

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

**Controle de Temperatura em Reatores de
Polimerização em Fase Gasosa**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Nina Paula Gonçalves Salau

Porto Alegre

2004

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

Controle de Temperatura em Reatores de Polimerização em Fase Gasosa

Nina Paula Gonçalves Salau

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

Orientador:

Prof. Dr. Argimiro Resende Secchi

Co-orientadores:

Prof. Dr. Jorge Otávio Trierweiler

Eng. Ms. Gustavo Alberto Neumann

Porto Alegre

2004

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 *Controle de Temperatura de Reatores de Polimerização em Fase Gasosa*, elaborada por Nina Paula Gonçalves Salau, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia.

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Luís Gustavo Soares Longhi

Prof. Dr. Nilo Sérgio Medeiros Cardozo

Prof. Dr. Romeu Reginatto

*"Quando o homem não sabe para que porto está rumando,
não importa para que lado está soprando o vento,
pois nenhum deles lhe será favorável".*

*Lucius Annaeus Seneca (4a.C. - 65d.C.)
Filósofo e dramaturgo romano*

Agradecimentos

Em especial, aos meus pais, Enio e Izolda, por todo o carinho e apoio e, principalmente, pela confiança e incentivo nas minhas escolhas, por mais que estas signifiquem a minha ausência em muitos momentos.

À Braskem S.A e ao Departamento de Engenharia Química da UFRGS por oferecerem o apoio financeiro e a infra-estrutura indispensáveis para realização de um trabalho de aplicação industrial.

Ao meu orientador Prof. Dr. Argimiro R. Secchi, pessoa por quem tenho imensa admiração e a quem devo os méritos deste trabalho.

Aos meus co-orientadores, Prof. Dr. Jorge Trierweiler e Eng. Ms. Gustavo A. Neumann, pela contribuição prestada durante a execução deste projeto.

Aos colegas da Braskem S.A e da UFRGS pela amizade e pela agradável convivência.

Sumário

Introdução.....	1
1.1 Estrutura da Dissertação	2
Descrição do Processo.....	5
2.1 O Processo de Polimerização em Fase Gás	5
2.2 O Processo UNIPOL	7
2.2.1 Reator de leito fluidizado	7
2.2.2 Gases de alimentação e catalisador	8
2.2.3 As principais seções do processo UNIPOL.....	10
2.3 Controle do Processo Unipol.....	11
2.3.1 Controle da operação do reator industrial	12
2.3.2 Controle da temperatura do reator industrial.....	13
2.3.3 Controle da qualidade no reator industrial	18
2.4 Produto	19
2.4.1 Principais Propriedades e Caracterização.....	20
2.4.2 Evolução da estrutura do polietileno e dos catalisadores	21
2.4.3 Tipos de polietileno	22
2.4.4 Tipos de catalisador.....	25
2.5 Bibliografia.....	28
Modelagem do Processo.....	31
3.1 Revisão Bibliográfica	31
3.2 Discussão sobre o tipo de modelo empregado	33
3.3 Modelagem do Reator	38
3.3.1 Modelagem da zona de reação	38
Cinética de Reação	39
Fases	40
Equações de fluidização	41
Reciclo de gás.....	41
3.3.2 Balanço de Massa no Reator	42
3.3.3 Balanço de Energia no Reator	43
3.3.4 Propriedades de Qualidade do Produto	47
3.4 Modelagem do Sistema de Troca Térmica.....	47

3.4.1 Trocador de calor.....	48
Modelo de troca térmica A.....	49
Modelos com estágios de troca térmica	50
Modelo de troca térmica B.....	51
Modelo de troca térmica C.....	51
Determinação das variáveis não medidas na planta a das conexões entre os equipamentos.....	52
3.4.2 Compressor.....	53
3.4.3 Conjunto bomba-válvula-torre de resfriamento	55
3.5 Implementação do modelo	58
3.6 Conclusões.....	62
3.7 Bibliografia.....	62
Ajuste, Validação e Aplicação do Modelo.....	65
4.1 Análise dos resultados para o modelo do sistema de troca térmica	65
4.1.1 Comparação entre os modelos térmicos: sem e com ajuste em parâmetros	66
4.1.2 Comparação entre os modelos com estágios de troca térmica	70
4.2 Análise dos resultados para o modelo completo do processo UNIPOL.....	73
4.2.1 Simulações do modelo para a linha 1	73
4.2.2 Simulações do modelo para a linha 2.....	83
4.3 Conclusões.....	86
4.4 Bibliografia.....	87
Análise dos Comportamentos Dinâmicos	89
5.1 Soluções de Equilíbrio e Estabilidade em Equações Diferenciais Ordinárias	90
5.1.1 Estabilidade	91
5.1.2 Linearização	91
5.2 Teoria de bifurcações	92
5.2.1 Pontos limite e pontos de bifurcação.....	93
5.2.2 Tipos de bifurcação	93
5.2.3 Ciclos Limite	96
5.2.4 Bifurcação Hopf	98
5.3 Análise da estabilidade.....	100
5.4 Análise dos pontos de bifurcação e dos ciclos limite.....	107
5.5 Conclusão	117
5.6 Bibliografia.....	118
Proposta e Avaliação de Estratégias de Controle de Temperatura.....	121
6.1 Projeto do controlador de temperatura	121
6.1.1 Caso 1: Controlador de temperatura para condições operacionais com diferentes aberturas de válvula.....	122
Testes com os Modelos Lineares.....	136
Testes com o Modelo Não-Linear	139
6.1.2 Caso 2: Controlador de temperatura para condições operacionais com o mesmo valor de abertura de válvula.....	141
Testes com o Modelo Não-Linear	145
6.1.3 Comparação entre os controladores projetados.....	146

6.2 Avaliação da necessidade de um controlador multivariável	149
6.3 Conclusão	155
6.4 Bibliografia.....	156
Conclusões e Sugestões.....	157
Apêndice A - Modelo Cinético.....	161
A.1 Equações cinéticas.....	161
A.2 Taxas de reação por componente	164
A.3 Distribuição de momentos.....	166
A.4 Bibliografia.....	169
Apêndice B - Equações de fluidização.....	171
B.1 Porosidade da fase emulsão	171
B.2 Reynolds em condições de fluidização mínima.....	171
B.3 Velocidade mínima de fluidização	172
B.4 Diâmetros de bolha.....	172
B.5 Velocidade de subida das bolhas	173
B.6 Fração de bolhas no leito	173
B.7 Velocidade do gás na emulsão.....	174
B.8 Bibliografia	174
Apêndice C - Projeto dos controladores da fase gasosa	175
C.1 Identificação	175
C.2 Projeto dos controladores	180
Testes com o Modelo Não-Linear	182
Apêndice D - Método de ajuste SIOM-MMA	187
D.1 Descrição do Método.....	187
D.2 Configuração de Controle.....	187
D.3 Problema de Otimização.....	188
D.4 Função Desempenho Alcançável	189
D.5 Bibliografia.....	190
Apêndice E - Notação	191

Índice de figuras

Figura 2.1: Esquema simplificado do processo UNIPOL® (Xie <i>et al.</i> , 1994).	8
Figura 2.2: Esquema simplificado da alimentadora de catalisador do reator UNIPOL®.	9
Figura 2.3: Sistema composto por duas unidades de polimerização em fase gasosa do processo UNIPOL®	14
Figura 2.4: Gráficos com dados industriais representando o problema do controle de temperatura: (a) temperatura do reator adimensionalizada, (b) pressão total do reator adimensionalizada, (c) abertura da válvula de água para resfriamento [%], (d) vazão de eteno (monômero) adimensionalizada, (e) temperatura da água da torre de resfriamento adimensionalizada e (f) produção do reator adimensionalizada.	16
Figura 2.5: Gráficos com dados industriais representando o problema do controle de temperatura: (a) vazão de catalisador adimensionalizada, (b) pressão parcial de eteno (monômero) adimensionalizada, (c) vazão do <i>vent</i> adimensionalizada, (d) vazão de nitrogênio (inerte) adimensionalizada, (e) fração molar de eteno adimensionalizada e (f) fração molar de nitrogênio adimensionalizada.	17
Figura 2.6: Evolução da estrutura do polietileno (Coutinho <i>et al.</i> , 2003).	22
Figura 2.7: Polimerização de eteno utilizando catalisador Ziegler-Natta (Peacock, 2000).	26
Figura 2.8: (a) processo de formação do catalisador (b) redução para uma valência mais baixa, estado ativado (c) possível forma como ocorre a reação de polimerização (Peacock, 2000).	27
Figura 2.9: (a) Estrutura genérica do metalloceno (b) metalloceno genérico com substituinte indenil (c) "ponte" do metalloceno (d) "geometria restrita do catalisador" (Peacock, 2000).	28
Figura 3.1: Esquema do modelo completo do reator (Gambetta, 2001).	35
Figura 3.2: Modelagem do Processo.	36
Figura 3.3: Sistema do reator de polimerização em fase gasosa de polietileno – UNIPOL®.	37
Figura 3.4: Trocador de calor inserido no circuito de recirculação do gás.	48
Figura 3.5: Esquema do modelo de refrigeração do gás do reciclo com <i>N</i> estágios (Dadebo <i>et al.</i> , 1997).	50
Figura 3.6: Circuito térmico do sistema UNIPOL® abordado neste trabalho.	53
Figura 3.7: Comparação entre os dados da planta e o modelo obtido para a relação entre a abertura da válvula e a vazão de água para a torre de resfriamento.	57
Figura 3.8: Esquema do modelo do reator com duas zonas de reação.	61
Figura 4.1: Comparação entre os três modelos utilizados para a linha 1 sem ajuste.	67
Figura 4.2: Comparação entre os três modelos utilizados para a linha 1 com ajuste.	68
Figura 4.3: Comparação entre os três modelos utilizados para a linha 2 sem ajuste.	69
Figura 4.4: Comparação entre os três modelos utilizados para a linha 2 com ajuste.	70
Figura 4.5: Comparação entre os modelos B e C, variando o número de estágios de troca térmica do modelo C para um (a), dois (b), quatro (c) e dez (d) estágios de troca térmica.	71

Figura 4.6: Variação da temperatura do gás e da água em fluxo contra-corrente ao longo do comprimento do trocador de calor para um (a), dois (b), quatro (c) e dez (d) estágios de troca térmica.	72
Figura 4.7: Produção adimensionalizada, comparando as respostas do modelo do processo com a resposta da planta industrial.....	74
Figura 4.8: (a) vazão de catalisador adimensionalizada e (b) temperatura da água da torre de resfriamento adimensionalizada.....	74
Figura 4.9: Atuação da malha de controle da temperatura do leito durante a simulação do modelo do processo.....	75
Figura 4.10: Temperatura do gás de reciclo adimensionalizada: (a) na entrada e (b) na saída do trocador de calor. Temperatura da água de resfriamento adimensionalizada: (c) na entrada e (d) na saída do trocador de calor.....	76
Figura 4.11: Atuação da malha de controle da pressão total do reator durante a simulação do modelo do processo.....	77
Figura 4.12: Atuação da malha de controle da pressão parcial de eteno durante a simulação do modelo do processo.....	78
Figura 4.13: Vazão da purga adimensionalizada.....	79
Figura 4.14: Atuação da malha de controle da razão molar entre o buteno (comonômero) e o eteno (monômero) durante a simulação do modelo do processo.....	80
Figura 4.15: Atuação da malha de controle da razão molar entre o hidrogênio e o eteno durante a simulação do modelo do processo.....	81
Figura 4.16: Frações molares adimensionalizadas dos principais gases do reator: (a) eteno, (b) buteno, (c) hidrogênio e (d) nitrogênio.....	82
Figura 4.17: Propriedades do polímero adimensionalizadas: (a) índice de fluidez e (b) densidade.....	83
Figura 4.18: Produção adimensionalizada, comparando as respostas do modelo do processo com a resposta da planta industrial.....	84
Figura 4.19: Propriedades do polímero adimensionalizadas: (a) índice de fluidez e (b) densidade.....	84
Figura 4.20: Atuação da malha de controle da temperatura do leito durante a simulação do modelo do processo.....	85
Figura 5.1: Diagrama de uma bifurcação <i>pitchfork</i> supercrítica.....	95
Figura 5.2: Diagrama de uma bifurcação <i>pitchfork</i> subcrítica.....	95
Figura 5.3: Diagrama de uma bifurcação nó-sela.....	96
Figura 5.4: Diagrama de uma bifurcação transcítica.....	96
Figura 5.5: Ciclo limite estável.....	97
Figura 5.6: Ciclo limite instável.....	97
Figura 5.7: Localização dos autovalores $\mu = \lambda \pm i\beta$ no plano complexo como uma função de λ . Um ponto de bifurcação Hopf ocorre quando os autovalores passam do lado esquerdo para o lado direito do plano complexo (Bequette, 1998).....	98
Figura 5.8: Geração de ciclos limites em $\lambda = 0$	99
Figura 5.9: Efeito da vazão de catalisador na estabilidade: — estado estacionário estável; --- estado estacionário instável; ■ ponto de bifurcação Hopf.....	101
Figura 5.10: Efeito da vazão de alquil-alumínio na estabilidade: — estado estacionário estável; --- estado estacionário instável; ■ ponto de bifurcação Hopf.....	102

Figura 5.11: Efeito da razão molar O_2/C_2 na estabilidade: — estado estacionário estável; --- estado estacionário instável; ■ ponto de bifurcação Hopf.	102
Figura 5.12: Efeito da vazão do gás de reciclo na estabilidade: — estado estacionário estável; --- estado estacionário instável; ■ ponto de bifurcação Hopf.	103
Figura 5.13: Efeito da temperatura da água de resfriamento na estabilidade: — estado estacionário estável; --- estado estacionário instável; ■ ponto de bifurcação Hopf.	104
Figura 5.14: Efeito da abertura da válvula de água de resfriamento na estabilidade: — estado estacionário estável; --- estado estacionário instável; ■ ponto de bifurcação Hopf.	104
Figura 5.15: Efeito da abertura da válvula de água de resfriamento na estabilidade: — estado estacionário estável; --- estado estacionário instável; ■ ponto de bifurcação Hopf.	105
Figura 5.16: Efeito da vazão de eteno na estabilidade: — estado estacionário estável; --- estado estacionário instável; ■ ponto de bifurcação Hopf.	106
Figura 5.17: Efeito da vazão de eteno na estabilidade: — estado estacionário estável; --- estado estacionário instável; ■ ponto de bifurcação Hopf.	106
Figura 5.18: Efeito da massa do leito do reator na estabilidade: — estado estacionário estável; --- estado estacionário instável; ■ ponto de bifurcação Hopf.	107
Figura 5.19: Ciclo limite obtido com a temperatura do reator em malha aberta.	108
Figura 5.20: Ciclo limite estável formado pela temperatura e a pela produção do reator.	109
Figura 5.21: Ciclo limite formado com o ponto inicial do parâmetro de bifurcação, no caso a temperatura da água da torre de resfriamento, partindo do lado externo do ciclo limite.	110
Figura 5.22: Ciclo limite formado com o ponto inicial do parâmetro de bifurcação, no caso a vazão de catalisador, partindo do lado interno do ciclo limite.	111
Figura 5.23: Efeito da vazão de catalisador na estabilidade: — estado estacionário estável; --- estado estacionário instável; ■ ponto de bifurcação Hopf; ● ciclo limite estável.	112
Figura 5.24: Efeito da vazão de alquil-alumínio na estabilidade: — estado estacionário estável; --- estado estacionário instável; ■ ponto de bifurcação Hopf; ● ciclo limite estável.	112
Figura 5.25: Efeito razão molar O_2/C_2 na estabilidade: — estado estacionário estável; --- estado estacionário instável; ■ ponto de bifurcação Hopf; ● ciclo limite estável.	113
Figura 5.26: Efeito da vazão do gás de reciclo na estabilidade: — estado estacionário estável; --- estado estacionário instável; ■ ponto de bifurcação Hopf; ● ciclo limite estável.	113
Figura 5.27: Efeito da temperatura da água de resfriamento na estabilidade: — estado estacionário estável; --- estado estacionário instável; ■ ponto de bifurcação Hopf; ● ciclo limite estável.	114
Figura 5.28: Efeito da abertura da válvula de água de resfriamento na estabilidade: — estado estacionário estável; --- estado estacionário instável; ■ ponto de bifurcação Hopf; ● ciclo limite estável.	115

Figura 5.29: Efeito do <i>setpoint</i> da pressão total do reator na estabilidade: — estado estacionário estável; --- estado estacionário instável; ■ ponto de bifurcação Hopf; ● ciclo limite estável.	116
Figura 5.30: Efeito da massa do leito do reator na estabilidade: — estado estacionário estável; --- estado estacionário instável; ■ ponto de bifurcação Hopf; ● ciclo limite estável.	116
Figura 6.1: Estratégia de controle da temperatura do reator atualmente empregado na planta industrial.	122
Figura 6.2: Resposta da temperatura do reator (a), da corrente gasosa que alimenta o reator (b) e da água de resfriamento (c) à uma perturbação tipo degrau na abertura da válvula operando com 29% de abertura.	124
Figura 6.3: Resposta da temperatura do reator (a), da corrente gasosa que alimenta o reator (b) e da água de resfriamento (c) à uma perturbação tipo degrau na abertura da válvula operando com 47% de abertura.	125
Figura 6.4: Resposta da temperatura do reator (a), da corrente gasosa que alimenta o reator (b) e da água de resfriamento (c) à uma perturbação tipo degrau na abertura da válvula operando com 64% de abertura.	126
Figura 6.5: Resposta da temperatura do reator (a), da corrente gasosa que alimenta o reator (b) e da água de resfriamento (c) à uma perturbação tipo degrau na abertura da válvula operando com 82% de abertura.	127
Figura 6.6: Resposta da temperatura do reator a uma perturbação no valor do <i>setpoint</i> da temperatura da corrente gasosa que alimenta o reator para uma condição de operação com 29%(a), 47% (b), 64% (c) e 82% (d) de abertura de válvula.	130
Figura 6.7: Resposta da temperatura do reator a uma perturbação no valor do <i>setpoint</i> da temperatura da água de resfriamento para uma condição de operação com 29%(a), 47% (b), 64% (c) e 82% (d) de abertura de válvula.	132
Figura 6.8: Resposta a um degrau unitário dos modelos: (a) G29, GCO29, GCA29 para abertura de válvula de 29%, (b) G47, GCO47, GCA47 para abertura de válvula de 47%, (c) G64, GCO64, GCA64 para abertura de válvula de 64% e (d) G82, GCO82, GCA82 para abertura de válvula de 82%.	134
Figura 6.9: Resposta dos modelos G29 (a) G47 (b), G64 (c) e G82 (d.), frente a uma mudança de <i>setpoint</i> unitária dada em 25 minutos, para os controladores C, C29, C47, C64 e C82.....	137
Figura 6.10: Resposta da temperatura do reator e da abertura da válvula adimensionalizadas para uma mudança no <i>setpoint</i> da temperatura do reator de +2% (a) e de -2% (b) do seu valor original, realizada em $t = 1$ h, utilizando o modelo não-linear, com as respectivas respostas das vazões da corrente gasosas adimensionalizadas (c) e (d) para manter o controle perfeito da fase gasosa.	140
Figura 6.11: Resposta da temperatura do reator para o produto 1 (a), produto 2 (b), produto 3 (c) e produto 4 (d) à uma perturbação tipo degrau na abertura da válvula operando com 70% de abertura.	142
Figura 6.12: Resposta dos modelos GP1 (a) GP2 (b), GP3 (c) e GP4 (d.), frente a uma mudança de <i>setpoint</i> unitária dada em 25 minutos, para o controlador CP.	144
Figura 6.13: Resposta da temperatura do reator e da abertura da válvula adimensionalizadas para uma mudança no <i>setpoint</i> da temperatura do reator	

de +2% (a) e de -2% (b) do seu valor original, realizada em $t = 1$ h, utilizando o modelo não-linear, com as respectivas respostas das vazões da corrente gasosa adimensionalizadas (c) e (d) para manter o controle perfeito da fase gasosa.	146
Figura 6.14: Resposta dos modelos G29 (a) G47 (b), G64 (c) e G82 (d), frente a uma mudança de <i>setpoint</i> unitária dada em 25 minutos, para os controladores CP e C.	147
Figura 6.15: Resposta dos modelos GP1 (a) GP2 (b), GP3 (c) e GP4 (d.), frente a uma mudança de <i>setpoint</i> unitária dada em 25 minutos, para os controladores CP e C.	148
Figura 6.16: Resposta da temperatura do reator e da abertura da válvula adimensionalizadas para uma mudança no <i>setpoint</i> da temperatura do reator de +2% (a) e de -2% (b) do seu valor original, realizada em $t = 1$ h, utilizando o modelo não-linear, para os controladores C e CP.	149
Os resultados obtidos com os testes dos modelos não-lineares confirmam os resultados obtidos com os testes dos modelos lineares. Além disso, pode ser visto na Tabela 6.18, que na comparação dos critérios de erro (IAE e ITAE), o controlador CP apresenta valores menores.	149
Figura 6.17: Resposta da temperatura do reator adimensionalizada e abertura de válvula para uma mudança de <i>setpoint</i> da temperatura do reator de -6,2% (a) e de -7,6% (b) do seu valor original, realizada em $t = 20$ h, utilizando o modelo não-linear.	150
Figura 6.18: Resposta do controlador da temperatura do reator adimensionalizada (a) e (b), frente a uma mudança de +26,2% (c) e de +26,6% (d) na temperatura da água da torre de resfriamento, respectivamente, realizada em $t = 1$ h, utilizando o modelo não-linear.	151
Figura 6.19: Resposta do controlador da temperatura do reator adimensionalizada (a), frente a uma mudança de +26,6% na temperatura da água da torre de resfriamento (b) e a uma mudança de -0,3% na vazão de catalisador (c), realizada em $t = 1$ h, utilizando o modelo não-linear.	152
Figura 6.20: Resposta do controlador da temperatura do reator adimensionalizada (a), frente a uma mudança de +26,6% na temperatura da água da torre de resfriamento (b) e a uma mudança de +1066% na vazão do inerte orgânico saturado (c), realizada em $t = 1$ h, utilizando o modelo não-linear.	153
Figura 6.21: Resposta do controlador da temperatura do reator adimensionalizada (a), frente a uma mudança de +26,6% na temperatura da água da torre de resfriamento (b) e a uma mudança de -0,9% no <i>setpoint</i> da pressão parcial de eteno, cuja variável manipulada é a vazão de nitrogênio (c), realizada em $t = 1$ h, utilizando o modelo não-linear.	154
Figura C.1: Perturbações com a malha de temperatura do leito aberta: (a) variação na pressão total do reator frente a uma variação na vazão de eteno; (b) variação na pressão parcial do eteno frente a uma variação na vazão de nitrogênio; (c) Variação na razão molar entre o buteno e o eteno frente a uma variação na vazão de buteno; (d) variação na razão molar entre o hidrogênio e o eteno frente a uma variação na vazão de hidrogênio.	176
Figura C.2: Perturbação na vazão de nitrogênio com a malha de temperatura do leito aberta (1ª coluna) e fechada (2ª coluna): variação na pressão total do reator	

