinâmico baseado em cinética de literatura e simplificações foi implementado no simulador EMSO. As simulações dinâmicas do modelo realizadas permitiram avaliar o efeito dos três parâmetros do modelo de mistura, θ_j , N_p e q_j , em algumas das principais variáveis de operação, como temperatura e consumo de iniciador. Os resultados obtidos para reatores de uma e duas seções utilizando-se as mesmas condições de CHAN *et al.* (1993), no qual o modelo completo foi simulado com dados industriais resultando em pequenos erros, foram essencialmente os mesmos obtidos no trabalho em questão. Comparando-se os resultados do modelo com dados de um reator industrial de seis seções da Braskem S.A., obtiveram-se erros inferiores a $\pm 0,3\%$ no perfil de temperatura e um erro de cerca de -12% na vazão total de iniciador, indicando que o modelo possui uma representatividade satisfatória deste reator industrial.

O *software* EMSO está sendo utilizado pela primeira vez para esta aplicação em reatores autoclave de altas pressões para a produção de PEBD, e, para as simulações

realizadas neste trabalho, apresentou um desempenho satisfatório.

Este trabalho terá sua continuidade focada em representar os dois reatores em série da planta industrial da Braskem S.A. em questão, incluindo também os cálculos das principais propriedades do produto final. Uma contribuição futura deste trabalho será a análise crítica dos parâmetros do modelo de mistura fruto da comparação entre os diferentes reatores autoclave da Braskem S.A.

5. Notação

Letras latinas

c_p	= capacidade calorífica
CTA	= agente de transferência de cadeia/ modificador
$[CTA]$	= concentração molar de modificador
f	= eficiência do iniciador
F	= vazão volumétrica
$\Delta H_{reaction}$	= calor de reação
I	= iniciador
$[I]$	= concentração molar de iniciador
k_{cta}	= constante da taxa de reação de transferência para modificador
k_d	= constante da taxa de reação de decomposição do iniciador
k_p	= constante da taxa de reação de propagação
k_{tc}	= constante da taxa de reação de terminação por combinação
k_{td}	= constante da taxa de reação de terminação por desproporcionamento
k_{tm}	= constante da taxa de reação de transferência para monômero
K_p	= ganho proporcional
M	= monômero
$[M]$	= concentração molar de monômero
MW_M	= massa molar do monômero
N_p	= número de pequenos segmentos CSTR em série que compõem o segmento PFR
p	= pressão
P	= polímero
$[P]$	= concentração molar de polímero
q	= vazão volumétrica da corrente de reciclo dividida pela soma das vazões volumétricas de alimentação para todas as seções
Q	= vazão volumétrica de reciclo
r_{cta}	= taxa de reação de transferência para modificador
r_i	= taxa de reação de iniciação
r_p	= taxa de reação de propagação
r_{tc}	= taxa de reação de terminação por combinação
r_{td}	= taxa de reação de terminação por desproporcionamento
r_{tm}	= taxa de reação de transferência para monômero
R	= radical livre
t	= tempo
T	= temperatura
V	= volume
Y_0	= momento de ordem zero do polímero vivo

Letras gregas

ρ = massa específica
 τ_i = constante de tempo integral
 τ_D = constante de tempo derivativa
 θ = fração volumétrica do segmento CSTR principal no volume total da seção

Índices e sub-índices

i = referente ao número da seção
 in = referente a entrada
 I = referente a iniciador
 j = referente ao número do segmento
 M = referente a monômero
 out = referente a saída
 $prev$ = referente ao segmento anterior
 ref = referente a referência
 set = referente a set point
 ss = referente a estado estacionário (ou valor inicial)

Símbolos

• = elétron

6. Referências

CALIANI, E. *Modelagem e Simulação de um Reator Autoclave para a Produção de Polietileno de Baixa Densidade (PEBD)*. Dissertação de Mestrado, Unicamp, Campinas, SP, Brasil, 2005.

CHAN, W. M.; GLOOR, P. E.; HAMIELEC, A. E. A Kinetic Model for Olefin Polymerization in High Pressure Autoclave Reactors. *AIChE Journal*, v. 39, p. 111-126, 1993.

FERNANDES, F.A.N.; Lona, L.M.F. *Introdução à Modelagem de Sistemas de Polimerização*. 1ª ed., 2002.

GHIASS, M.; HUTCHINSON, R. A. Simulation of Free Radical High-Pressure Copolymerization in a Multizone Autoclave: Model Development and Application. *Polymer Reaction Engineering*, v. 11, n° 4, p. 989-1015, 2003.

KIPARISSIDES, C.; VERROS, G.; MACGREGOR, J. F. Mathematical Modeling, Optimization, and Quality Control of High-Pressure Ethylene Polymerization Reactors. *J.M.S. – Ver. Macromol. Chem. Phys.*, C33(4), p. 437-527, 1993.

NEUMANN, G. A. *Modelagem e Simulação de um Reator Tubular de Alta Pressão para Produção de PEBD*. Dissertação de Mestrado, UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil, 2001.

SOARES, R. P. *EMSO Manual*. 1ª ed., 2007.

WELLS, G. J.; RAY, W. H. Methodology for Modeling Detailed Imperfect Mixing Effects in Complex Reactors. *AIChE Journal*, v. 51, n° 5, p. 1508-1520, 2005.