(a) e (f), variação na pressão parcial do eteno (c) e (h), variação na fração molar de eteno (e) e (j), variação na temperatura do reator (d), variação abertura da válvula (i) e variação na vazão de nitrogênio (e) e (j).....	177
Figura C.3: Perturbações com a malha de temperatura do leito fechada: (a) variação na pressão total do reator frente a uma variação na vazão de eteno; (b) variação na pressão parcial do eteno frente a uma variação na vazão de nitrogênio; (c) variação na razão molar entre o buteno e o eteno frente a uma variação na vazão de buteno; (d) variação na razão molar entre o hidrogênio e o eteno frente a uma variação na vazão de hidrogênio.....	179
Figura C.4: Resposta dos modelos G1(a), G2(b), G3(c) e G4(d), frente a uma mudança de <i>setpoint</i> unitária dada em 25 minutos com seus respectivos controladores.	181
Figura C.5: Resposta da pressão total do reator e da vazão de eteno normalizadas para uma mudança no <i>setpoint</i> da pressão total de +2,2% (a) e de -2,2% (b) do seu valor original, realizada em $t = 1$ h utilizando o modelo não-linear, com a respectiva resposta da temperatura do reator e da abertura da válvula de água para resfriamento normalizadas (c) e (d).	182
Figura C.6: Resposta da razão molar C_4 / C_2 e da vazão de buteno normalizadas para uma mudança no <i>setpoint</i> da razão molar C_4 / C_2 em +10% (a) e -10% (b) do seu valor original, realizada em $t = 1$ h utilizando o modelo não-linear e a respectiva resposta da temperatura do reator e da abertura da válvula de água para resfriamento normalizadas (c) e (d).	183
Figura C.7: Resposta da razão molar H_2 / C_2 e da vazão de hidrogênio normalizadas para uma mudança no <i>setpoint</i> da razão molar H_2 / C_2 em +10% (a) e -10% (b) do seu valor original, realizada em $t = 1$ h utilizando o modelo não-linear, com a respectiva resposta da temperatura do reator e da abertura da válvula de água para resfriamento normalizadas (c) e (d).	184
Figura C.8: Resposta da pressão parcial de eteno e da vazão de nitrogênio normalizadas para uma mudança no <i>setpoint</i> da pressão parcial de eteno de +0,6% (a) e de -0,6%(b) do seu valor original, realizada em $t = 1$ h utilizando o modelo não-linear, com a respectiva resposta da temperatura do reator e da abertura da válvula de água para resfriamento normalizadas (c) e (d) e com a respectiva resposta da pressão total do reator e da vazão de nitrogênio normalizadas (e) e (f).	185
Figura D.1: Configuração de controlador com dois graus de liberdade.	187

Índice de tabelas

Tabela 2.1: Controle da Operação.....	12
Tabela 2.2: Controle da qualidade do produto final gerado com catalisadores de óxidos de cromo.	19
Tabela 2.3: Exemplos de correlações quantitativas entre as propriedades físicas	21
Tabela 2.4: Comparação entre as propriedades dos polietilenos (Coutinho <i>et al.</i> , 2003).....	24
Tabela 2.5: Propriedades do Polietileno de ultra baixa densidade (PEUBD) – resinas ATTANE®	25
Tabela 3.1: Modelos que predizem e que utilizam as variáveis de processo necessárias para a representação do processo UNIPOL®.....	38
Tabela 3.2: Balanços de massa e energia do modelo reduzido, com o respectivo número de equações no modelo, dependendo do número de sítios (ns) e do número de monômeros (nm) utilizados.....	39
Tabela 3.3: Reações implementadas no modelo cinético e os componentes envolvidos.	40
Tabela 3.4: Constantes usadas na Equação 3.22 para calcular o calor específico isobárico do gás ideal para cada um dos componentes da corrente gasosa de alimentação do reator.	45
Tabela 3.5: Estrutura dos modelos que compõem o sistema térmico.	58
Tabela 4.1: Ajustes feitos nos modelos para os dados industriais da linha 1.....	67
Tabela 4.2: Ajustes feitos nos modelos para os dados industriais da linha 2.....	69
Tabela 6.1: Funções de transferência e modelos discretos usados na identificação da resposta da temperatura do reator, da corrente gasosa e da água de resfriamento, frente a uma perturbação nos diferentes pontos de abertura de válvula.	128
Tabela 6.2: Modelos das entradas e saídas de cada uma das funções utilizados no projeto dos controladores (GCO- Cascata Original, GCA - Cascata Alternativa, GC- Direto).....	129
Tabela 6.3: Parâmetros (K_C e T_I) do controlador projetado para a malha interna do controlador cascata original.....	130
Tabela 6.4: Funções de transferência e modelos discretos usados na identificação da resposta da temperatura do reator, frente a uma perturbação no <i>setpoint</i> da temperatura da corrente gasosa.	131
Tabela 6.5: Modelos das entradas e saídas de cada uma das funções utilizados no projeto do controlador para a malha externa da cascata original.	131
Tabela 6.6: Parâmetros (K_C e T_I) do controlador projetado para a malha interna do controlador cascata alternativo.	132
Tabela 6.7: Funções de transferência e modelos discretos usados na identificação da resposta da temperatura do reator, frente a uma perturbação no <i>setpoint</i> da temperatura da água de resfriamento.....	133
Tabela 6.8: Modelos das entradas e saídas de cada uma das funções utilizados no projeto do controlador para a malha externa da cascata alternativa.....	133
Tabela 6.9: Parâmetros (K_C , T_I e T_D) dos controladores projetados, C, C29, C47, C64 e C82.	136

Tabela 6.10: Critérios de robustez e desempenho dos controladores C, C29, C47, C64 e C82, projetados para os testes com os modelos lineares.	138
Tabela 6.11: Controladores da fase gasosa necessários para garantir uma simulação estável ao modelo	139
Tabela 6.12: Critérios de desempenho do controlador C projetado com a abordagem multi-modelos, para os testes com o modelo não-linear.	141
Tabela 6.13: Funções de transferência e modelos discretos usados na identificação da resposta de diferentes temperaturas do reator, frente a uma perturbação na abertura de válvula, partindo de 70%.	142
Tabela 6.14: Modelos das entradas e saídas de cada uma das funções utilizados no projeto do controlador robusto.	143
Tabela 6.15: Parâmetros (K_C , T_I e T_D) do controlador projetado CP.....	143
Tabela 6.16: Critérios de robustez e desempenho do controlador CP projetado para os testes com os modelos lineares.	145
Tabela 6.17: Critérios de desempenho do controlador CP projetado com a abordagem multi-modelos, para os testes com o modelo não-linear.	146
Tabela 6.18: Comparação dos critérios de desempenho do controlador C e CP projetados com a abordagem multi-modelos, para os testes com o modelo não-linear.	149
Tabela A.1: Reações de ativação de sítios.	162
Tabela A.2: Reações de iniciação de cadeia.	162
Tabela A.3: Reação de propagação de cadeia.	162
Tabela A.4: Reações de transferência de cadeia.	162
Tabela A.5: Reações de desativação de sítios.	163
Tabela A.6: Reações de transformação de sítios.....	163
Tabela A.7: Reações com alquil-alumínio.	164
Tabela C.1: Funções de transferência e modelos discretos usados na identificação da fase gasosa.	179
Tabela C.2: Modelos utilizados no projeto dos controladores da fase gasosa.	180
Tabela C.3: Parâmetros (K_C , T_I e T_D) dos controladores da fase gasosa projetados para o modelo do sistema.	180
Tabela C.4: Critérios de robustez e desempenho dos controladores da fase gasosa projetados para os testes com os modelos lineares.....	181
Tabela C.5: Critérios de robustez e desempenho dos controladores projetados para os testes com os modelos lineares.	186

Abstract

In gas-phase ethylene polymerization reactors, tight temperature control is of utmost importance to ensure that the temperature in the reaction zone is kept above the dew point of reactants, yet below the melt point of the polymer. Another important point is that if the temperature was under open-loop conditions, these reactors are prone to instability and limit cycles, however can be easily stabilized with an appropriate temperature controller. In this work, a detailed study of the dynamic behavior of an industrial fluidized-bed polymerization reactor is carried out, with the location of bifurcation points and system stabilization by controllers designed via optimization in the frequency domain. The complete model of the system was implemented in MATLAB® software to adjust its parameters with industrial plant data, to make dynamics simulations and to analyze the control structures. Comparisons between simulations and industrial plant data show the satisfactory predictions of the proposed model to reproduce the plant behavior and the polymer properties. The additions of the gas recycle system and heat exchange system to the reactor model make possible the study of the dynamic behavior and location of bifurcation points, which could not be reproduced just by the reactor model. The developed model was implemented in AUTO®, a software for continuation and bifurcation problems in ordinary differential equations.

Resumo

Nos reatores de polimerização em fase gasosa, o controle de temperatura em uma estreita faixa de temperatura é importantíssimo para assegurar que a temperatura na zona de reação seja mantida acima do ponto de orvalho dos reagentes, assim como abaixo do ponto de fusão do polímero. Outro ponto importante é que se a temperatura estiver em malha aberta, estes reatores estão propensos à instabilidade e ao surgimento de ciclos limites, entretanto podem ser facilmente estabilizados com um controlador de temperatura apropriado. Neste trabalho é realizado um estudo detalhado do comportamento dinâmico de um reator industrial de polimerização em leito fluidizado, com a localização de pontos de bifurcação e estabilização do sistema com controlador PID projetado via otimização no domínio da frequência. O modelo completo do sistema foi implementado no software MATLAB® para ajustar seus parâmetros com os dados da planta industrial, realizar simulações dinâmicas e analisar as estruturas de controle. Comparações entre as simulações e os dados da planta industrial mostram que as previsões do modelo proposto são satisfatórias para reproduzir o comportamento da planta industrial e as propriedades do polímero. A adição de um sistema de recirculação de gás e de um sistema de troca térmica ao modelo do reator torna possível o estudo dos comportamentos dinâmicos e a localização dos pontos de bifurcação, os quais não poderiam ser reproduzidos somente com o modelo do reator. O modelo desenvolvido foi implementado no AUTO®, um software para problemas de continuação e bifurcação em equações diferenciais ordinárias.

Capítulo 1

Introdução

O presente trabalho tem como objetivo a análise do comportamento dinâmico de um reator de polimerização em leito fluidizado do processo UNIPOL® e o projeto de um controlador de temperatura para este reator.

Nos reatores de polimerização em fase gasosa, o controle de temperatura em uma estreita faixa é importantíssimo para assegurar que a temperatura na zona de reação seja mantida acima do ponto de orvalho dos reagentes, assim como abaixo do ponto de fusão do polímero para prevenir a aglomeração das partículas do produto no reator, causando possíveis paradas da planta industrial, e conseqüentes perdas na produção. Além disto, variações de temperaturas devem ser evitadas porque elas podem resultar em uma baixa produtividade do catalisador e em significativas mudanças nas propriedades do produto.

Na análise do comportamento dinâmico foram utilizados modelos fenomenológicos que descrevem o sistema dos reatores UNIPOL® estudado neste trabalho. Este sistema é formado por duas unidades similares de polimerização, compostas cada uma por um reator de polimerização em leito fluidizado, para produção de polietileno de alta densidade (PEAD).

No modelo cinético utilizado neste trabalho, algumas variáveis de processo são alimentadas diretamente como entradas obtidas de dados de planta. Estas variáveis são as concentrações dos insumos do reator (monômeros, hidrogênio e nitrogênio), a temperatura do leito e a temperatura do gás de reciclo na entrada desse reator. Embora sejam variáveis controladas no processo, precisam ser determinadas através de balanços de massa e energia no reator para que a dinâmica do processo seja bem representada. O sistema térmico é composto por um trocador de calor, uma torre de água de resfriamento, um compressor, uma bomba e uma válvula de controle, os quais foram modelados para tornar o modelo deste sistema o mais próximo possível da sua realidade industrial.

O modelo desenvolvido foi implementado no software AUTO®, que resolve problemas de continuação e bifurcação em equações diferenciais ordinárias, para analisar multiplicidade de soluções e estabilidade desse sistema.

A proposta e a avaliação de estratégias de controle para a temperatura do reator foram realizadas com o uso do modelo completo do sistema devido às boas previsões deste modelo para a produção, temperatura do leito e propriedades da resina. O controlador tem como propósito, a melhoria da operabilidade do processo e, em consequência disso, proporcionar boa qualidade do produto final, menor perda de matéria-prima e possível otimização do processo, a fim de elevar seus resultados econômicos.

1.1 Estrutura da Dissertação

Em cada capítulo será apresentada uma breve revisão bibliográfica sobre os tópicos relacionados a cada assunto, mostrando como os problemas foram abordados por outros autores e como suas idéias foram incorporadas no modelo. Ao final de cada capítulo é apresentada a bibliografia utilizada no mesmo.

No capítulo 2 pode ser encontrada a descrição do processo UNIPOL®. Também são encontradas informações sobre as propriedades e os tipos de catalisadores usados e de produtos gerados nesse processo.

No capítulo 3 são apresentados os modelos usados para descrever o sistema completo, com o reator de polimerização em leito fluidizado e seu sistema térmico. O modelo matemático que representa o sistema completo é composto pelo modelo cinético para a copolimerização de eteno com propeno, usando o catalisador de óxido de cromo, os balanços de massa e energia e o modelo do sistema térmico desse processo.

O capítulo 4 apresenta os resultados e as dificuldades encontradas durante o ajuste, a validação e a aplicação do modelo do sistema térmico do processo UNIPOL® à unidade industrial. A resposta dos controladores projetados para a simulação estável do modelo é comparada à resposta gerada com os controladores da planta industrial, assim como as previsões dos modelos são comparadas às medições industriais para demonstrar a boa qualidade do modelo do sistema completo para reproduzir o comportamento da planta real e as propriedades do polímero produzido.

O capítulo 5 apresenta os estudos feitos na análise da dinâmica e da estabilidade do reator industrial do processo UNIPOL®, confirmando que os reatores de polimerização em fase gasosa com a temperatura do leito em malha aberta estão propensos à instabilidade e a comportamentos dinâmicos não-lineares, como os ciclos limites.

O capítulo 6 apresenta a proposta e a avaliação de estratégias de controle de temperatura para o processo industrial em estudo. Este capítulo também apresenta o método para projeto de controladores PID via otimização no domínio da frequência para um sistema com múltiplos modelos e o uso desse método no projeto de um controlador apropriado para

fechar a malha de temperatura e conduzir o sistema à estabilização e à eliminação dos comportamentos não-lineares.

O capítulo 7 apresenta a conclusão do trabalho e as possibilidades para trabalhos futuros nas áreas de modelagem e de controle operacional desse reator.

No Apêndice A são apresentadas as equações do modelo cinético.

No Apêndice B são apresentadas as equações de fluidização.

No Apêndice C é apresentado o projeto dos controladores da composição da fase gasosa, necessários ao modelo do sistema completo de polimerização UNIPOL® a fim de garantir uma simulação estável e uma resposta representativa da composição do reator e das propriedades do polímero produzido.

No Apêndice D é apresentado o método de ajuste de controladores PID com desempenho robusto para sistemas usado neste trabalho.

No apêndice E é apresentada a notação utilizada ao longo desta dissertação.

Capítulo 2

Descrição do Processo

Visando uma melhor compreensão sobre o processo UNIPOL® com o posterior objetivo do controle da temperatura do reator de leito fluidizado inserido nesse processo, são apresentadas neste capítulo as principais características dos processos de polimerização em fase gás, das propriedades dos seus catalisadores e dos produtos gerados neste tipo de polimerização, enfatizando o processo UNIPOL®. Também é discutido sobre o sistema industrial que possui duas unidades similares de polimerização do processo UNIPOL® onde ocorre o problema de temperatura abordado neste trabalho.

2.1 O Processo de Polimerização em Fase Gás

Os processos em fase gás têm como principal característica a ausência de uma fase líquida na zona de polimerização, com a reação ocorrendo na interface entre o catalisador sólido e o gás adsorvido pela fase amorfa do polímero. A fase gás mantém a reação fornecendo monômero, misturando as partículas e retirando calor do sistema.

A polimerização de olefinas em fase gasosa com catalisadores sólidos tem sido, há muito tempo, reconhecida como um dos mais eficientes processos de polimerização para produção de poliolefinas (Chatzidoukas *et al.*, 2003). As moderadas condições operacionais, a ausência de solventes e a alta atividade do catalisador, são as principais vantagens do processo em fase gasosa.

Na polimerização catalítica de olefinas em fase gasosa, as partículas de catalisador são continuamente alimentadas ao reator em um ponto acima da distribuição de gás. Estas partículas reagem com meio reacional fluidizado (monômeros, oxigênio, hidrogênio e inertes) para produzir uma ampla distribuição de partículas de polímero. O produto de poliolefinas particulado é continuamente removido do reator em um ponto, preferencialmente, próximo à base do leito. O reciclo e o *make up* da corrente de alimentação de gases frescos, são continuamente adicionados ao reator. Um trocador de calor externo é empregado para a

remoção do calor de polimerização da corrente do gás de reciclo. Reatores de polimerização em leito fluidizado operam tipicamente em temperaturas de 75-110°C e em pressões de 2-4 MPa (Xie *et al.*, 1994). A velocidade superficial do gás no reator é da ordem de 50-70 cm/s. A conversão de monômero por passe em um reator de polimerização em leito fluidizado pode variar de 2% a 5%, entretanto a conversão total pode ser alta, em torno de 98% (McAuley *et al.*, 1994) desde que a maioria do monômero não reagido seja novamente comprimida, resfriada e reciclada na base do reator.

Ramussen (1972) e a Union Carbide Corporation (1973) apresentam as vantagens econômicas e ambientais do processo UNIPOL® em relação às demais tecnologias, como menor investimento inicial e o menor custo operacional, além de sua simplicidade. Na implementação desta tecnologia, a Union Carbide Corporation estimou que o investimento requerido seria cerca de 15% mais baixo que em plantas convencionais para a produção de PEAD existente na época, e a queda nos custos operacionais ficaria em torno de 10%. Neste processo não existem circuitos de remoção de solventes que são utilizados em outros processos, ou equipamentos para secagem do produto. Devido à alta atividade do catalisador de óxido de cromo usado na produção de PEAD, a quantidade de catalisador presente no reator é mínima e o produto de polietileno geralmente contém menos de 1 ppm de cromo metálico deste catalisador, uma concentração completamente inócua que torna desnecessária a presença de um circuito para removê-lo do produto. A ausência de solventes concede a este processo uma vantagem ambiental inquestionável.

Wagner *et al.* (1981) apresentam as vantagens e as desvantagens do processo de polimerização em fase gasosa. Apresentam como principais vantagens desse processo a inexistência de solventes no sistema do reator para serem recuperados e processados e a operação do reator em temperaturas e pressões mais moderadas que nos sistemas de polimerização em fase líquida. Também apresenta como principal desvantagem, a necessidade de manter a temperatura da zona de reação acima do ponto de orvalho dos reagentes para evitar a condensação e abaixo do ponto de fusão do polímero para prevenir a fusão e aglomeração das partículas.

Xie *et al.* (1994) fazem uma revisão sobre os processos em fase gás existentes, incluindo o processo UNIPOL® e dos catalisadores utilizados, incluindo o catalisador de cromo. Apresentam as reações envolvidas nesse processo de polimerização com um conjunto básico de equações para os catalisadores Ziegler-Natta, onde é citada a possibilidade de utilização da mesma cinética para os catalisadores de cromo. Também descrevem em seu trabalho as propriedades e caracterização do polímero.

No livro de Peacock (2000) é apresentada uma introdução ao polietileno, processos de produção, propriedades e aplicações. Também são abordados os tipos de catalisadores usados na obtenção do polietileno, inclusive os catalisadores Ziegler-Natta, de óxido de cromo e metalocênicos usados no processo UNIPOL®.

Gambetta (2001) desenvolveu dois modelos cinéticos para o processo UNIPOL® de polimerização de eteno com catalisadores de cromo. Um modelo chamado de modelo

completo foi desenvolvido visando estudos de processo e de controle, e o segundo, chamado de modelo reduzido foi desenvolvido a partir do modelo completo, com o objetivo de ser utilizado na estimação de parâmetros. Na comparação entre os dois modelos concluiu-se que o modelo reduzido será capaz de representar a planta se o modelo completo também o fosse, e que os parâmetros cinéticos obtidos com o modelo reduzido poderiam ser utilizados no modelo completo.

Além da descrição deste processo, Gambetta (2001) também apresenta em seu trabalho outros processos comerciais de polimerização em fase gasosa que são possíveis candidatos ao uso de seu modelo cinético, e descreve os principais tipos de polietilenos produzidos atualmente, bem como os principais tipos de catalisadores comerciais e as características dos diversos tipos de polietilenos.

Coutinho *et al.* (2003) apresentam os principais tipos, propriedades e aplicações do polietileno, inclusive o polietileno de alta densidade (PEAD) e o polietileno de baixa densidade linear (PEBDL) produzidos no processo UNIPOL®. A evolução da estrutura do polietileno ao longo dos anos também pode ser vista neste trabalho.

2.2 O Processo UNIPOL

O processo UNIPOL® da Union Carbide Corporation (Figura 2.1), foi o primeiro a ser utilizado comercialmente, com o primeiro reator sendo construído em 1968. Inicialmente o processo foi concebido para a produção de polietileno de alta densidade (PEAD) e, posteriormente, estendido para a produção de polietileno de baixa densidade linear (PEBDL), em 1975. Sendo que, segundo McAuley *et al.* (1994), a produção de PEBDL é mais complicada em relação ao PEAD, do ponto de vista operacional, o que leva a um projeto diferenciado dos equipamentos e catalisador para cada um dos produtos.

Uma das vantagens do processo UNIPOL® sobre os sistemas de fase líquida é a variedade de produtos que podem ser produzidos em um mesmo reator, ou seja, de diferentes índices de fluidez e densidades que podem ser produzidas em um único reator.

Atualmente no mundo, existem 90 linhas operacionais do reator UNIPOL® para produção de polietilenos e outras 4 linhas em fase de projeto ou construção (site da Univation, 2004).

2.2.1 Reator de leito fluidizado

O reator consiste de duas zonas, uma zona de reação e uma zona de expansão, tipicamente apresentando razão entre a altura e o diâmetro de 6-7,5 para a zona de reação e 1,2 para a zona de expansão. Esta última tem como principal função, impedir que partículas sólidas sejam carregadas pelo fluxo de gás para a linha de reciclo de gás. No caso da seção expandida não ser suficiente para esta separação, é possível a existência de ciclones e filtros na linha de reciclo.

Para manter um leito fluidizado viável, a taxa de fluxo mássico através do leito deve estar acima da vazão mínima requerida para fluidização, entre 1,5 e 10 vezes (preferencialmente, entre 3 e 6 vezes) a taxa de fluxo mássico mínimo de gás requerida para ativar a fluidização. A própria fluidização do leito se encarrega de misturar o catalisador injetado com a massa de polímero, evitando assim a formação de pontos quentes no reator. Estes pontos quentes geram aglomerados de polímero no reator e, conseqüentemente, paradas por entupimento da descarga de pó.

Antes de se iniciar o fluxo do reciclo de gás, na partida do reator, é necessário a existência de um leito inicial de polímero. A queda de pressão no leito é cerca de 6,8 KPa. Abaixo do leito há uma placa que faz a distribuição do gás de reciclo de modo a evitar o assentamento das partículas e posterior aglomeração das mesmas. Um esquema simplificado do processo UNIPOL® (Xie *et al.*, 1994) pode ser visto na Figura 2.1.

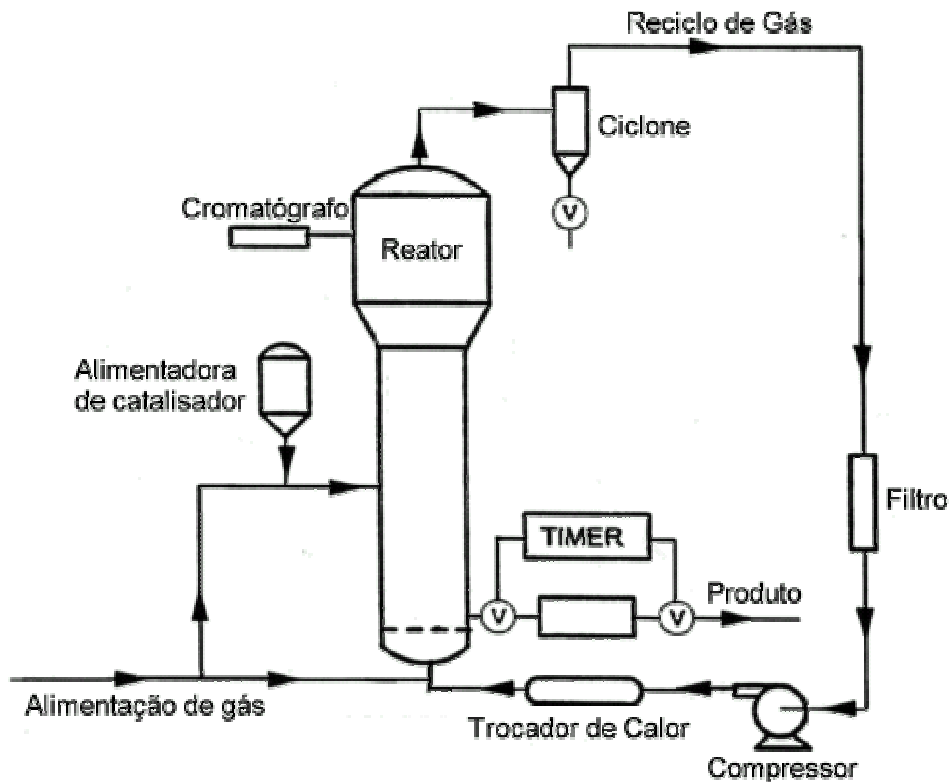


Figura 2.1: Esquema simplificado do processo UNIPOL® (Xie *et al.*, 1994).

2.2.2 Gases de alimentação e catalisador

O catalisador, o gás de reciclo e o *make-up* da corrente de alimentação de gases frescos, são continuamente adicionados ao reator, que opera em uma condição específica de temperatura, pressão e concentração de gases, necessária para a produção de cada tipo de produto. Para tanto são necessários os seguintes gases e insumos: eteno, hidrogênio, buteno ou hexeno, hexano, isopentano, nitrogênio, oxigênio e catalisador. Estes gases promovem a fluidização, um meio de transferência de calor e o suprimento de reagentes para o crescimento das partículas do polímero. O nitrogênio é um gás inerte à reação, sendo utilizado no processo de adição das partículas de catalisador ao reator e na diluição dos reagentes no meio reacional.

Além do nitrogênio, um gás inerte orgânico saturado com elevado peso molecular é adicionado à corrente dos gases que alimentam o reator com o objetivo de alterar a capacidade de remoção de calor do gás, em função do aumento da capacidade calorífica proporcionado por este insumo, quando comparado ao nitrogênio.

As partículas fluidizadas se separam do gás reagente na seção expandida no topo do reator. Os gases não reagidos são combinados com o *make-up* da corrente de alimentações frescas e reciclados na base do reator. Uma vez que a reação é altamente exotérmica, o calor deve ser removido do gás de reciclo antes de retornar ao reator.

Como a taxa de reciclo é muito maior que a taxa de alimentações frescas, a conversão por passe é muito baixa, variando de 2% a 5%, entretanto a conversão total pode ser alta, em torno de 98% (McAuley *et al.*, 1994). A vazão de reciclo de gás é tipicamente 50 vezes a vazão de alimentação de gases no reator. Como as partículas do polímero no leito fluidizado são muito bem misturadas e a conversão por passe é baixa, a composição do gás e a temperatura são praticamente uniformes em todo o leito.

O catalisador, dosado pela alimentadora, é carregado por um fluxo de nitrogênio e injetado diretamente no leito, de modo a obter uma taxa de produção e, conseqüentemente, um tempo de residência no reator. A concentração de catalisador no produto é normalmente da ordem de 0,005-0,5%mol.

Os catalisadores para os processos em fase gás são tipicamente metais depositados em sílica. Neste trabalho serão considerados os catalisadores de cromo depositado em sílica. Os catalisadores são sólidos em forma de pó e são adicionados ao reator por um equipamento específico composto por um disco perfurado giratório, que tem os orifícios preenchidos de pó em uma seção do equipamento, para logo em seguida o mesmo ser levado por uma corrente de nitrogênio de alta pressão ao reator. O esquema simplificado da alimentadora de catalisador do reator UNIPOL® pode ser visto na Figura 2.2.

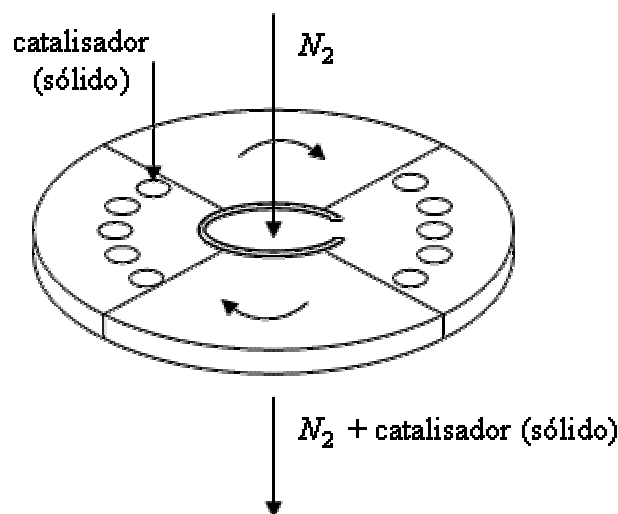


Figura 2.2: Esquema simplificado da alimentadora de catalisador do reator UNIPOL®.

2.2.3 As principais seções do processo UNIPOL

A tecnologia UNIPOL® possui 4 seções principais: estocagem e purificação de matérias-primas; reação; purga do produto e recuperação de gases; e granulação e aditivação. A seguir, cada uma delas é brevemente descrita.

Estocagem e purificação de matérias-primas

A estocagem e purificação de matérias-primas constituem uma etapa importante devido à elevada sensibilidade dos catalisadores típicos destas tecnologias às impurezas da matéria-prima.

Esta área é constituída por um conjunto de leitos (catalíticos ou peneiras moleculares) para a remoção de impurezas indesejáveis nas matérias-primas que reduzem ou desativam a reação, tais como a água, o oxigênio, o monóxido de carbono, o dióxido de carbono e outras.

Reação

A zona de reação compreende um leito de crescimento das partículas, as partículas de polímero formado e uma insignificante quantidade de partículas catalíticas. Este leito é fluidizado pelo fluxo contínuo de componentes gasosos para o reator na forma de *make-up* de alimentações e de gás de reciclo através dessa zona de reação.

O *make-up* de gás no leito é alimentado numa taxa equivalente à taxa pela qual o polímero produto é retirado. A composição do gás de *make-up* é determinada por um analisador de gás posicionado acima do leito. O analisador de gás determina a composição do gás sendo recirculado e a composição do *make-up* de gás é ajustada de forma a manter uma composição gasosa essencialmente em estado estacionário com a zona de reação.

No circuito de recirculação, pequenas partículas do gás de reciclo devem ser removidas através de um filtro. Este filtro deve ser projetado para prevenir que estas partículas entrem em contato com as pás do compressor e com a superfície de transferência de calor do trocador.

O gás é comprimido em um compressor e então passa através de um trocador de calor, onde o calor da reação é removido deste gás antes que possa retornar ao leito. O trocador de calor é do tipo casco e tubos com passe simples e fluxo em contra-corrente. O gás de reciclo passa pelo lado dos tubos enquanto a água de resfriamento passa pelo lado do casco. Devido à elevada taxa de recirculação e à constante remoção do calor de reação, não existe nenhum gradiente de temperatura notável entre a porção mais baixa e a mais alta do leito, o que pode ser verificado pelos termopares analisados, sendo este mantido a uma temperatura constante pela manipulação da retirada de calor no trocador de calor. Antes do gás de reciclo ser reinjetado na base do reator, a corrente de *make-up* das alimentações é misturada ao seu fluxo.

Existe uma placa de distribuição acima do ponto de retorno desses gases para ajudar na fluidização do leito.

Purga do produto e recuperação de gases

Para manter o nível do leito fluidizado próximo ao valor desejado, periodicamente a válvula de descarga, próxima à base, abre e a resina flui para dentro do silo de purga do produto. As descargas de produto do reator se dão por um sistema de equalização de pressões entre vasos. Por esse motivo, uma certa quantidade de gases sai do reator juntamente com este produto. Estes gases são enviados para queima ou para o sistema de recuperação de gases, onde após ser resfriado e condensado, retorna ao sistema de alimentação do reator.

O sistema de recuperação de gases foi projetado para melhorar a eficiência global de monômero, recuperando os comonômeros (propeno, buteno ou hexeno) da corrente de gases do silo de purga de produto. Além disso ele serve para reduzir o consumo de nitrogênio através da reciclagem desse gás (e hidrocarbonetos leves) também contido nos gases do silo de purga do produto.

Granulação e aditivação

A seção de granulação transforma o pó de polietileno produzido no reator em grânulos, denominados *pellets*, pelo processo de extrusão, além de misturar o polietileno aos aditivos necessários a cada aplicação do plástico.

2.3 Controle do Processo Unipol

Jacobsen *et al.* (1997) descrevem em seu trabalho o processo para controlar os reatores de polimerização em fase gasosa, incluindo o reator UNIPOL®. As malhas de controle tipicamente encontradas em reatores fase gás do processo UNIPOL® são descritas a seguir:

- Controle de nível atuando sobre o tempo do ciclo de descarga do produto;
- Controle de pressão total do reator atuando sobre a vazão de eteno;
- Controle de pressão parcial de eteno atuando sobre a vazão de nitrogênio ou da purga (catalisadores de cromo) ou sobre a vazão de eteno (catalisadores Ziegler-Natta). Neste último caso, a pressão total do reator é controlada atuando na vazão da purga;
- Controle de pressão parcial de hidrogênio atuando sobre a vazão de hidrogênio;
- Controle de temperatura do leito atuando na vazão de água ou de vapor no trocador de calor;
- Controle de densidade do produto atuando na vazão de comonômeros;
- Controle de índice de fluidez do produto atuando na vazão de oxigênio (catalisador de cromo) ou na concentração de hidrogênio (catalisadores Ziegler-Natta);
- Controle da taxa de produção atuando na vazão de catalisador;
- Controle da razão entre a velocidade superficial de entrada U_0 e a velocidade mínima de fluidização U_{mf} atuando sobre a vazão de reciclo.

2.3.1 Controle da operação do reator industrial

As principais variáveis operacionais que são controladas em reações que usam catalisadores de óxido de cromo no reator industrial estudado podem ser vistas na Tabela 2.1 .

Tabela 2.1: Controle da Operação

Variável Controlada	Variável Manipulada
Razão molar C_4/C_2	Vazão de C_4
Razão molar C_6/C_2	Vazão de C_6
Razão molar H_2/C_2	Vazão de H_2
Ponto de orvalho dos gases na entrada do reator	Vazão de iso-pentano (C_5) e hexano (C_6)
Pressão total do reator	Vazão de C_2
Pressão parcial de C_2	Vazão de N_2 ou purga
Razão molar O_2/C_2	Vazão de O_2
Razão molar CO/C_2	Vazão de CO
Razão molar $TEAl/C_2$	Vazão de $TEAl$
Temperatura da reação	Vazão de água resfriada
Nível do leito	Tempo de ciclo de descarga
Taxa de produção	Vazão de catalisador
Razão U_o/U_{mf}	Vazão de reciclo

Onde:

Razão molar H_2/C_2 : razão entre as frações molares de hidrogênio e eteno no gás de reciclo. Controlada para ajustar o peso molecular médio;

Razão molar C_4/C_2 : razão entre as frações molares de buteno e eteno no gás de reciclo. Controlada para manter a densidade de polímero desejada;

Razão molar C_6/C_2 : razão entre as frações molares de hexeno e eteno no gás de reciclo. Controlada para manter a densidade de polímero desejada;

Razão molar O_2/C_2 : razão entre as vazões molares de oxigênio e de eteno no reator. Controlada para manter o índice de fluidez desejado;

Razão molar CO/C_2 : razão entre as vazões molares de monóxido de carbono e de eteno no reator. Controlada para manter a reatividade do catalisador ;

Razão molar $TEAl/C_2$: razão entre as vazões molares do trietilalumínio (TEAl) e de eteno no reator. Controlada para manter a reatividade do catalisador.

Na planta industrial em estudo, para o caso dos catalisadores de óxido de cromo, a pressão parcial de eteno não é controlada em malha fechada pois este controlador em malha fechada seria concorrente do controlador de pressão total do reator pela vazão de eteno. É importante manter a pressão total do reator constante para evitar variações na temperatura da zona de reação, e com isso mantê-la na faixa que atenda as especificações da resina gerada. O controle de pressão parcial de eteno da planta industrial é feito manualmente pelo operador, que procura mantê-la em uma faixa determinada.

A produção do reator também não é controlada em malha fechada devido à dificuldade de se medir a vazão de catalisador, uma vez que essa é obtida através de uma correlação linear com a velocidade de rotação da alimentadora de catalisador. Existem indícios que essa vazão é dependente do nível de catalisador dentro da alimentadora e de que a relação do aumento de vazão com o aumento de rotação não é linear (Gambetta, 2001).

2.3.2 Controle da temperatura do reator industrial

O sistema estudado nesse trabalho pode ser observado na Figura 2.3. Este sistema é formado por duas unidades similares de polimerização, compostas cada uma por um reator de polimerização em leito fluidizado, um compressor, um trocador de calor, uma bomba e uma válvula. A interação dessas duas unidades ocorre através do uso comum de uma torre de resfriamento como pode ser visto na Figura 2.3. Os problemas de controle de temperatura devido ao uso comum dessa torre são mais significativos em períodos de alta produção.

A taxa de produção de polímero no reator é limitada pela quantidade de calor liberado na reação que pode ser removida do sistema. A temperatura do leito é controlada manipulando-se a vazão de água que alimenta o trocador de calor do sistema de reciclo.

A remoção de calor é uma das maiores restrições à expansão da capacidade do reator. As tecnologias Univation de modo condensado e supercondensado aumentam as capacidades de remoção de calor, proporcionando uma excelente capacidade de expansão econômica (site da Univation, 2004). Nesses modos de operação, parte do gás de reciclo entra no reator na forma de líquido, retirando mais calor do leito através da evaporação, permitindo uma maior taxa de produção no reator

O controle da temperatura do leito do reator é feito por um sistema em cascata de dois controladores PID. Neste controlador, a temperatura do reator é controlada pela manipulação da temperatura da corrente dos gases que alimentam o reator, composta pela mistura do gás de reciclo com os gases frescos. A temperatura desta corrente que alimenta o reator, por sua vez, é controlada pela manipulação da abertura da válvula que determina a vazão de água que será resfriada na torre de resfriamento e posterior retorno ao trocador de calor.

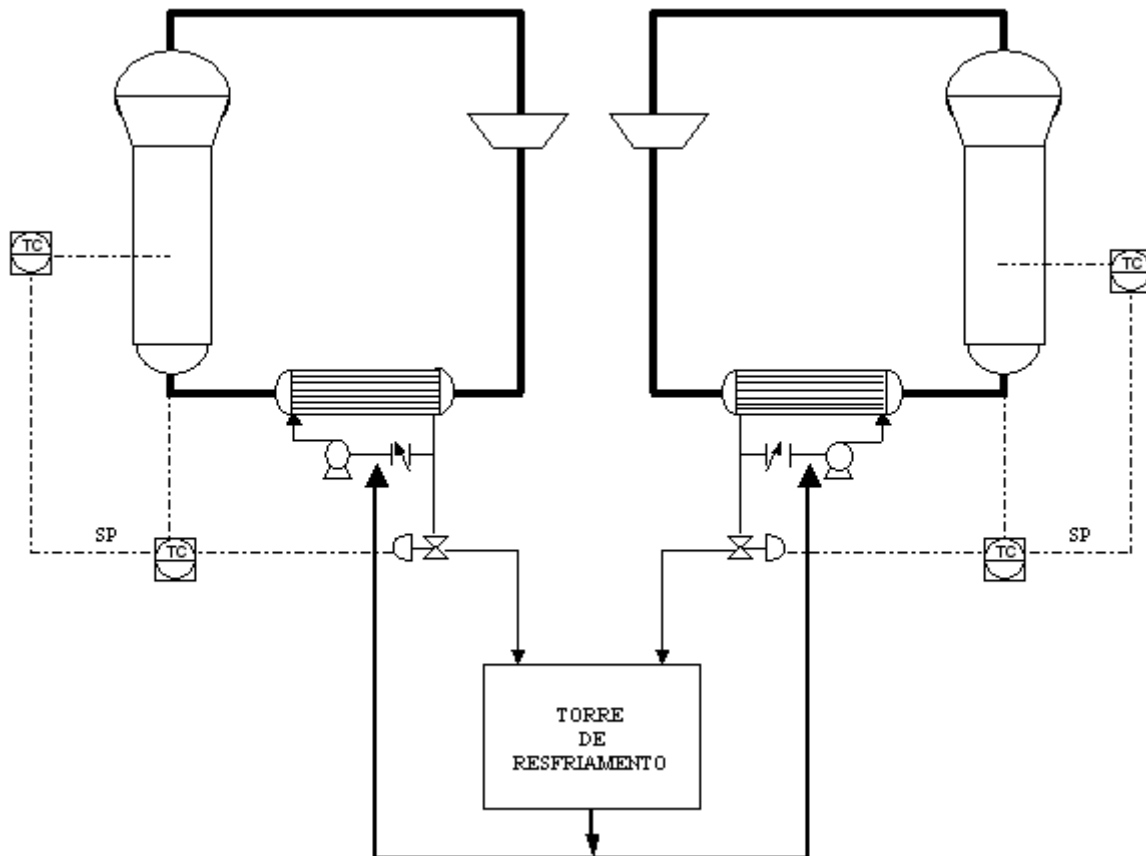


Figura 2.3: Sistema composto por duas unidades de polimerização em fase gasosa do processo UNIPOL®.

Em períodos de alta produção, a necessidade de retirada do calor de polimerização do gás de reciclo é maior, sendo também maior a necessidade de água resfriada no trocador de calor para promover a troca térmica. Para abastecer o trocador de calor com uma quantidade suficiente de água resfriada, a abertura da válvula permanece alta, acima de 70%.

Quando a temperatura em um dos reatores começa a aumentar muito e rapidamente para um valor acima do seu *setpoint*, a ação de controle age no sentido de abrir cada vez mais a válvula para permitir que um volume maior de água seja resfriado para retirar o calor de polimerização do gás de reciclo no trocador de calor e a posterior diminuição da temperatura do reator para o valor de *setpoint* desejado.

A válvula, que já operava com uma abertura relativamente alta, é totalmente aberta e, com a sua saturação, a temperatura da água na torre começa a aumentar e, com isso, a água resfriada enviada para o trocador de calor da outra unidade também fica mais quente tornando ineficiente a retirada do calor de polimerização do gás de reciclo dessa unidade. Sendo assim, a temperatura do reator dessa unidade também aumenta e, conseqüentemente, ocorre saturação na válvula, uma vez que a água resfriada está numa temperatura mais elevada.

Em decorrência do problema do controle de temperatura do leito em ambas unidades de polimerização, é necessária que a injeção de catalisador nos reatores seja interrompida para

diminuir a taxa da reação de polimerização e, conseqüentemente, diminuir a geração de calor, uma vez que este não pode mais ser removido do gás de reciclo devido à saturação do sistema de troca térmica. A diminuição na taxa da reação de polimerização conduz a perdas na produção.

Resumindo, o problema do controle de temperatura do reator pode gerar perdas na produção, produtos fora de especificação devido às significativas variações de temperatura na zona de reação e, até mesmo, paradas indesejáveis da planta industrial caso a temperatura do leito atinja a temperatura de fusão do polímero gerado na reação, o que provoca a aglomeração das suas partículas nas paredes do reator.

Nas Figuras 2.4 e 2.5 são encontrados alguns gráficos com as variáveis obtidas por dados de planta industrial que representam o problema do controle de temperatura do reator estudado no período de 6 a 7 horas. Nas Figuras 2.4(a), 2.4(c) e 2.4(e) pode ser visto, respectivamente, o aumento na temperatura do reator, na abertura da válvula de água para a torre de resfriamento e o na temperatura da água desta torre, evidenciado o seu problema de limitação térmica. Com o aumento da temperatura, aumenta a taxa de produção (Figura 2.4(f)) e com isso ocorre a queda da pressão total do reator (Figura 2.4(b)) e da pressão parcial de eteno (Figura 2.5(b)). Conforme já visto, a pressão total do reator é controlada pela manipulação da vazão de eteno (Figura 2.4(d)), assim, para retornar seu valor ao *setpoint* desejado, é necessário aumentar a injeção de eteno, o que eleva ainda mais a taxa produção e, conseqüentemente, a temperatura do reator. Tendo em vista a saturação da válvula, interrompe-se a injeção de catalisador (Figura 2.5(a)) para poder diminuir a produção e a temperatura do reator. O controle da pressão parcial de eteno, conforme visto, é feito em malha aberta manipulando a vazão de nitrogênio (Figura 2.5(c)) e a vazão do *vent* (Figura 2.5(d)), e tem um papel significativo no problema de controle de temperatura deste reator. As Figuras 2.5(e) e 2.5(f) mostram, respectivamente as frações molares do eteno e do nitrogênio no reator.

A influência da pressão total do reator e da pressão parcial eteno no controle da temperatura do reator será abordada detalhadamente nos próximos capítulos deste trabalho.

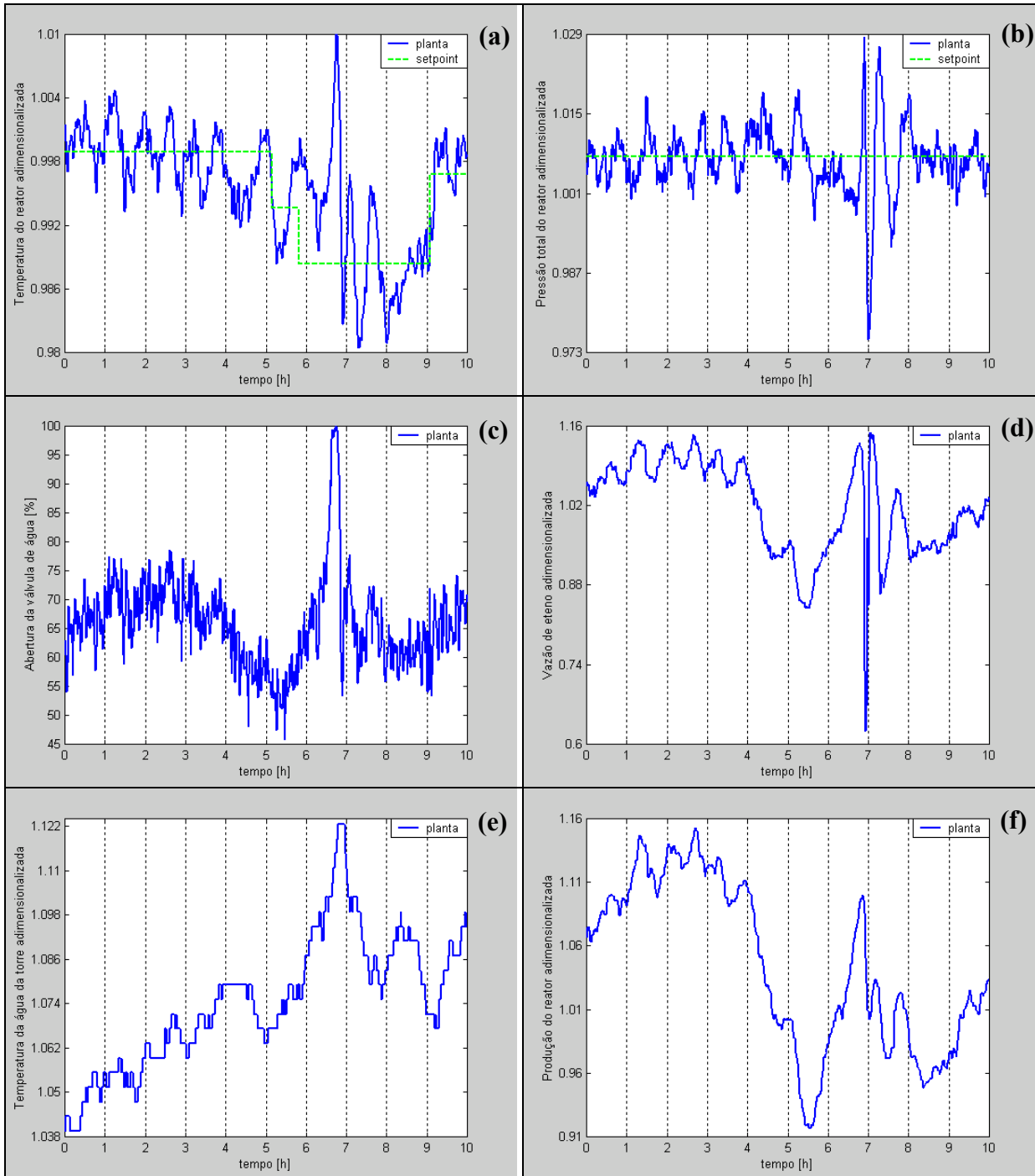


Figura 2.4: Gráficos com dados industriais representando o problema do controle de temperatura: (a) temperatura do reator adimensionalizada, (b) pressão total do reator adimensionalizada, (c) abertura da válvula de água para resfriamento [%], (d) vazão de eteno (monômero) adimensionalizada, (e) temperatura da água da torre de resfriamento adimensionalizada e (f) produção do reator adimensionalizada.

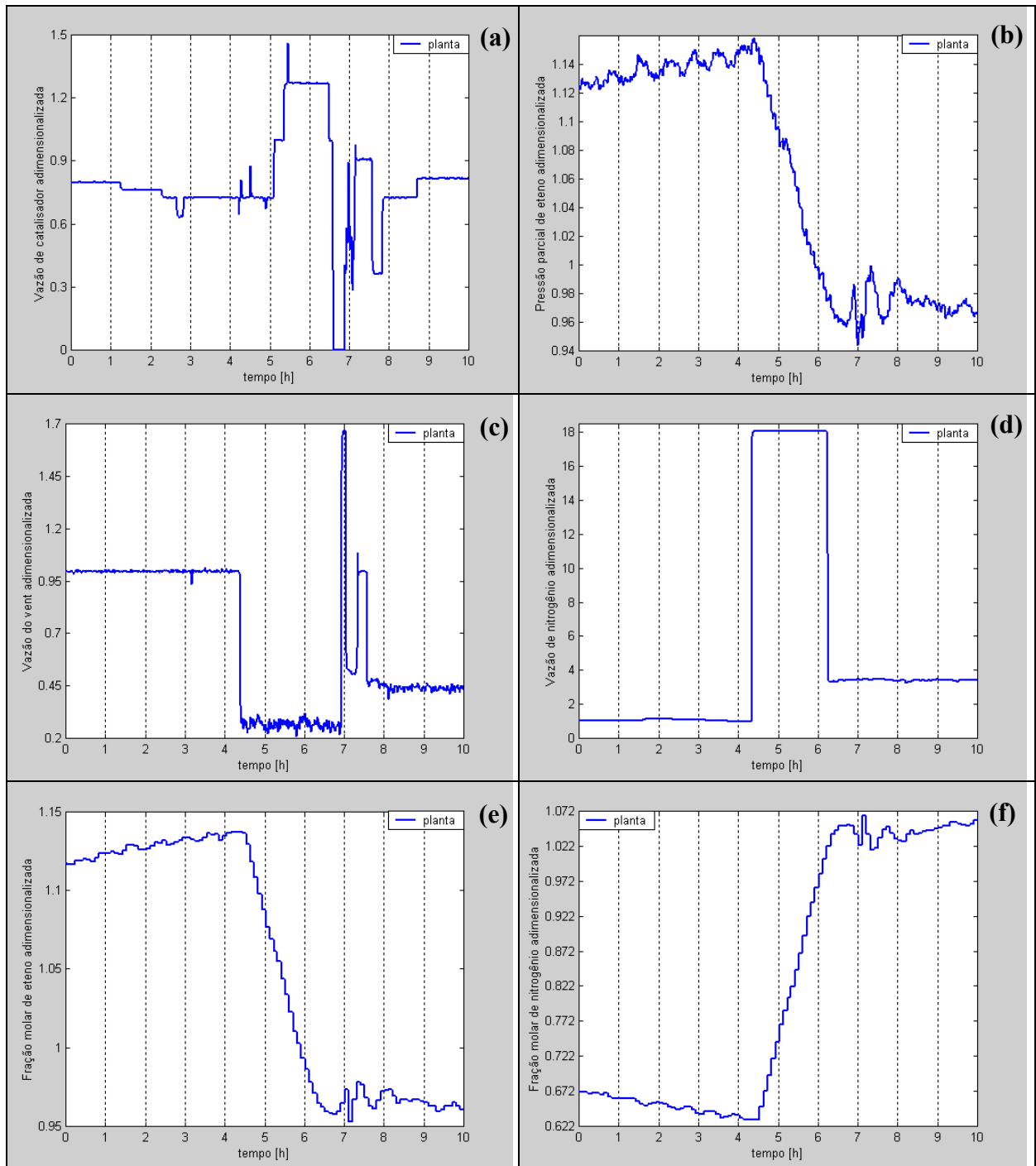


Figura 2.5: Gráficos com dados industriais representando o problema do controle de temperatura: (a) vazão de catalisador adimensionalizada, (b) pressão parcial de eteno (monômero) adimensionalizada, (c) vazão do *vent* adimensionalizada, (d) vazão de nitrogênio (inerte) adimensionalizada, (e) fração molar de eteno adimensionalizada e (f) fração molar de nitrogênio adimensionalizada.

Como são unidades idênticas de polimerização e o problema em ambas as unidades só ocorre após a saturação do sistema de troca térmica de uma das unidades, o estudo do controle de temperatura, neste trabalho, será realizado para cada unidade individualmente.

2.3.3 Controle da qualidade no reator industrial

Os principais distúrbios no controle das propriedades do produto são as impurezas reativas na alimentação e as variações nas propriedades do catalisador. O índice de fluidez e a densidade do polímero no leito dependem das propriedades do catalisador, composição dos gases reagentes e da temperatura do reator. O reator em estudo é bem instrumentado, possuindo sensores de temperatura, pressão e vazão, e as composições dos gases são medidas por um cromatógrafo de gases em linha localizado na região expandida. O cromatógrafo fornece a concentração de eteno, comonômeros, hidrogênio e nitrogênio.

O processo de controle na presença de catalisadores de óxido de cromo é apresentado por Samples *et al.* (1998). No caso da operação utilizando esse tipo de catalisador, tipicamente usa-se o oxigênio para o controle do índice de fluidez. O oxigênio atua na terminação dos sítios catalíticos ativos e, através disso, interrompe a polimerização. Este processo afeta o comprimento de cadeia do polímero que influencia o índice de fluidez.

A razão entre oxigênio e a α -olefina, que no caso é o eteno, é definida como a vazão de oxigênio em moles por hora dividido pela vazão da α -olefina primária em moles por hora, é calculada desta maneira porque a medida direta de oxigênio na mistura gasosa não é possível pelo fato do oxigênio estar em um nível abaixo do detectável. O oxigênio é introduzido no reator em uma mistura de 92,5% de nitrogênio e 7,5% de oxigênio (Samples *et al.*, 1998). Na planta industrial em estudo, essa mistura é conhecida como Modificador RO.

A temperatura tem um efeito significativo nas propriedades do índice de fluidez e do MFR (razão entre os índices de fluidez), mas não é usada em uma mudança rápida dessas propriedades, por causa de seu efeito na reação, já discutido nos itens anteriores.

Um comonômero é freqüentemente adicionado ao processo para permitir o controle da densidade da resina. Este, porém, produz um efeito menor no índice de fluidez, sendo improdutivo controlar o índice de fluidez com o comonômero, uma vez que a densidade seria adversamente afetada. A temperatura do leito também afeta a densidade, porém, conforme já dito, não é indicada para manipulação.

A razão molar entre o hidrogênio e a α -olefina pode ajustar o controle do peso molecular médio.

A pressão parcial de α -olefina é determinada de acordo com a quantidade de polímero desejado e, juntamente com a temperatura do leito, aumenta a produtividade do catalisador, aumenta o tamanho médio das partículas e diminui a densidade aparente do leito.

O índice de fluidez e a densidade são medidos, periodicamente, por amostragem, no laboratório de controle de qualidade. Quando os resultados do laboratório tornam-se disponíveis, eles são usados para ajustar as condições operacionais do reator para assegurar que o polímero se mantenha dentro da especificação. Na Tabela 2.2, pode ser observada a influência dos parâmetros operacionais nas propriedades da resina gerada pelos catalisadores de óxidos de cromo.

Tabela 2.2: Controle da qualidade do produto final gerado com catalisadores de óxidos de cromo.

Aumentona	MI	MFR	Densidade	Produtividade do Catalisador	Densidade Aparente (<i>bulk</i>)	Tamanho Médio Partículas	Teor de Finos	Teor de Cinzas
Temperatura do Leito	↑↑	↓↓	↓	↑	↓	↑	↓	↓
Razão C_4/C_2 Razão C_6/C_2 (Comonômero)	↑	--	↓↓	--	--	--	--	--
Modificador RO (oxigênio)	↑↑	--	--	↓↓	↑	↓	↑	↑
Pressão Parcial de C_2 (α -olefina)	--	--	--	↑	↓	↑	↓	↓

↑↑ ou ↓↓ : variação significativa

↑ ou ↓ : pequena variação

-- : sem influência significativa

Onde:

Modificador RO: mistura de 7,5% de O_2 e 92,5% de N_2 , sendo que o O_2 atua como agente terminador de cadeia;

Produtividade do catalisador: representa a relação entre quantidade mássica (gramas) de polímero produzido com uma unidade mássica (um grama) de catalisador;

MI: índice de fluidez;

MFR (*melt flow ratio*): razão entre dois índices de fluidez (MI) medidos com diferentes cargas.

Maiores detalhes sobre as propriedades MI e MFR podem ser vistos no item 2.4.1.

2.4 Produto

O polietileno é uma molécula constituída basicamente de átomos de carbono e hidrogênio, com a cadeia principal formada por átomos de carbono ligados entre si através de ligações covalentes. O produto polietileno não é formado unicamente por moléculas iguais, mas sim por uma distribuição de comprimentos de cadeia. Para ser considerado um polímero, o grau de polimerização deve ser superior a 100, podendo chegar a 250.000, correspondendo a pesos moleculares entre 2.800 e 7.000.000. Polietilenos de baixo peso molecular são chamados de oligômeros e possuem grau de polimerização entre 8 e 100, apresentando-se

como graxas e não possuindo nenhuma característica associada a plásticos. Aqueles que apresentam grau de polimerização abaixo de 8 são gases ou líquidos em condições normais de pressão e temperatura. As moléculas de polietileno podem apresentar insaturações e ramificações.

2.4.1 Principais Propriedades e Caracterização

O grande uso do polietileno atualmente se deve as suas propriedades no estado sólido e ao fato de ser quimicamente inerte, ainda reforçado pelo seu baixo custo e alta processabilidade. As propriedades físicas podem ser obtidas através da escolha correta da resina e do controle de parâmetros do processo. As principais propriedades físicas do polietileno sólido são: densidade, propriedades mecânicas, propriedades térmicas, propriedades de permeabilidade, propriedades de contato, propriedades ópticas, índice de pureza e biodegradabilidade.

As propriedades do polietileno fundido também apresentam uma elevada importância pelo fato dos processos de conversão do polietileno no produto acabado exigirem que o polietileno passe para o estado fundido.

As propriedades que normalmente são medidas na operação das plantas industriais são o índice de fluidez e a densidade, portanto elas serão descritas a seguir em maiores detalhes.

Índice de fluidez

O índice de fluidez, chamado em inglês de *melt index* (MI) ou *melt flow index* (MFI), é um modo de caracterizar uma resina, definido como o peso em gramas de polímero que é extrudado através de um capilar padrão sob uma carga fixa durante um determinado tempo. O termo *melt flow ratio* (MFR) expressa uma medida relativa de índices de fluidez (MI) sobre diferentes pressões de escoamento, pelo mesmo orifício. A relação entre as medidas representa a distribuição dos pesos moleculares do polímero.

O que resulta da medição do MI é um valor que reflete a facilidade do polímero fundido para fluir, geralmente expresso em g/10min, ou seja, uma relação inversa com a viscosidade. Esse valor é influenciado principalmente pelo peso molecular médio e, em seguida, pela distribuição de peso molecular e da quantidade de ramificações longas.

Peacock (2000) cita que o erro experimental da medição de índice de fluidez é de cerca de 1,7-5,6%, enquanto que o erro experimental quando são utilizados vários laboratórios pode chegar à cerca de 5-16%.

Densidade

É uma das medidas mais utilizadas para descrever resinas de polietileno, pelo fato de uma amostra de polietileno poder ter boa parte de suas propriedades preditas baseado apenas na sua densidade. A natureza semicristalina do polietileno é a razão pela qual existe a relação entre a densidade e várias propriedades mecânicas. Os fatores que afetam a densidade são os

mesmos que afetam a cristalinidade. Esses fatores são, em ordem decrescente de influência: a quantidade de ramificações, peso molecular, grau de orientação dos cristais e taxa de cristalização.

Em Sperati *et al.* (1953), são vistas correlações entre densidade e índice de fluidez e as propriedades mecânicas e térmicas do polímero produzido, e algumas dessas correlações são apresentadas na Tabela 2.3.

Tabela 2.3: Exemplos de correlações quantitativas entre as propriedades físicas

Propriedade	Correlações
Rigidez	$10^{26,420 \cdot \rho_s - 19,889}$
Limite Elástico	$69600 \cdot \rho_s - 62300$
Temperatura <i>Vicat</i>	$1382 \cdot \log(\rho_s) + 9,29 \cdot \log(MI) - 1233$
Tensão de ruptura	$346 \cdot \log(MI) - 320$
Dureza	$1160 \cdot \log(\rho_s) + 2,8 \cdot \log(MI) - 1000$

onde ρ_s e MI são, respectivamente a densidade e o índice de fluidez do polímero.

2.4.2 Evolução da estrutura do polietileno e dos catalisadores

Durante anos, os catalisadores de polietileno sofreram uma grande evolução. Começando pelos anos 30 e 40, os primeiros polietilenos foram produzidos em reatores de alta pressão com polimerização via radicais livres, usando peróxidos como iniciadores de cadeia, que produziam uma grande quantidade de ramificações com cadeias longas (polietileno de baixa densidade). Nos anos 50, os catalisadores Ziegler-Natta e os catalisadores à base de cromo foram introduzidos para produção de polietilenos de alta densidade em pressões mais baixas, processos de fase líquida, com melhoramentos evoluindo através dos anos 70.

No final dos anos 60, a Union Carbide, atualmente Companhia Dow Química, usaram catalisadores de cromo e catalisadores Ziegler-Natta no processo UNIPOL® para produzir polietileno de alta densidade (PEAD), e no final dos anos 70 estenderam o uso desses catalisadores para produzir polietilenos de baixa densidade linear (PEBDL). Em meados dos anos 90, a Companhia Exxon Mobil Química desenvolveu o primeiro catalisador metalocênico de sítio único para usar no processo UNIPOL® para sua plataforma de desenvolvimento e comercialização. A Figura 2.6 ilustra a evolução dos processos de produção de polietilenos.

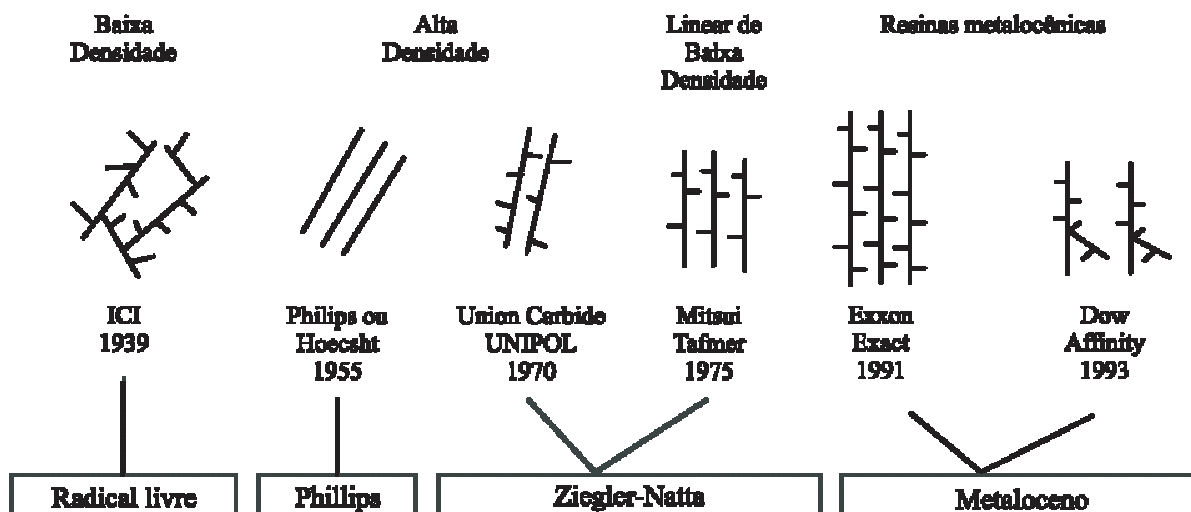


Figura 2.6: Evolução da estrutura do polietileno (Coutinho *et al.*, 2003)

2.4.3 Tipos de polietileno

Dependendo das condições reacionais e do sistema catalítico empregado na polimerização, cinco tipos diferentes de polietileno podem ser produzidos: polietileno de baixa densidade, polietileno de alta densidade, polietileno de baixa densidade linear, polietileno de ultra alto peso molecular e polietileno de ultra baixa densidade (Coutinho *et al.*, 2003).

Polietileno de baixa densidade (PEBD ou LDPE)

O processo de produção de PEBD utiliza pressões entre 100 e 300 MPa e temperaturas entre 100 e 300 °C. Temperaturas acima de 300 °C geralmente não são utilizadas, pois o polímero tende a se degradar. Vários iniciadores (peróxidos orgânicos) têm sido usados, porém o oxigênio é o principal. A reação é altamente exotérmica e assim uma das principais dificuldades do processo é a remoção do excesso de calor do meio reacional. Essa natureza altamente exotérmica da reação a altas pressões conduz a uma grande quantidade de ramificações de cadeia, as quais têm uma importante relação com as propriedades do polímero. Polietileno de baixa densidade é um polímero parcialmente cristalino (50 – 60%), cuja temperatura de fusão (T_m) está na região de 110 a 115 °C. Em relação à estrutura cristalina, o PEBD, quando comparado ao polietileno linear, apresenta cristallitos menores, menor cristalinidade e maior desordem cristalina, já que as ramificações longas não podem ser bem acomodadas na rede cristalina.

Polietileno de alta densidade (PEAD ou HDPE)

A principal diferença entre o processo de polimerização de etileno sob baixa pressão e o processo sob alta pressão está no tipo de sistema iniciador usado. Os iniciadores catalíticos utilizados para polimerizar sob pressões próximas à atmosférica foram descobertos por Ziegler e Natta, graças aos seus estudos sobre compostos organo-metálicos, particularmente organo-alumínio. O primeiro sistema catalítico que forneceu resultados satisfatórios foi uma combinação de trietil-alumínio e tetracloreto de titânio. Há processos que empregam outros

catalisadores, tais como: o processo Phillips, que utiliza catalisador à base de óxido de cromo suportado em sílica ou alumina e o processo da Standard Oil of Indiana, que utiliza óxido de níquel suportado em carvão. Sob a ação de catalisadores Ziegler-Natta, a polimerização ocorre sob pressões de etileno na faixa de 1 a 1,5 MPa e temperaturas na faixa de 20 a 80 °C em meio de hidrocarbonetos parafínicos em presença de um composto alquil-alumínio e um sal de Ni, Co, Zr ou Ti. Esses sistemas catalíticos são ativos o suficiente para permitir que a reação ocorra, inclusive, à pressão atmosférica e temperaturas inferiores a 100 °C. Nos processos industriais de produção, o peso molecular médio do polímero é controlado na faixa de 50.000 a 100.000 por processo de transferência de cadeia, geralmente com hidrogênio. No processo Phillips, a polimerização se realiza a baixas pressões, em torno de 5 MPa, e temperaturas brandas (inferiores a 100°C). Nesse processo, é empregado um catalisador suportado em alumina constituído de óxido de cromo, ativado por uma base. Comparado com o polietileno obtido com catalisadores Ziegler-Natta, o produto é menos ramificado e tem por isso maior densidade devido a mais alta cristalinidade. O polietileno linear é altamente cristalino (acima de 90%), pois apresenta um baixo teor de ramificações.

Polietileno linear de baixa densidade (PELBD ou LLDPE)

Nas polimerizações catalisadas por metais de transição a baixas pressões e temperaturas, a polimerização ocorre pelo mecanismo de coordenação aniônica. A propagação se dá por coordenação e inserção do monômero na ligação metal de transição-carbono. Essas ligações podem ser geradas por alquilação de um composto de metal de transição usando um alquil-alumínio. A redução do catalisador $\text{CrO}_3/\text{SiO}_2$ por uma olefina pode também fornecer sítios para polimerização. Compostos de metal de transição, mesmo os de baixo número de oxidação, ou seja, TiCl_2 , são capazes de atuar como catalisadores. O peso molecular pode ser controlado pela temperatura da reação e pela concentração de agente de transferência de cadeia. Hidrogênio tem sido o mais empregado por ser um agente de transferência de cadeia altamente efetivo com uma grande variedade de catalisadores. O tipo de catalisador empregado na polimerização tem um efeito significativo sobre a distribuição das ramificações de cadeias curtas. Essa distribuição é função da estrutura e dos centros ativos do catalisador, além das condições de polimerização. Toda molécula de monômero que é inserida na cadeia polimérica sofre a influência do catalisador. Geralmente, catalisadores metalocênicos fornecem uma distribuição de ramificações curtas mais homogênea do que os catalisadores Ziegler-Natta. Polietileno linear de baixa densidade (PELBD) é um copolímero de etileno com uma α -olefina (propeno, 1-buteno, 1-hexeno ou 1-octeno). O PELBD apresenta estrutura molecular de cadeias lineares com ramificações curtas e distribuição de peso molecular estreita quando comparada com a do polietileno de baixa densidade (PEBD). A microestrutura da cadeia dos copolímeros de etileno/ α -olefinas depende do tipo e da distribuição do comonômero usado, do teor de ramificações e do peso molecular dos polímeros. Esses parâmetros influenciam as propriedades físicas do produto final, pois atuam diretamente na cristalinidade e na morfologia semicristalina.

Polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM ou UHMWPE)

O processo de polimerização do PEUAPM emprega um catalisador Ziegler-Natta similar ao utilizado para o PEAD convencional. O processo pode ser em batelada ou contínuo.

A maioria dos PEUAPM é produzida pelo processo em lama, porém tanto a polimerização em solução quanto em massa são aplicáveis. O polímero é obtido como um pó fino que pode ser extrudado ou moldado por compressão. A polimerização é efetuada em uma ou mais etapas, utilizando-se um solvente inerte tipo hidrocarboneto, como isobutano, pentano ou hexano. A pressão utilizada fica entre 0,1 a 3 MPa e a temperatura de polimerização não ultrapassa 200 °C. O sistema catalítico empregado é um catalisador sólido, constituído por um composto de magnésio e um composto de titânio e utiliza como co-catalisador um triálquil-alumínio. Em relação à estrutura química, o PEUAPM e o PEAD são muito parecidos, sendo ambos polímeros de cadeia essencialmente linear. Na Tabela 2.4 pode ser vista a comparação entre as propriedades dos polietilenos de baixa, média, alta e ultra alta densidade.

Tabela 2.4: Comparação entre as propriedades dos polietilenos (Coutinho *et al.*, 2003).

Testes DIN, ASTM	Propriedades	Densidade dos polietilenos			Peso molecular ultra elevado (PEUAPM)
		Baixa	Média	Alta	
Físicas					
D(53479)	Densidade (g/ cm ³)	0,910-0,925	0,926-0,940	0,941-0,965	0,928-0,941
D(53473)	Absorção de água 24h, 3mm de espessura (%)	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Mecânicas					
D(53455)	Resistência à tração (10 ² Kgf/ cm ²)	0,4-1,4	0,8-2,4	2,1-3,8	2,8-4,2
D(53455)	Alongamento na ruptura (%)	90/800	50/600	20/1000	200/500
D(53457)	Módulo de flexão (10 ⁴ Kgf/ cm ²)	0,06-0,5	0,5-1,0	0,7-1,5	0,7-1,2
D256 (ASTM)	Resistência ao impacto (Kg)	Não quebra	-	-	Não quebra
D785 (ASTM)	Dureza Rockwell (R)	10	15	65	67
Térmicas					
D(52612)	Condutividade Térmica (10 ⁴ cal/s cm ² .°C/cm)	8,0	8,0-10,0	11,0-12,4	11,0
D(52328)	Expansão térmica linear (10 ⁻⁵ cm/°C)	20	15	14	15
D(53461)	Temperatura de deflexão (°C)	32-42	42-50	45-55	50
Ópticas					
D542 (ASTM)	Índice de refração	1,51	1,52	1,52	-
D1003 (ASTM)	Transmitância (%)	4-50	40-50	10-50	-

Polietileno de ultra baixa densidade (PEUBD ou ULDPE)

Desde o início das pesquisas sobre a síntese de polietilenos com catalisadores Ziegler-Natta, existe o desejo de se criar progressivamente materiais, com densidades mais baixas, por copolimerização. Entre o final de 1993 e início de 1994, foram lançados no mercado mundial diferentes tipos de resinas poliolefinicas sintetizadas com catalisadores metalocênicos. Dentre esses tipos, os copolímeros de etileno e 1-octeno, com teores acima de 20% em massa de comonômero, apresentam propriedades que os distinguem dos materiais elastoméricos

convencionais devido à presença de ramificações longas e ao alto teor de 1-octeno incorporado. Tais características tornam a densidade do material muito baixa e, em consequência, melhoram a reologia do fundido, elevam as propriedades físicas, reduzem o módulo, aumentam a resistência ao impacto, aumentam a transparência e facilitam o processamento. O PEUBD é o mais novo membro da família do polietileno. O tipo de comonômero, ou seja, o comprimento das ramificações e o teor de comonômero, determinam as propriedades do produto. Os catalisadores metalocênicos apresentam alta capacidade de incorporação de comonômeros α -olefínicos na cadeia polimérica, quando empregados em copolimerização. Devido a esse comportamento, os metallocenos dão origem a homopolímeros de etileno contendo ramificações longas, geradas a partir da incorporação de cadeias polietilênicas já terminadas. As resinas de polietileno de ultra baixa densidade (PEUBD) são produzidas pela Dow Química. Estas resinas, conhecidas como ATTANE®, oferecem maior resistência e flexibilidade a baixa temperatura. Estas resinas são ideais para produzir filmes para embalagens de líquidos, pois além de evitar infiltrações e derramamentos, a embalagem apresenta alta resistência ao rasgo. O processamento de filmes planos é feito por sopro ou extrusão. Na Tabela 2.5 pode ser vista as propriedades das resinas ATTANE® (site da Dow Química, 2004).

Tabela 2.5: Propriedades do Polietileno de ultra baixa densidade (PEUBD) – resinas ATTANE®

Testes	Propriedades Físicas	PEUBD
Resina		
D 1238 (ASTM)	Índice de Fluidez (190°C/ 2,16Kg) g/10min	0,8 – 4,0
D 792 (ASTM)	Densidade (g/ cm ³)	0,904 – 0,912
Método Dow- DSC	Temperatura de Fusão (°C)	123-124
D 1525 (ASTM)	Ponto de Amolecimento Vicat (°C)	71-93
Filme (51 µm)		
Método Dow	Resistência à perfuração (J/ cm ³)	17-22
D 1709 (ASTM)	Resistência ao Impacto (método B) (g)	607 a >850
D 1922 (ASTM)	Resistência ao Rasgo (g)	931-1039
D 882 (ASTM)	Tensão no escoamento (Mpa)	7-9
D 882 (ASTM)	Tensão na ruptura (Mpa)	33-52
D 882 (ASTM)	Alongamento na ruptura (%)	646-664
D 2457 (ASTM)	Brilho (45°)	54-90
D 1003 (ASTM)	Opacidade (%)	1,8-8

2.4.4 Tipos de catalisador

A diversidade de polietilenos, em grande parte, se deve à utilização de diferentes sistemas catalíticos. As tecnologias para a produção de polietileno utilizam catalisadores tipo Ziegler-Natta, catalisadores de óxidos metálicos e catalisadores metallocênicos.

Ziegler-Natta

Uma grande variedade de catalisadores está inserida nessa categoria, sendo utilizados para produção de outros polímeros, além do polietileno, tendo a capacidade de produzir tanto homopolímero quanto copolímero, em condições de baixa temperatura e de baixa pressão.

O catalisador Ziegler-Natta é constituído por um complexo de base metálica (alquil ou aieto) com um sal metálico de transição, esses metais base podem ser do grupo I e III da tabela periódica, que podem ser utilizados em conjunto com metais de transição do grupo IV e VIII. Um exemplo comum para a produção de polietileno de alta densidade são os complexos de trietil-alumínio (AlEt_3) com tetracloreto de titânio (TiCl_4). A Figura 2.7 ilustra o mecanismo de polimerização por coordenação do eteno com este tipo de catalisador, onde R é o radical livre.

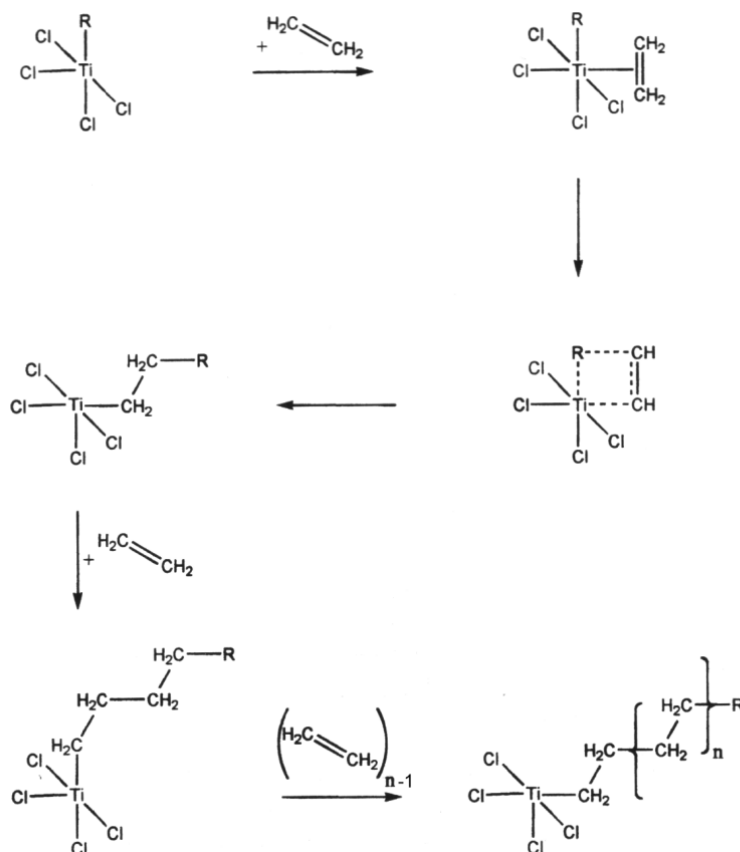


Figura 2.7: Polimerização de eteno utilizando catalisador Ziegler-Natta (Peacock, 2000).

Pode ser utilizado na polimerização em solução, geralmente em forma solúvel (catálise homogênea), e em reatores fase gás e lama (*slurry*) suportado em materiais como sílica (catálise heterogênea).

Óxido de Cromo

Os catalisadores de óxido metálico para produção de polietileno são feitos por dois métodos, o processo Phillips e o processo Standard Oil (conhecido também como Indiana). O

primeiro trabalha com catalisadores de óxido de cromo enquanto o segundo trabalha com óxido de molibdênio. Os catalisadores de cromo são os mais utilizados para a produção de polietileno de alta densidade. A Figura 2.8 ilustra o processo de formação do catalisador de óxido de cromo e o mecanismo de polimerização por coordenação do eteno.

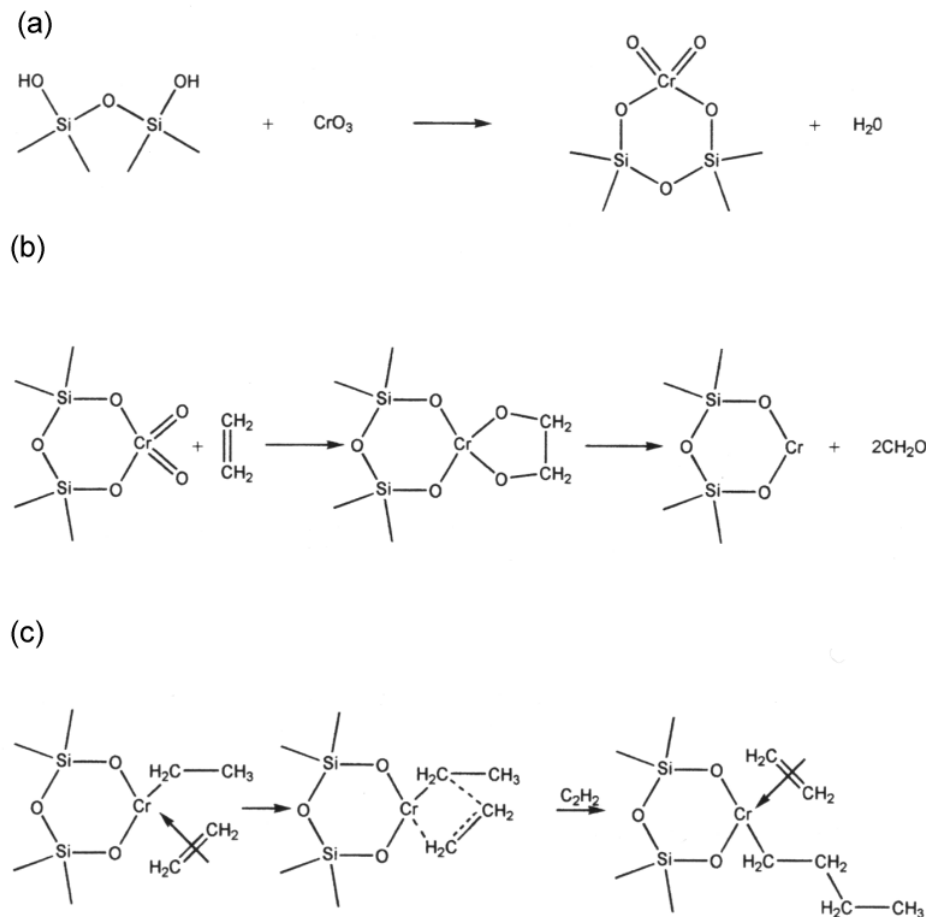


Figura 2.8: (a) processo de formação do catalisador (b) redução para uma valência mais baixa, estado ativado (c) possível forma como ocorre a reação de polimerização (Peacock, 2000).

Metallocenos

Os catalisadores metallocenos são considerados o mais importante desenvolvimento em tecnologia de catalisadores desde a descoberta dos sistemas Ziegler-Natta. A principal razão para a intensa atividade nessa área é que, comparada à tecnologia Ziegler-Natta convencional, os metallocenos oferecem algumas vantagens significativas de processo: são mais econômicos e mais eficientes, ou seja, são mais ativos e mais específicos, produzindo assim polímeros com propriedades especiais. A superioridade dos catalisadores à base de metallocenos está associada à sua capacidade de atuar no controle da microestrutura do polímero obtido, em especial com relação à distribuição de peso molecular, ao tamanho das ramificações e à incorporação de comonômero (teor e distribuição composicional) para a produção de copolímeros. Na verdade, esses sistemas solúveis são considerados catalisadores

de sítio único, ou seja, os sítios ativos são equivalentes em reatividade. Essas características permitem o maior controle das propriedades físicas do produto final.

Os catalisadores metallocênicos constituem uma família que inclui centenas de variações. Na forma mais generalizada, catalisadores metallocênicos são constituídos por um átomo metálico do grupo IV da tabela periódica (titânio, zircônio ou háfnio), atacado por dois ligantes ciclopentadienil substituintes, e dois ligantes alquil, haleto ou outro com um metilaluminoxano ($-MeAlO-$)_n. O metilaluminoxano é um co-catalisador comumente conhecido como MAO. A polimerização por coordenação que ocorre no sítio ativo do catalisador metallocênico é similar à reação que ocorre no sítio ativo de um catalisador Ziegler-Natta, como ilustrado na Figura 2.8. A Figura 2.9 mostra alguns exemplos de catalisadores metallocênicos.

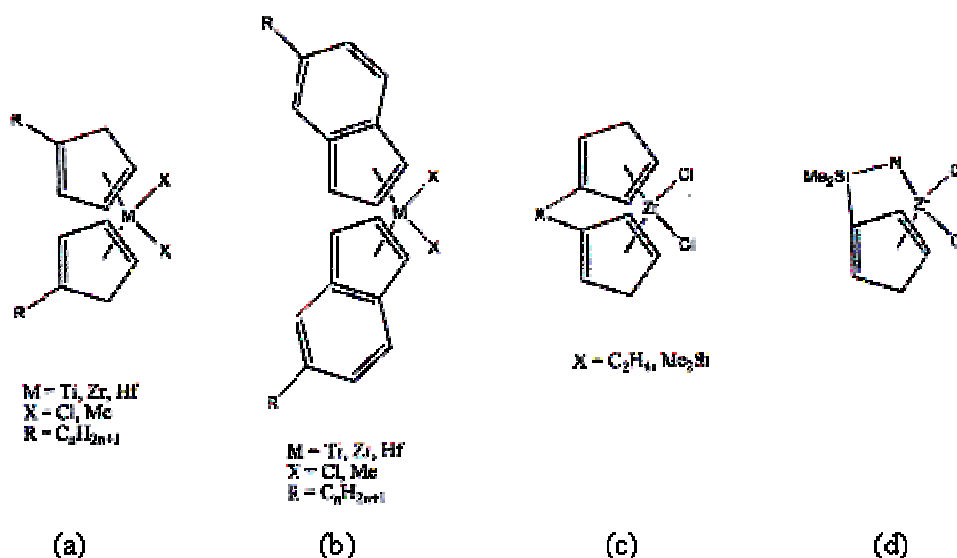


Figura 2.9: (a) Estrutura genérica do metalloceno (b) metalloceno genérico com substituinte indenil (c) "ponte" do metalloceno (d) "geometria restrita do catalisador" (Peacock, 2000).

2.5 Bibliografia

Chatzidoukas, C., Perkins, J. D., Pistikopoulos, E. N. e Kiparissides, C., "Optimal grade transition and selection of closed-loop controllers in a gas-phase olefin polymerization fluidized bed reactor", *Chemical Engineering Science* **58**, 3643-3658 (2003).

Coutinho, F. M. B., Mello, I., L. e Santa Maria, L. C., "Polietileno: Principais tipos, propriedades e aplicações", *Polímeros: Ciência e Tecnologia* **13(1)**, 1-13 (2003).

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

- Jacobsen, L. L, Lee, K. H. e Parrish, J. R., "Process for controlling gas phase fluidized bed polymerization reactor", *United States Patent*, 5,627,242, (1997, May, 6).
- McAuley, K.B., Talbot, J.P. e Harris, T.J., "A comparison of two-phase and well-mixed models for fluidized-bed polyethylene reactors", *Chemical Engineering Science* **49**, 2035-2045 (1994).
- Peacock, A.J., "Handbook of polyethylene", Marcel Dekker Inc, New York, 2000.
- Rasmussen, D. M., "Union Carbide Corporation - High density polyethylene polymerized in gas phase", *Chemical Engineering*, 104-105 (1972, September).
- Samples, P. K; William, A. M.; Parrish, J. R.; Hartley, I. J. e Lee, K. H., "Process control in the presence of chromium based catalysts", *United States Patent*, 5,844,054, (1998, December,1).
- Site da Dow Química, [http:// www.dow.com](http://www.dow.com), último acesso em abril de 2004.
- Site da Univation, [http:// www.univation.com](http://www.univation.com), último acesso em abril de 2004.
- Union Carbide Corporation – Chemical and Plastics Division, "Gas-phase, high-density polyethylene process", *Chemical Engineering*, 26-27 (1973, November).
- 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.* **75**, 6127-6133 (1953).
- Xie, T., McAuley, K. B., Hsu, J.C.C. e Bacon, D.W., "Gas phase ethylene polymerization: Production process, polymer properties, and reactor modeling", *Industrial and Engineering Chemistry Research* **33**, 449-479 (1994).
- Wagner B. E., Goecke, G. L. e Karol, F. J., "Process for the preparation of high density ethylene polymers in fluid bed reactors", *United States Patent*, 4,303,771, (1981, December, 1).

Capítulo 3

Modelagem do Processo

O desenvolvimento de um modelo que seja representativo do processo industrial de polimerização em leito fluidizado UNIPOL® e que contemple os fenômenos ocorridos na planta industrial tem como objetivo a análise da dinâmica e da estabilidade do reator inserido nesse processo, assim como o projeto de um controlador da temperatura do leito desse reator.

O modelo cinético desenvolvido por Gambetta (2001) teve como foco principal o reator do processo UNIPOL®. No caso, o catalisador escolhido foi o de óxido de cromo, pelo fato dele ser utilizado por mais tempo na produção e também por não se ter total compreensão dos seus efeitos. Como a aplicação mais direta desse modelo é na área de controle de processos, na melhoria do controle regulatório e de qualidade do produto, este serviu como ponto de partida para a elaboração deste trabalho.

O processo UNIPOL® contém além do reator, o reciclo do gás que estabelece a ligação entre o que sai da seção expandida e o que é alimentado na base desse reator, e o sistema de troca térmica onde é retirado o calor de polimerização que foi transferido para este gás. A fim de obter um modelo rigoroso desse processo que seja o mais próximo da realidade industrial, estes itens foram incluídos na modelagem através da implementação de balanços de massa e energia no reator e de um balanço de energia no sistema térmico.

3.1 Revisão Bibliográfica

O primeiro trabalho a mostrar a multiplicidade dos estados estacionários e o fenômeno da bifurcação em reatores de polimerização de olefinas em fase gasosa com catalisadores sólidos foi realizado por Choi e Ray (1985). Nas análises dos comportamentos dinâmicos, Choi e Ray (1985) usaram um modelo de reator que leva em conta a transferência de massa e calor entre a fase bolha e a fase emulsão do leito fluidizado, cujas correlações para o leito fluidizado foram obtidas, principalmente, a partir de Kunii e Levenspiel (1991).

McAuley (1991) apresenta um extenso trabalho que aborda os seguintes tópicos: i) análise dos principais problemas encontrados no controle dos reatores de polimerização e uma breve descrição do processo; ii) desenvolvimento de um modelo cinético para dois sítios (para catalisadores do tipo Ziegler-Natta), mostrando como utilizá-lo para obter previsões de produção, peso molecular médio e incorporação de copolímero; iii) desenvolvimento de um modelo dinâmico, utilizando a cinética previamente abordada, para uso em estudos de controle de produção e de propriedades; iv) metodologia para o cálculo de propriedades on-line; v) otimização de transições; e vi) controle de propriedades e atualização de parâmetros do modelo para utilização em controle.

McAuley *et al.* (1994) fizeram uma comparação dos resultados obtidos a partir de simulações de um modelo de reator em leito fluidizado, semelhante a Choi e Ray (1985) e um modelo de reator assumindo mistura perfeita (CSTR), com equações de fluidização para manter o tempo de residência das fases sólida e gasosa próximos do real. A conclusão de McAuley *et al.* (1994) é que o modelo de leito fluidizado pode ser aproximado por um reator assumindo mistura perfeita. Neste estudo também são feitas algumas modificações nas equações de fluidização usadas por Choi e Ray (1985).

Xie *et al.* (1994) fizeram uma revisão extensiva sobre o processo de polimerização em fase gás, catalisador, modelagem cinética e de reatores, propriedades e caracterização de produtos. Na modelagem cinética é apresentado um conjunto básico de reações para dois sítios, semelhante ao usado em McAuley (1991), podendo ser estendido para catalisadores de óxido de cromo. Também são mostradas as duas possíveis linhas para modelagem do reator, como um leito fluidizado, com transferência de massa e calor entre as fases (Choi e Ray, 1985, Talbot, 1990, McAuley *et al.*, 1994), e a outra, na qual o reator é considerado como perfeitamente misturado (CSTR) (McAuley *et al.*, 1994).

McAuley *et al.* (1995), utilizando um modelo de reator CSTR, fizeram uma análise das condições de operação na estabilidade do mesmo. Citam que a transferência de calor para as paredes do reator causa diferenças entre as dinâmicas de reatores de diferentes escalas. Chegaram a conclusão que podem obter resultados semelhantes ao do modelo utilizado por Choi e Ray (1985), com um modelo sem a consideração de transferência de massa e calor entre múltiplas fases. Através do modelo de reator CSTR de passe simples para leito fluidizado, propõem balanços de massa e energia no reator considerando que as fases gás e sólida estejam muito bem misturadas, que a concentração do gás ao longo do reator é constante e que a temperatura do reator é uniforme. Também concluem que a dinâmica do reator pode ser modificada pelo uso de outro sítio ativo com diferentes parâmetros cinéticos.

No trabalho desenvolvido por Zacca (1995) pode ser encontrado um modelo para reator de polimerização em leito fluidizado baseado no modelo de Choi e Ray (1985), reações para catalisador do tipo Ziegler-Natta e a definição da distribuição de momentos do polímero para cadeias em crescimento (vivo), cadeias terminadas (morto) e bulk (soma das cadeias em crescimento e terminadas).

Xie *et al.* (1995) fizeram um estudo da influência dos parâmetros cinéticos no peso molecular médio em massa do polímero, utilizando o modelo cinético apresentado em Xie *et al.* (1994) e considerando o reator de leito fluidizado como perfeitamente misturado (CSTR) (McAuley *et al.*, 1994). Os parâmetros cinéticos utilizados foram os mesmos utilizados por McAuley (1991).

Dadebo *et al.* (1997) apresentaram três diferentes modelos para um trocador de calor de passe simples, fluxo em contra-corrente e do tipo casco-tubos. Estes modelos variam em complexidade e foram considerados para a simulação do sistema de remoção de calor. Também foram utilizados no projeto e nos testes de controladores de temperatura.

Gambetta (2001) desenvolveu dois modelos cinéticos para o processo UNIPOL® de polimerização de eteno com catalisadores de cromo. Um modelo chamado de modelo completo foi desenvolvido visando estudos de processo e de controle, e o segundo, chamado de modelo reduzido foi desenvolvido a partir do modelo completo, com o objetivo de ser utilizado na estimação de parâmetros.

3.2 Discussão sobre o tipo de modelo empregado

O modelo da unidade industrial de polimerização do processo UNIPOL® abrange o modelo do reator e o modelo de seu sistema térmico, cuja interação é feita através do sistema de recirculação de gás.

O sistema térmico do processo UNIPOL® foi modelado para estudos de estabilidade e dinâmicas do sistema, e posterior estudo de controle de temperatura do leito. O controlador de temperatura atua na retirada do calor da reação de polimerização por um sistema térmico com capacidade limitada, sendo um fator limitante da produção. Todo o calor gerado é transferido para o gás de reciclo que deixa o reator pela seção expandida e retorna a sua base após a retirada desse calor na sua passagem através de um trocador de calor.

Como o modelo do reator usado neste trabalho teve como ponto de partida os modelos completo e reduzido para o reator do processo UNIPOL® desenvolvidos por Gambetta (2001), estes modelos são brevemente detalhados a seguir.

O modelo completo envolve, além da cinética de reação, o sistema de recirculação de gás, controladores e transferências de massa e calor entre as duas fases distintas (bolha e emulsão) que constituem o leito fluidizado, conforme pode ser observado na Figura 3.1.

Este modelo usa como variáveis de entrada, as vazões dos componentes gasosos, a temperatura e a vazão do gás de reciclo, a vazão de retirada de produto e a vazão da purga. O modelo é baseado em balanços de massa e energia para todos os componentes gasosos na fase-gás (emulsão e bolha) e na seção expandida. Na fase sólida são feitos balanços de massa para todos os tipos de sítios e a distribuição dos momentos do polímero, responsável pelo cálculo das propriedades médias do polímero por tipo de sítio e grupo terminal, incluindo as

massas molares médias, a polidispersão, o número de cadeias de polímeros vivo e morto e a composição do polímero.

Nesse modelo foram utilizadas as malhas de controle para mantê-lo estável e em condições operacionais próximas as do reator real, para que então os parâmetros cinéticos em conjunto com as condições de operação, pudessem prever a produção e propriedades do polímero de acordo com a da planta real. Os controladores usados nesse modelo são os seguintes:

- Controle de inventário de sólido no reator para manter o nível do leito fluidizado, cujo *setpoint* é a massa do leito (medida em planta através da queda de pressão no leito);
- Controle da pressão total do reator através da alimentação de eteno;
- Controle da pressão parcial do eteno pela vazão de nitrogênio, que é um gás inerte à reação;
- Controle da pressão parcial de hidrogênio é controlada através da vazão de alimentação do mesmo;
- Controle da temperatura do reator pela temperatura do gás de reciclo na entrada do reator. Na planta industrial, por sua vez, a temperatura do gás de reciclo é controlada pela vazão de água e vapor no trocador de calor (controle em cascata).

Na Figura 3.1, pode ser visto o esquema do modelo do reator e, como cada região do reator se relaciona com as demais, assim como a forma com que cada uma das regiões está dividida.

A fase emulsão é constituída por três fases distintas distribuídas de forma homogênea, a fase sólida (polímero, catalisador e co-catalisador - alquil-alumínio), a fase gás formada pelo gás em fluxo para manter condições de mínima fluidização, e a fase gás adsorvida pelo polímero, sempre associada a fase sólida. Na fase emulsão ocorre a adição de catalisador e a retirada de produto, com as mesmas propriedades da fase emulsão.

A fase sólida da emulsão é constituída pelo polímero gerado pela reação e considerada isenta de gás, com sua densidade e índice de fluidez dados por correlações, obtidas de McAuley (1991) e Peacock (2000). O grau de inchamento e cristalinidade da partícula são considerados constantes.

A fase gás adsorvida é constituída pelo gás que se encontra adsorvido no polímero amorfo da fase sólida e no espaço não ocupado pelo polímero no interior das partículas, dado pelo inchamento da partícula. Esse gás se encontra em equilíbrio com a fase gás da emulsão, com a relação entre elas podendo ser obtida em Hutchinson (1995).

As reações que ocorrem na fase sólida e que envolvem componentes gasosos, utilizam a composição da fase gás adsorvida no cálculo de suas taxas de reação.

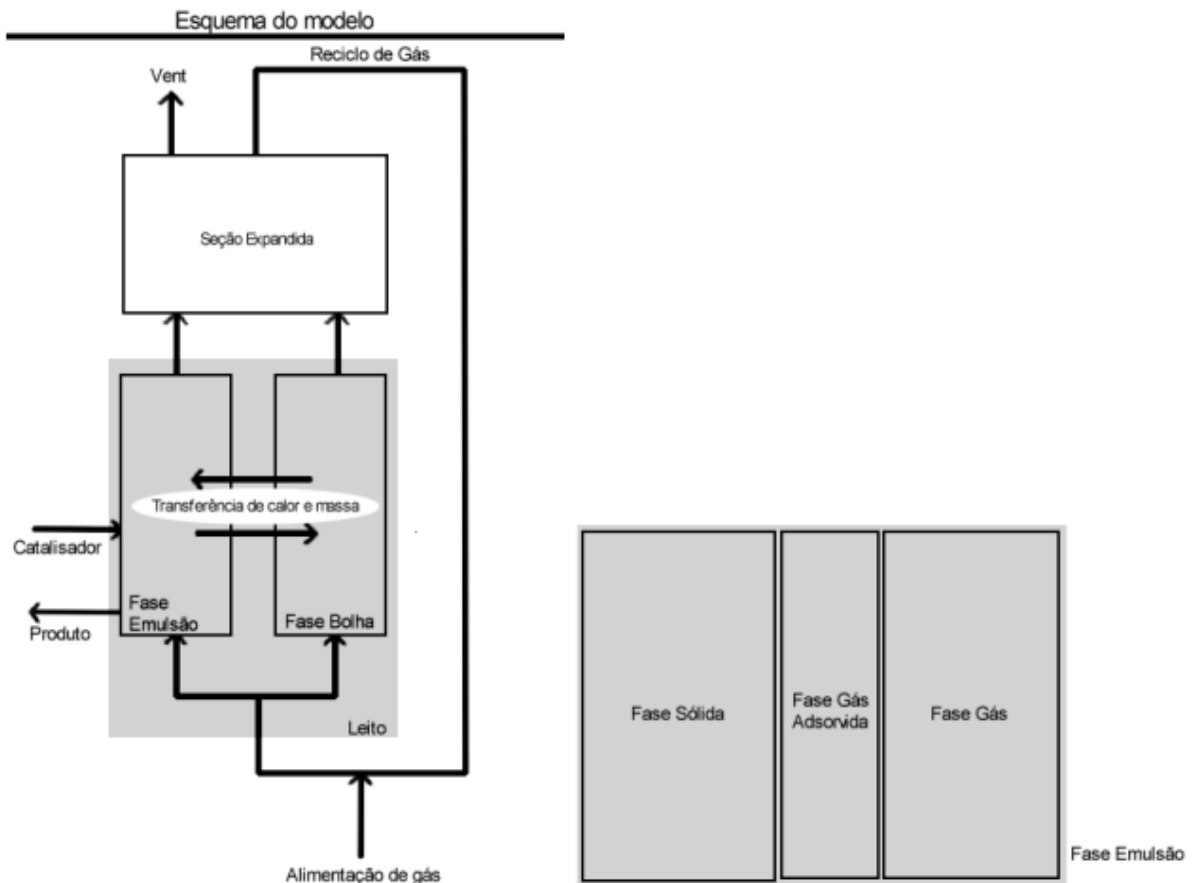


Figura 3.1: Esquema do modelo completo do reator (Gambetta, 2001).

Todo calor gerado no reator é originário da reação de propagação de cadeia e é considerado totalmente distribuído uniformemente na fase emulsão.

A fase gás é formada pelo fluxo de gás necessário para manter a fase emulsão nas condições de mínima fluidização.

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

O modelo reduzido, proposto por Gambetta (2001), foi desenvolvido a partir do modelo completo, tendo seu principal uso na estimação de parâmetros, uma vez que ele não necessita de malhas de controle para se manter nas condições de operação encontradas no reator industrial, o que é necessário para prever a produção e propriedades do polímero de acordo com a da planta real.

As transferências de calor e massa entre as fases bolhas e emulsão estão presentes somente no modelo completo.

As malhas de controle sugeridas no modelo completo para reproduzir as condições operacionais reais foram retiradas, considerando uma situação de controle perfeito, onde as

variáveis antes controladas no modelo completo tornam-se variáveis de entrada, obtidas por dados da planta industrial. As informações disponíveis são a temperatura do leito, temperatura da região expandida, frações molares dos componentes na região expandida e a massa do leito. A exceção da temperatura da região expandida todas as outras são variáveis controladas do processo.

Na comparação entre os dois modelos, pode-se observar no trabalho de Gambetta (2001) que o modelo reduzido obteve resultados similares aos obtidos no modelo completo. Essa comparação serviu para indicar que o modelo reduzido conseguirá representar a planta se o modelo completo também o fizer, e que os parâmetros cinéticos obtidos com o modelo reduzido poderão ser utilizados com o modelo completo.

O modelo do reator desenvolvido nesse trabalho utilizou características tanto do modelo completo, quanto do modelo reduzido de Gambetta (2001). A implementação seguiu o esquema em blocos, mostrado na Figura 3.2.

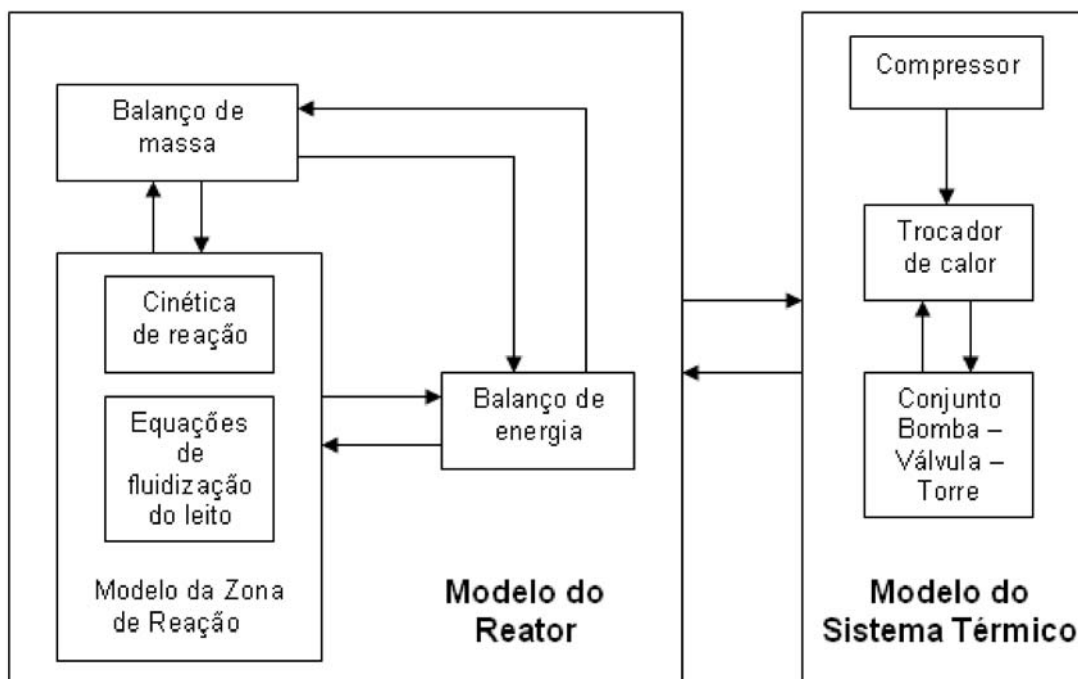


Figura 3.2: Modelagem do Processo.

A implementação em módulos individuais conforme a Figura 3.2, facilitou o ajuste de cada um dos modelos, já que a instrumentação da planta industrial gera dados suficientes para a simulação de cada módulo separadamente. Além disso, a empresa onde opera o reator industrial tinha disponível os parâmetros cinéticos ajustados para o modelo reduzido de Gambetta (2001) (Relatório Interno, 2002), sendo, nesse caso, apenas necessário o ajuste dos parâmetros dos demais modelos desenvolvidos.

O modelo da zona de reação (Figura 3.2), equivalente ao modelo reduzido de Gambetta (2001), envolve equações cinéticas e equações de fluidização, e suas variáveis de entrada podem ser alimentadas diretamente como dados da planta industrial ou previstas pelo

modelo do reator. Entre essas variáveis, estão as concentrações dos gases e a temperatura do leito, que são variáveis controladas no processo, estimadas através dos balanços de massa e energia para tornar possível a análise dos comportamentos dinâmicos do reator e o projeto do controlador da temperatura do leito.

Os balanços de massa e energia no reator. Esses balanços foram desenvolvidos conforme espaço delimitado com um tracejado na Figura 3.3.

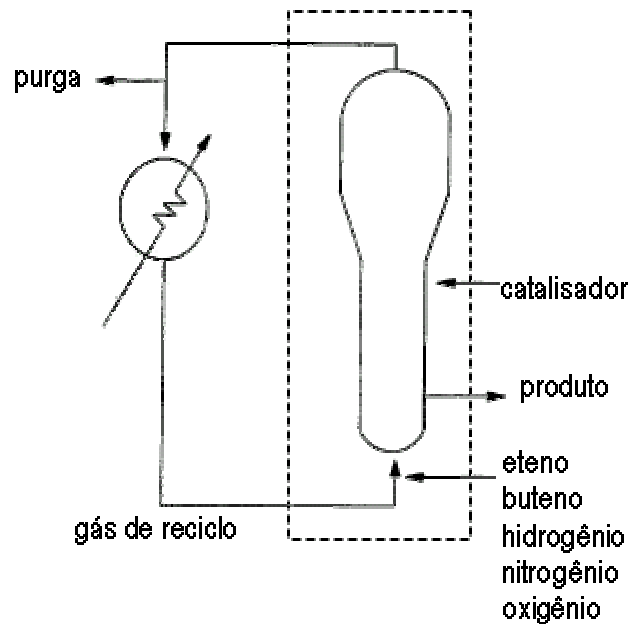


Figura 3.3: Sistema do reator de polimerização em fase gasosa de polietileno – UNIPOL®.

Na implementação dos balanços de massa e energia no sistema do reator considerou-se que tanto a fase gás quanto às fases sólidas estão muito bem misturadas. Considerou-se também que a temperatura do leito é uniforme e que a massa de polímero é constante, resultando em um controle perfeito do nível do reator.

Para determinar a temperatura do leito do reator, é preciso conhecer as temperaturas dos gases frescos de alimentação, obtidos por dados industriais, e a temperatura do gás de reciclo quando retorna a base do reator, ou seja, após seu resfriamento na saída do trocador de calor. Com isso, houve a necessidade da implementação do modelo do sistema de troca térmica do processo UNIPOL®.

Na Tabela 3.1, é mostrado o uso das variáveis de processo obtidas por dados da planta industrial que precisam ser preditas por meio de modelos para descrever o processo UNIPOL®. A necessidade da predição dessas variáveis justifica a implementação de cada um dos modelos desenvolvidos nesse trabalho.

Tabela 3.1: Modelos que predizem e que utilizam as variáveis de processo necessárias para a representação do processo UNIPOL®.

	Modelo da Zona de Reação (cinética e leito)	Balço de Massa no Reator	Balço de Energia no Reator	Modelo do Sistema Térmico
Concentrações dos gases	v_{in}	v_{out}	v_{in}	-
Temperatura do leito	v_{in}	v_{in}	v_{out}	v_{in}
Temperatura do gás de reciclo	-	-	v_{in}	v_{out}

onde v_{in} e v_{out} representam, respectivamente, as variáveis de entrada e de saída do modelo em questão.

3.3 Modelagem do Reator

3.3.1 Modelagem da zona de reação

Como a fração molar dos componentes, a pressão e a temperatura na região expandida são medidas, é possível através da equação dos gases ideais obter a concentração de cada componente na mesma. Adicionalmente, de acordo com McAuley *et al.*(1994), é possível aproximar o leito (emulsão e bolha) por um reator CSTR. Também, como a conversão por ciclo no reator é muito baixa, dada pela baixa razão entre vazão mássica alimentada de monômero e vazão mássica do reciclo, pode-se considerar a composição dos gases da seção expandida similar a do leito.

Como somente o oxigênio não possui medida por cromatografia na planta industrial, Gambetta (2001) determinou a sua concentração no modelo através de sua vazão medida e um balanço de massa para este componente.

O balanço de massa para o oxigênio foi dado por:

$$\frac{d[O]}{dt} = \frac{\frac{W_{fO}}{\bar{M}_{O_2}} - (Q_p \cdot \varepsilon_{mf} + Q_v)[O] + R_o}{V_g + V_d + V_b} \quad (3.1)$$

onde $[O]$ é a concentração de oxigênio no reator, W_{fO} é a vazão mássica de alimentação de oxigênio, \bar{M}_{O_2} é a massa molar do oxigênio Q_p é a vazão volumétrica da retirada de produto, ε_{mf} é a porosidade do leito, Q_v é a vazão volumétrica da purga, R_o é taxa de reação de oxigênio, V_g , V_d e V_b , são respectivamente, os volumes da fase gás, seção expandida e fase bolha.

Visando a remoção dos balanços de energia do modelo, utilizou-se como entrada a temperatura do leito medida em planta. Da mesma forma, o balanço de massa global de sólido foi substituído pela medição de planta. Esta simplificação no modelo pode causar desvios durante transições de nível, mas como o nível é normalmente uma variável bem controlada, sem transições de *setpoint*, não se espera que os dados contenham variações significativas de nível.

A Tabela 3.2 mostra os balanços de massa que permaneceram no modelo do reator, após a redução do modelo.

Tabela 3.2: Balanços de massa e energia do modelo reduzido, com o respectivo número de equações no modelo, dependendo do número de sítios (ns) e do número de monômeros (nm) utilizados.

Fase Sólida	Balanço de sítios potenciais
	Balanço de sítios ativos (ns)
	Balanço de sítios mortos
	Balanço de alquil-alumínio
	Balanço dos momentos de ordem zero vivo (ns x nm)
	Balanço dos momentos de ordem zero bulk (ns)
	Balanço dos momentos de ordem um vivo (ns x nm x nm)
	Balanço dos momentos de ordem um bulk (ns x nm)
Fase Gás	Balanço dos momentos de ordem dois bulk
	Balanço de oxigênio

Além da redução mencionada acima, pode-se notar que todo equacionamento referente aos balanços quasi-estacionários de massa e energia da fase bolha tornaram-se desnecessários. O reciclo de gás, que tinha como principais funções a interligação entre a região expandida e o fundo do reator, a alimentação de componentes e a remoção de calor do reator pela entrada do gás a uma temperatura mais baixa, também foi removido. A remoção do reciclo de gás contribuiu para a aceleração da simulação.

Cinética de Reação

O modelo cinético desenvolvido por Gambetta (2001) foi baseado nos trabalhos de McAuley (1991), Xie et al. (1994) e Zacca (1995), para catalisadores do tipo vanádio/titânio (Ziegler-Natta). Segundo Xie et al. (1994), a cinética utilizada para catalisadores Ziegler-Natta pode ser estendida para catalisadores de cromo (Phillips). Na Tabela 3.3 são mostradas as reações implementadas e os componentes envolvidos nas respectivas reações.

Tabela 3.3: Reações implementadas no modelo cinético e os componentes envolvidos.

	Monômero	Hidrogênio	Oxigênio	Alquil-Alumínio	Espontânea
Ativação de sítios	X	X		X	X
Iniciação de cadeia	X				
Propagação de cadeia	X				
Transferência de cadeia	X	X	X		X
Desativação de sítios	X	X	X	X	X
Transformação de sítios					X
Reações com alquil-alumínio			X		

No modelo cinético de Gambetta (2001), assume-se que todas as reações seguem o modelo de Arrhenius (equação 3.2) e que o comprimento de cadeia do polímero não afeta as taxas de reação (Xie *et al.*, 1994).

$$k = k_0 \cdot e^{-E/R.T} \quad (3.2)$$

onde k é a velocidade da reação, k_0 é a constante pré-exponencial, E é a energia de ativação, R é a constante dos gases e T é a temperatura do leito.

As equações cinéticas, as taxas de reação por componente e a distribuição de momentos utilizadas no modelo são as mesmas utilizadas por Gambetta (2001) e estão listadas no Anexo A.

Fases

Para realizar o balanço de massa e energia no reator, que serão descritos nos próximos itens, deve-se conhecer o volume de cada uma das regiões mencionadas anteriormente.

Os volumes das fases emulsão (V_g), bolha (V_b) e da seção expandida (V_d), em relação ao volume da fase sólida (V_s), podem ser dados, respectivamente, pelas equações 3.3, 3.4 e 3.5.

$$V_g = \frac{V_s \cdot \varepsilon_{mf}}{(1 - \varepsilon_{mf})} \quad (3.3)$$

$$V_b = \frac{V_s \cdot \delta^*}{(1 - \varepsilon_{mf})(1 - \delta^*)} \quad (3.4)$$

$$V_d = V - V_g - V_b - V_s - V_{gs} \quad (3.5)$$

onde ε_{mf} é a porosidade do leito, δ^* é a fração de bolhas, V é o volume total do reator e V_{gs} é o volume da fase gás adsorvida. Este último não é calculado no modelo reduzido de Gambetta, (2001), pois neste modelo, não está sendo considerada a transferência de massa entre as fases do reator, conforme dito anteriormente.

A massa específica do gás pode ser escrita da seguinte maneira:

$$\rho_0 = \sum_{i=1}^{nm} [M_i] \cdot \bar{M}_{M_i} + [H] \cdot \bar{M}_H + [N] \cdot \bar{M}_N + [O] \cdot \bar{M}_O + [I_{OS}] \cdot \bar{M}_{I_{OS}} \quad (3.6)$$

onde $[M_i]$, $[H]$, $[N]$ e $[I_{OS}]$ são, respectivamente, as concentrações molares do monômero de tipo i , do hidrogênio, do nitrogênio e do inerte orgânico saturado.

Equações de fluidização

Estas equações fornecem ao modelo a capacidade de prever as condições da fluidização do leito, onde o conjunto básico de equações de fluidização pode ser obtido em Choi e Ray (1985), esse conjunto apresenta algumas modificações em McAuley et al. (1994). A referência principal utilizada em todos os trabalhos foram a primeira ou segunda edição de Kunii e Levenspiel (1991), onde a maioria dessas equações pode ser encontrada em sua forma original.

As equações de fluidização utilizadas no modelo são as mesmas utilizadas por Gambetta (2001) e estão listadas no Anexo B.

Reciclo de gás

A informação da vazão mássica total do reciclo é uma entrada do modelo da zona de reação, obtida por dado industrial. Esta vazão é necessária ao modelo, para que este possa prever as condições de fluidização e, conseqüentemente, a porosidade do leito, mantendo assim o valor do tempo de residência da fase sólida similar ao da planta real.

A vazão volumétrica do gás de reciclo (Q_0) é função da vazão mássica total (W_0) e da massa específica do gás (ρ_0).

$$Q_0 = \frac{W_0}{\rho_0} \quad (3.7)$$

A partir destas informações é possível calcular a velocidade superficial (U_0) na entrada do leito, necessária para utilizar as equações de fluidização.

$$U_0 = \frac{Q_0}{A} \quad (3.8)$$

onde A é a área da seção transversal do leito.

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

$$U_r = \frac{U_0}{U_{mf}} \quad (3.9)$$

As informações como fração de bolhas, porosidade do leito e velocidade mínima de fluidização que são necessárias aos balanços de massa e energia do reator e ao modelo do sistema térmico, são obtidas pelas equações de fluidização.

3.3.2 Balanço de Massa no Reator

A alimentação de gases no reator é composta pelo gás de reciclo e pelos gases frescos que, como visto anteriormente, são compostos por monômeros, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio, inertes orgânicos saturados e traços de outros componentes..

Para obter a composição dos gases em todo o reator, foi feito um balanço de massa para os componentes gasosos mais significativos. Pela análise da composição são do reator industrial, esses componentes são: os monômeros, o hidrogênio, o nitrogênio e os inertes orgânicos saturados. Cabe salientar que a composição do oxigênio já está sendo determinada no modelo reduzido. Os gases incluídos no balanço de massa do reator foram considerados como gases ideais.

A quantidade de cada um dos gases que sai do reator pode ser obtida através da sua concentração molar na vazão volumétrica total purgada e na vazão volumétrica total de retirada do produto do reator, e pela sua taxa de reação.

No caso do hidrogênio, a taxa de consumo pode ser desprezada devido ao fato desta ser muito menor que os outros termos na Equação 3.11.

$$\frac{d[M_i]}{dt} = \frac{\frac{W_{fM_i}}{M_{M_i}} - (Q_p \cdot \varepsilon_{mf} + Q_v)[M_i] - R_{M_i} - \frac{W_{fM_i} \cdot f_p}{M_{M_i}}}{V_g + V_d + V_b} \quad (3.10)$$

$$\frac{d[H]}{dt} = \frac{\frac{W_{fH}}{M_{H_2}} - (Q_p \cdot \varepsilon_{mf} + Q_v)[H]}{V_g + V_d + V_b} \quad (3.11)$$

$$\frac{d[N]}{dt} = \frac{\frac{W_{fN}}{M_{N_2}} - (Q_p \cdot \varepsilon_{mf} + Q_v)[N]}{V_g + V_d + V_b} \quad (3.12)$$

$$\frac{d[I_{OS}]}{dt} = \frac{\frac{W_{f_{OS}}}{\bar{M}_{I_{OS}}} - (Q_p \cdot \varepsilon_{mf} + Q_v)[I_{OS}]}{V_g + V_d + V_b} \quad (3.13)$$

onde $[M_i]$, $[H]$, $[N]$ e $[I_{OS}]$ são, respectivamente, as concentrações molares de monômero i , hidrogênio, nitrogênio e inerte orgânico saturado no reator, $W_{f_{M_i}}$, W_{f_H} , W_{f_N} e $W_{f_{OS}}$ são, respectivamente, as vazões mássicas de monômero i , hidrogênio, nitrogênio e inerte orgânico saturado, \bar{M}_{M_i} , \bar{M}_{H_2} , \bar{M}_{N_2} e $\bar{M}_{I_{OS}}$ são, respectivamente, as massas molares de monômero i , hidrogênio, nitrogênio e inerte orgânico saturado. f_p é o fator de perda global de monômero no sistema de descarga de polímero, Q_p é a vazão volumétrica da retirada de produto, ε_{mf} é a porosidade do leito, Q_v é a vazão volumétrica da purga, R_{M_i} é a taxa de reação do monômero i . V_g , V_d e V_b são, respectivamente, os volumes da fase gás, seção expandida e fase bolha.

3.3.3 Balanço de Energia no Reator

O balanço de energia no reator tem como objetivo prever a temperatura de seu leito.

Assumindo que as fases gás e sólida estão muito bem misturadas e que a temperatura do reator é uniforme (McAuley, 1995), o balanço de energia do reator é dado por:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{H_f + H_g - H_{top} + H_{reac}}{m_{Sis} \cdot c_{pSis}} \quad (3.14)$$

onde T é a temperatura do leito do reator. Os demais termos da equação do balanço de energia são definidos a seguir:

A capacidade térmica do reator $m_{Sis} \cdot c_{pSis}$ é determinada pela capacidade térmica da estrutura metálica do vaso $m_R \cdot c_{pR}$, e pela capacidade térmica do seu leito $m_B \cdot c_{pB}$.

$$m_{Sis} \cdot c_{pSis} = m_R \cdot c_{pR} + m_B \cdot c_{pB} \quad (3.15)$$

m_R e c_{pR} são, respectivamente, a massa metálica do vaso e o calor específico isobárico do metal constituinte desse vaso, que no caso é o aço-carbono, m_B é a massa do leito, c_{pB} é o calor específico isobárico do leito, que depende da fase gasosa e da fase sólida que constituem este leito.

$$c_{pB} = c_{ppol} \cdot (1 - \varepsilon_{mf}) + c_{pg} \cdot \varepsilon_{mf} \quad (3.16)$$

onde c_{ppol} é a capacidade calorífica mássica isobárica do polímero e c_{pg} , o calor específico isobárico do gás, determinado na Equação 3.17:

$$c_{pg} = \frac{\bar{C}_{pg}}{\bar{M}_g} \quad (3.17)$$

$$\bar{c}_{pg} = \sum_j x_j \cdot \bar{c}_{pgj} \quad (3.18)$$

$$\bar{M}_g = \sum_j x_j \cdot \bar{M}_j \quad (3.19)$$

onde:

$$x_j = \frac{[C_j]}{C_T} \quad (3.20)$$

$$C_T = \frac{P}{R.T} \quad (3.21)$$

onde C_j é o componente gasoso que pode ser o monômero do tipo i (M_i), hidrogênio (H), nitrogênio (N), oxigênio (O) e inertes orgânicos (I_{os}). Os termos $[C]$ e x_j são, respectivamente, a concentração e a fração molar para cada componente gasoso no reator. \bar{M}_g é a massa molar média do gás no reator e \bar{M}_j é a massa molar do componente gasoso j . Os termos C_T , T , P são, respectivamente, a concentração total do gás no reator, a temperatura do leito e a pressão total do reator. R é a constante universal dos gases.

\bar{c}_{pgj} é o calor específico isobárico molar para cada um dos compostos que constituem o gás no reator determinada pela Equação 3.22 (Reid *et al.*, 1987):

$$\bar{c}_{pgj} = A_j + B_j \cdot T + C_j \cdot T^2 + D_j \cdot T^3 \quad (3.22)$$

onde A_j , B_j , C_j , D_j são as constantes para calcular o calor específico isobárico do gás ideal, com \bar{c}_{pgj} em J/mol.K e T em Kelvin, que podem ser vistas na Tabela 3.4.

Tabela 3.4: Constantes usadas na Equação 3.22 para calcular o calor específico isobárico do gás ideal para cada um dos componentes da corrente gasosa de alimentação do reator.

	A_j	B_j	C_j	D_j
Eteno	3,806	$1,566 \cdot 10^{-1}$	$-8,348 \cdot 10^{-5}$	$1,755 \cdot 10^{-8}$
Buteno	-2,994	$3,532 \cdot 10^{-1}$	$-1,990 \cdot 10^{-4}$	$4,465 \cdot 10^{-8}$
Hidrogênio	$2,714 \cdot 10^{-1}$	$9,274 \cdot 10^{-3}$	$-1,381 \cdot 10^{-5}$	$7,645 \cdot 10^{-9}$
Nitrogênio	$3,115 \cdot 10^{+1}$	$-1,357 \cdot 10^{-2}$	$2,680 \cdot 10^{-5}$	$-1,168 \cdot 10^{-8}$
Oxigênio	-4,413	$5,820 \cdot 10^{-1}$	$-3,119 \cdot 10^{-4}$	$6,494 \cdot 10^{-8}$
Inerte Orgânico	$2,811 \cdot 10^{+1}$	$-3,680 \cdot 10^{-6}$	$1,746 \cdot 10^{-5}$	$-1,065 \cdot 10^{-8}$

A entalpia das alimentações do reator é dividida em duas partes, a entalpia H_g associada ao gás de reciclo que retorna ao reator pela sua base:

$$H_g = W_0 \cdot c_{p0} \cdot (T_0 - T_{ref}) \quad (3.23)$$

e a entalpia H_f associada às alimentações frescas do reator:

$$H_f = W_f \cdot c_{pf} \cdot (T_f - T_{ref}) \quad (3.24)$$

onde T_{ref} é a temperatura de referência do sistema.

Na Equação 3.23, W_0 , T_0 e c_{p0} são, respectivamente, a vazão mássica, a temperatura e o calor específico isobárico para o gás de reciclo.

$$c_{p0} = \frac{\bar{c}_{p0}}{\bar{M}_0} \quad (3.25)$$

onde \bar{M}_0 ($= \bar{M}_g$) é a massa molar média do gás de reciclo. O calor específico isobárico molar para o gás de reciclo \bar{c}_{p0} é também determinado pela Equação 3.22 (Reid *et al.*, 1987), na sua respectiva temperatura T_0 .

Na Equação 3.24, W_f , c_{pf} e T_f são, respectivamente, a vazão mássica, o calor específico isobárico e a temperatura ponderada das alimentações do reator, constituídas pelos gases frescos.

$$W_f = \sum_j W_{fj} \quad (3.26)$$

$$c_{pf} = \frac{\bar{c}_{pf}}{\bar{M}_f} \quad (3.27)$$

$$T_f = \sum_j x_{fj} \cdot \frac{\bar{c}_{pfj} \cdot T_{fj}}{c_{pf}} \quad (3.28)$$

onde:

$$x_{fj} = \frac{\frac{W_{fj}}{\bar{M}_j}}{\frac{W_f}{\bar{M}_f}} \quad (3.29)$$

$$\bar{c}_{pf} = \sum_j x_j \cdot \bar{c}_{pfj} \quad (3.30)$$

$$\bar{M}_f = \frac{W_f}{\sum_j \frac{W_{fj}}{\bar{M}_j}} \quad (3.31)$$

onde j é o componente gasoso que pode ser o monômero i (M_i), o hidrogênio (H), o nitrogênio (N), o oxigênio (O) e o inerte orgânico saturado (I_{OS}). Os termos x_{fj} , \bar{M}_j , W_{fj} e T_{fj} são, respectivamente, a fração molar, a massa molar, a vazão e a temperatura de cada gás na alimentação fresca e o termo \bar{M}_f representa a massa molar média da alimentação fresca.

\bar{c}_{pfj} é o calor específico isobárico molar para cada um dos gases que constituem o *make up* da corrente de alimentações de gases frescos para o reator, também determinada pela Equação 3.22 (Reid *et al.*, 1987), na respectiva temperatura de alimentação T_{fj} .

A entalpia H_{top} associada ao polímero e ao gás de reciclo que deixam o reator é:

$$H_{top} = W_p \cdot c_{ppol} \cdot (T - T_{ref}) + (W_0 + W_v) \cdot c_{pg} \cdot (T - T_{ref}) \quad (3.32)$$

onde W_p e W_v são, respectivamente, a vazão mássica do produto e da purga.

A entalpia H_{reac} associada à reação que ocorre no reator:

$$H_{reac} = mon_{inc} \cdot (-\Delta H_{reac}) \quad (3.33)$$

onde mon_{inc} é a produção (taxa de monômero incorporado) obtida pelo modelo cinético e $(-\Delta H_{reac})$ é o calor da reação de polimerização.

A taxa de calor perdido através da parede do reator é desprezível pois é muito menor que os outros termos da Equação do balanço de energia (Equação 3.14) (McAuley, 1995).

3.3.4 Propriedades de Qualidade do Produto

Uma vez que todas as equações requeridas para simulação do processo estão definidas, é possível agregar algumas equações que forneçam características do produto em função das condições de operação.

Algumas correlações empíricas para o índice de fluidez e densidade do polímero podem ser obtidas a partir dos graus de polimerização médios calculados em função dos momentos (Anexo A). Os parâmetros dessas correlações podem ser ajustados a partir de dados experimentais.

O índice de fluidez do polímero pode ser obtido por (McAuley, 1991):

$$MI = \left(\frac{\bar{M}_w}{111525} \right)^{-3,47} \quad (3.34)$$

onde o \bar{M}_w é a massa molar média em massa do polímero.

A densidade do polímero, para dois monômeros, segundo McAuley (1991), pode ser dada por:

$$\rho_s = 0,966 - a.C_x^b \quad (3.35)$$

onde o valor de 0,966 é a densidade do polímero quando ele é unicamente constituído de eteno (homopolímero) e C_x é a fração de comonômero incorporado ao polímero; a e b são parâmetros que devem ser estimados utilizando dados de laboratório. Para o caso dos monômeros serem eteno e buteno, a e b valem, respectivamente, 0,65798 e 0,76503. Esses valores foram estimados utilizando dados publicados em McAuley (1991). A fração de comonômero incorporado ao polímero também pode ser obtida utilizando os momentos do polímero (Anexo A).

3.4 Modelagem do Sistema de Troca Térmica

A modelagem do sistema térmico do reator UNIPOL® tem como objetivo prever a temperatura do gás de reciclo do reator na realimentação do reator. A predição desta variável é muito importante no estudo do controle da temperatura do leito do reator. Uma vez que todo o calor gerado pela reação é transferido para o gás de reciclo para que posteriormente seja

removido durante o resfriamento no trocador de calor, conhecer seu valor permite uma boa estimativa da eficiência da troca térmica.

A modelagem térmica do sistema UNIPOL® foi feita através de um balanço de energia no trocador de calor inserido no circuito de recirculação de gás, conforme pode ser visto na Figura 3.4.

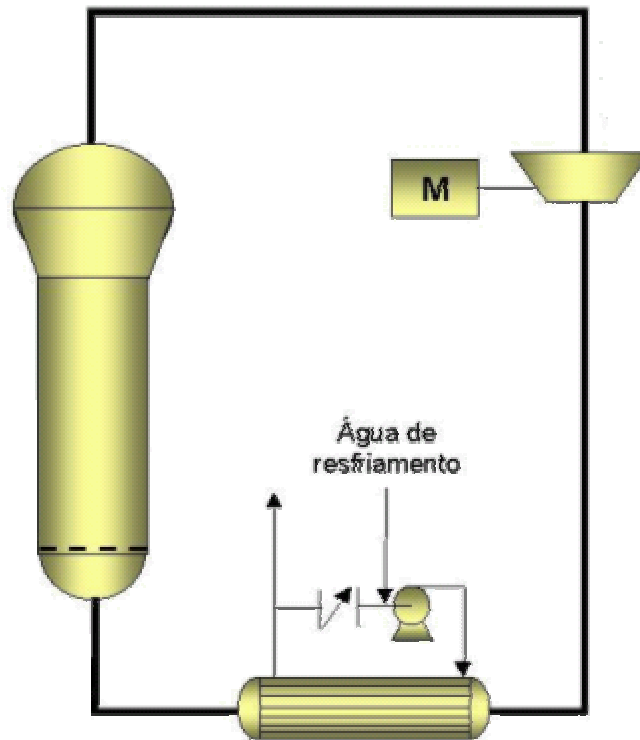


Figura 3.4: Trocador de calor inserido no circuito de recirculação do gás.

3.4.1 Trocador de calor

O trocador deste sistema é do tipo casco e tubos com fluxo em contra-corrente e passe simples. A troca térmica ocorre entre o gás de reciclo que passa pelo lado dos tubos e a água proveniente da torre de resfriamento que passa pelo lado dos cascos deste trocador.

Em Dadebo *et al.* (1997) foram desenvolvidos três diferentes modelos de trocadores de calor com complexidade variável. Em seu trabalho, esses modelos são considerados para simulação do sistema de remoção de calor, e para o projeto e teste dos controladores de temperatura.

Os três modelos desenvolvidos por Dadebo *et al.* (1997) foram implementados no processo UNIPOL®, apresentado neste trabalho. Através de simulações com dados da planta industrial, foi feita a avaliação de qual destes modelos reproduz melhor o comportamento deste sistema.

Modelo de troca térmica A

Este modelo de troca térmica foi usado por McAuley *et al.* (1995). É um modelo muito simples, obtido através da imposição de dinâmicas de primeira ordem na taxa de remoção de calor com uma constante de tempo correspondente, τ , para reproduzir um modelo dinâmico linear:

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{Q_{ss} - Q}{\tau} \quad (3.36)$$

Q e Q_{ss} são a taxa de remoção de calor dinâmica e no estado estacionário, respectivamente. Para evitar o uso de um modelo complicado com equação diferencial parcial para as dinâmicas do tubo e do casco do trocador de calor, a aproximação feita por McAuley *et al.*, (1995) determina a taxa de remoção de calor no estado estacionário pela Equação 3.37 e a taxa de remoção de calor dinâmico usando a aproximação de primeira ordem vista na Equação 3.36.

$$Q_{ss} = F_0 \cdot \bar{c}_{p0} \cdot (T_{gi} - T_{0,ss}) \quad (3.37)$$

onde F_0 e \bar{c}_{p0} são, respectivamente, a vazão molar e o calor específico isobárico do gás de reciclo. T_{gi} é a temperatura do gás de reciclo na entrada do trocador e $T_{0,ss}$ é a temperatura desse gás no estado estacionário:

$$T_{0,ss} = \frac{T_{wi} \cdot [1 - \exp(\chi)] - T_{gi} \cdot [1 - \eta]}{\eta - \exp(\chi)} \quad (3.38)$$

onde:

$$\chi = U \cdot A_t \left(\frac{1}{F_0 \cdot \bar{c}_{p0}} + \frac{1}{F_w \cdot \bar{c}_{pw}} \right) \quad (3.39)$$

$$\eta = \frac{F_0 \cdot \bar{c}_{p0}}{F_w \cdot \bar{c}_{pw}} \quad (3.40)$$

$$T_0 = T_{gi} - \frac{Q}{F_0 \cdot \bar{c}_{p0}} \quad (3.41)$$

$$T_{w0} = T_{wi} - \frac{Q}{F_w \cdot \bar{c}_{pw}} \quad (3.42)$$

e T_{wi} e T_{w0} são, respectivamente, a temperatura de entrada e saída da água resfriada no trocador de calor. A_t é a área avaliada para a transferência de calor, U é o coeficiente global

de transferência de calor, F_w e \bar{c}_{pw} são a vazão molar e o calor específico isobárico molar da água, respectivamente.

Esta aproximação de primeira ordem reproduz apenas uma taxa de remoção de calor aproximada do sistema. Entretanto, esta aproximação proporciona um método mais adequado para prever as interações entre o reator e o trocador de calor externo do aquele usado por Choi e Ray (1985), que assume que o trocador de calor pode instantaneamente resfriar o gás de reciclo para o valor desejado de sua temperatura na entrada do reator (McAuley *et al.*, 1995).

Modelos com estágios de troca térmica

Uma representação mais precisa do sistema de remoção de calor pode ser obtida usando um modelo de trocador de calor com estágios de troca térmica. Os modelos de trocador de calor com estágios podem fornecer previsões razoáveis do perfil da temperatura sobre uma determinada faixa de condições operacionais. A discussão sobre a precisão da modelagem dinâmica no processo de troca térmica é vista em Alsop e Edgar (1989).

Alsop e Edgar (1989) propõem que o trocador de calor seja modelado como uma série de pequenos trocadores em série cujo fluxo está em contra-corrente, assumindo a mistura perfeita do fluido para cada uma das pequenas subseções do trocador. O modelo usa poucos estágios para manter um número mínimo de estados de temperatura, através da redução da complexidade do sistema, ainda que usando estágios suficientes para suportar que a temperatura do fluido foi considerada como uniforme em cada seção do trocador.

Um trocador com N estágios de troca térmica está ilustrado, com os eixos apropriados de temperatura, na Figura 3.5. O trocador de passe simples foi dividido em um número de blocos com área de troca térmica equivalente. Dois tipos de modelos são considerados: o modelo convencional de força motriz com média logarítmica da variação da temperatura (LMTD) e um modelo de força motriz com variação linear da temperatura (Dadebo *et al.*, 1997).

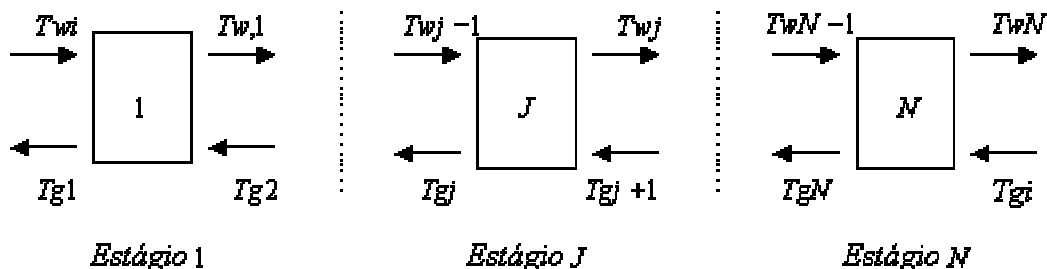


Figura 3.5: Esquema do modelo de refrigeração do gás do reciclo com N estágios (Dadebo *et al.*, 1997).

Modelo de troca térmica B

Este modelo possui força motriz não linear com média logarítmica da variação da temperatura (LMTD) e estágios de troca térmica. As seguintes equações do balanço de energia podem ser escritas para cada um dos N estágios de um trocador de calor de passe simples em contra-corrente com a força motriz da variação da média logarítmica da temperatura para a transferência de calor entre o lado do casco e o lado dos tubos.

$$\frac{dT_{w,j}}{dt} = \frac{N \cdot F_w}{M_{Iw}} (T_{w,j-1} - T_{w,j}) - \frac{U \cdot A_t}{M_{Iw} \cdot \bar{c}_{pw}} \Delta T_{lm,j} \quad (3.43)$$

$$\frac{dT_{g,j}}{dt} = \frac{N \cdot F_0}{M_{I0}} (T_{g,j+1} - T_{g,j}) + \frac{U \cdot A_t}{M_{I0} \cdot \bar{c}_{p0}} \Delta T_{lm,j} \quad (3.44)$$

onde:

$$\Delta T_{lm,j} = \frac{(T_{w,j} - T_{g,j+1}) - (T_{w,j-1} - T_{g,j})}{\ln \left(\frac{T_{w,j} - T_{g,j+1}}{T_{w,j-1} - T_{g,j}} \right)} \quad (3.45)$$

$$j = 1, \dots, N$$

$\Delta T_{lm,j}$ é a média logarítmica da variação da temperatura entre a água e o gás no estágio j . M_{Iw} e M_{I0} são os inventários totais molares nos lados da água e do gás no trocador de calor, respectivamente. $T_{g,N+1}$ ($= T_{gi}$) é a temperatura do gás e $T_{w,0}$ ($= T_{wi}$) é a temperatura da água que estão entrando no trocador de calor. $T_{g,j}$ e $T_{w,j}$ representam a temperatura do gás e da água, respectivamente, deixando o estágio j do trocador de calor.

Modelo de troca térmica C

Este modelo possui força motriz linear com variação linear da temperatura (TD) e estágios de troca térmica (Dadebo *et al.*, 1997). As equações a seguir são uma aproximação mais simplificada para modelar as seções do trocador de calor, considerando a força motriz como uma variação linear da temperatura entre os fluxos quente e frio.

$$\frac{dT_{w,j}}{dt} = \frac{N \cdot F_w}{M_{Iw}} (T_{w,j-1} - T_{w,j}) - \frac{U \cdot A_t}{M_{Iw} \cdot \bar{c}_{pw}} \Delta T_j \quad (3.46)$$

$$\frac{dT_{g,j}}{dt} = \frac{N \cdot F_g}{M_{I0}} (T_{g,j+1} - T_{g,j}) + \frac{U \cdot A_t}{M_{I0} \cdot \bar{c}_{p0}} \Delta T_j \quad (3.47)$$

onde:

$$\Delta T_j = (T_{w,j} - T_{g,j}) \quad (3.48)$$

$$j = 1, \dots, N$$

ΔT_j é a variação linear da temperatura.

A variação linear da temperatura da Equação 3.48 mostrou-se adequada ao considerar apenas um estágio de troca térmica. Para 2 ou mais estágios, essa equação mostrou-se equivocada, necessitando de uma adaptação. Para isso, usou-se a média aritmética de temperatura (AMTD) para o caso do trocador do processo UNIPOL®, logo:

$$\frac{dT_{w,j}}{dt} = \frac{N \cdot F_w}{M_{Iw}} (T_{w,j-1} - T_{w,j}) - \frac{U \cdot A}{M_{Iw} \cdot \bar{c}_{pw}} \Delta T_{am,j} \quad (3.49)$$

$$\frac{dT_{g,j}}{dt} = \frac{N \cdot F_0}{M_{I0}} (T_{g,j+1} - T_{g,j}) + \frac{U \cdot A}{M_{I0} \cdot \bar{c}_{p0}} \Delta T_{am,j} \quad (3.50)$$

onde:

$$\Delta T_{am,j} = \frac{1}{2} \cdot [(T_{w,j} - T_{g,j+1}) + (T_{w,j-1} - T_{g,j})] \quad (3.51)$$

$$j = 1, \dots, N$$

$\Delta T_{am,j}$ é a média aritmética linear da variação de temperatura.

Através de simulações no software MATLAB® e no ambiente Simulink®, foi constatado que o modelo B (LMTD), com estágios de troca térmica, apresentou melhores resultados frente aos demais modelos como pode ser visto no capítulo 4.

Determinação das variáveis não medidas na planta a das conexões entre os equipamentos

Na Figura 3.6 podem ser vistos os equipamentos e os medidores de temperatura e vazão existentes no circuito térmico do sistema UNIPOL® abordado neste trabalho.

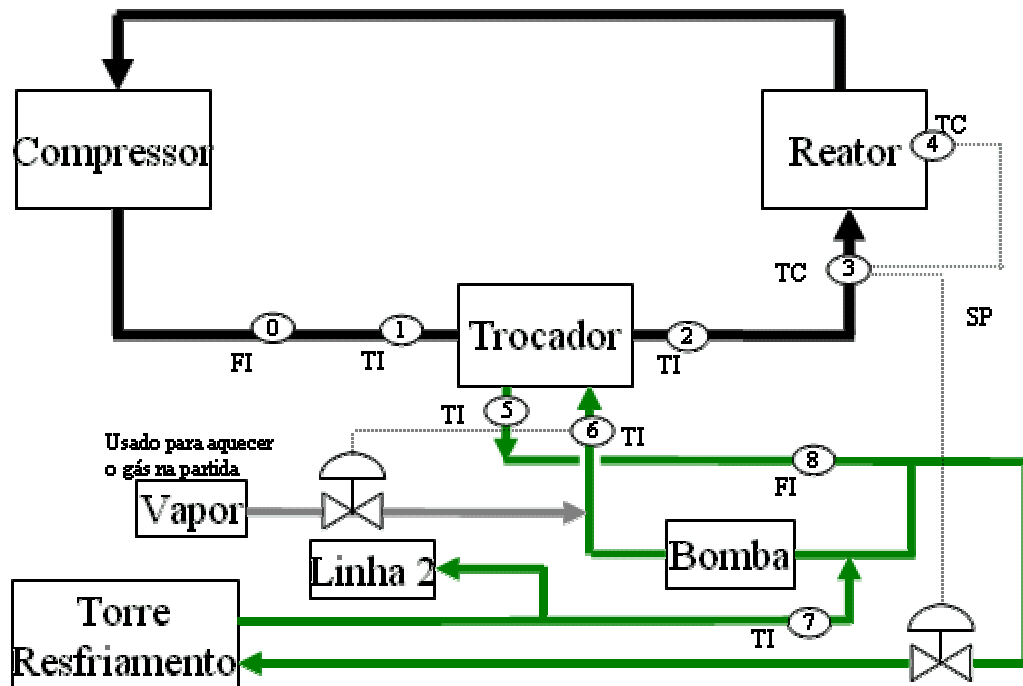


Figura 3.6: Circuito térmico do sistema UNIPOL® abordado neste trabalho.

Conforme pode ser visto na Figura 3.6, a ligação entre o reator e o trocador é feita através do circuito de recirculação de gás, sendo que no caminho entre estes dois equipamentos há um compressor.

Sabendo que devido à velocidade e à quantidade de gás no reciclo, além da distância entre os equipamentos, pode-se que:

- o gás de reciclo na entrada do compressor está na mesma temperatura do gás na saída do reator,
- o gás de reciclo na saída do compressor está na mesma temperatura do gás de reciclo na entrada do trocador de calor.
- o gás de reciclo na saída do trocador de calor está na mesma temperatura do gás na entrada do reator.

Com estas considerações, um balanço de energia pode ser feito no compressor para obter a temperatura do gás de reciclo na entrada do trocador de calor e, com isso, substituir uma variável medida na planta (medidor nº 1 - indicador de temperatura no circuito térmico da Figura 3.6) por uma predição do modelo e fazer a conexão entre o modelo do reator e o modelo de sistema térmico.

3.4.2 Compressor

Após deixar o reator, o gás de reciclo é comprimido antes de ser resfriado pelo trocador de calor e a seguir retornar à base deste reator. A modelagem do compressor foi

necessária para se determinar o aquecimento sofrido pelo gás de reciclo durante a sua passagem por este equipamento. De posse do valor desse aquecimento, ou seja, da variação da entalpia no compressor, é possível determinar a temperatura do gás de reciclo na entrada do trocador, uma vez que pode ser considerada igual à temperatura desse gás na saída do compressor já que as perdas de energia foram consideradas desprezíveis.

O modelo do compressor consiste em um balanço isentrópico de energia feito em torno deste equipamento. Para tanto, foram utilizadas as variáveis já conhecidas, como a temperatura do reator e as pressões do reator, do filtro e do compressor. Por este balanço isentrópico de energia, a variação da entalpia molar no compressor ΔH_c é obtida pela seguinte equação:

$$\Delta H_c = \frac{\left(\frac{\gamma}{\gamma-1}\right) \cdot R \cdot T \cdot \left(\frac{P_{cout}}{P_{cin}}\right)^{\left(\frac{\gamma}{\gamma-1}\right)-1}}{\left(\frac{\gamma}{\gamma-1}\right)-1} \quad (3.52)$$

Onde:

$$P_{cin} = P + \Delta P_f \quad (3.53)$$

$$P_{cout} = P + \Delta P_f + \Delta P_c \quad (3.54)$$

$$\bar{c}_{v0} = \bar{c}_{p0} - R \quad (3.55)$$

$$\gamma = \frac{\bar{c}_{p0}}{\bar{c}_{v0}} \quad (3.56)$$

Nestas equações, P , P_{cin} e P_{cout} são, respectivamente, a pressão do gás de reciclo na saída do reator (pressão do reator), na entrada do compressor e na saída do compressor (pressão de descarga), ΔP_f é a variação de pressão do filtro, ΔP_c variação de pressão do compressor, R é a constante universal dos gases, T é a temperatura do gás de reciclo na saída do reator e γ é a relação entre os calores específicos molares à pressão (\bar{c}_{pg}) e a volume (\bar{c}_{vg}) constante desse gás.

Com o valor da variação da entalpia no compressor pode-se determinar, através do equacionamento abaixo, a variação da temperatura do gás de reciclo no compressor (ΔT_c):

$$\Delta T_c = \frac{\Delta H_c}{\bar{c}_{pg}} \quad (3.57)$$

Logo, a temperatura do gás de reciclo na entrada do trocador de calor T_{gi} é obtida por:

$$T_{gi} = T + \Delta T \quad (3.58)$$

Com o modelo do trocador de calor e do reator conectados pelo modelo do compressor, todos os valores da temperatura do gás de reciclo necessários para descrever o sistema podem ser estimados.

Uma vez conhecidos os valores da temperatura do gás de reciclo, é preciso também conhecer os valores da temperatura da água de resfriamento no circuito térmico. Neste caso, a ligação a ser feita, para se obter esses valores da temperatura da água, é entre o trocador de calor e a torre de resfriamento, sendo que entre estes equipamentos há uma válvula de água para resfriamento e uma bomba de reciclo de água.

3.4.3 Conjunto bomba-válvula-torre de resfriamento

Através de um balanço de massa e energia em torno do conjunto formado pela bomba de reciclo de água, válvula de água para resfriamento e torre de resfriamento, é possível determinar a temperatura em que a água resfriada entra no trocador de calor.

Voltando à Figura 3.6, pode ser visto que existe apenas um medidor de vazão de água em todo o circuito térmico, não sendo possível determinar qual é a quantidade de água que passa através da válvula para que seja resfriada na torre de resfriamento e nem a quantidade de água que está sendo reciclada para o trocador de calor através da bomba. Considerando que estas vazões são necessárias para o balanço de energia em torno conjunto bomba-válvula-torre, foi feito um modelo da dinâmica da válvula de água para resfriamento para se determinar quanto a vazão total de água obtida por dados da planta industrial (medidor nº 8 - indicador de vazão no circuito térmico da Figura 3.6) passa através de determinada abertura de válvula, conseqüentemente, torna-se possível também determinar a vazão de água reciclada na bomba.

Através da vazão total de saída de água do trocador de calor e das temperaturas de entrada e saída da água neste trocador, que são conhecidas através de dados industriais, a vazão de água que será resfriada na torre de resfriamento pode ser estimada através de um balanço de massa e energia em torno do conjunto bomba-válvula-torre, representado pela Equação :

$$W_{tw} \cdot c_{p_{tw}} \cdot (T_{tw} - T_{w0}) = W_w \cdot c_{p_w} \cdot (T_{wi} - T_{w0}) \quad (3.59)$$

Na Equação 3.59, foi desprezado às perdas de energia no circuito e o aquecimento sofrido pela água na sua passagem pela bomba de reciclo de água e, portanto, considera-se que a temperatura da água na entrada da bomba é igual à temperatura da água na saída desta bomba, que por sua vez é igual à temperatura da água na entrada do trocador de calor. Por conveniência, considerando o calor específico isobárico da água que sai do trocador igual a da água proveniente da torre de resfriamento, $c_{p_w} = c_{p_{tw}}$, tem-se:

$$W_{tw} = \frac{(T_{wi} - T_{w0})}{(T_{tw} - T_{w0})} W_w \quad (3.60)$$

Onde:

T_{tw} : Temperatura da água na saída da torre de resfriamento,

W_{tw} : Vazão mássica da água a ser resfriada na torre de resfriamento,

W_w : Vazão mássica de água na entrada (e na saída) do trocador de calor,

T_{wi} : Temperatura da água na entrada do trocador.

T_{w0} : Temperatura da água na saída do trocador.

Como T_{wi} é a variável de interesse, necessária na conexão entre o trocador de calor e os demais equipamentos do sistema térmico (bomba, válvula e torre), pode ser visto que na Equação tem duas variáveis a serem determinadas (T_{wi} e W_{tw}).

Para determinar W_{tw} , utilizou-se valores de dados industriais nos demais termos da Equação 3.60. Os valores de W_{tw} foram relacionados graficamente com os valores dos dados industriais da abertura da válvula de água para resfriamento do mesmo período, conforme pode ser visto na Figura 3.7.

Com o intuito de estabelecer um modelo para essa relação entre a abertura da válvula e vazão de água para a torre de resfriamento, escolheu-se como função matemática representativa para desta relação, a função sigmóide $f(x)$:

$$f(x) = \frac{a}{1 + c \cdot e^{-b \cdot x}} \quad (3.61)$$

Por regressão, obteve-se os parâmetros a , b e c dessa função para o conjunto de dados industriais utilizado. Assim, a variação adimensional da vazão de água para a torre de resfriamento em função da abertura da válvula pode ser representada por:

$$W_{tw}(TCV) = \frac{1}{1 + 200 \cdot e^{-0,09 \cdot TCV}} \quad (3.62)$$

onde TCV é a abertura da válvula de água para a torre de resfriamento. O parâmetro a assumiu o valor unitário pois está sendo mostrada a vazão normalizada, mas esse parâmetro está relacionado com a máxima vazão de água na válvula (abertura de 100%). A Figura 3.7 mostra que a Equação 3.62 representa bem os dados industriais na faixa de 25 a 100% de abertura da válvula.

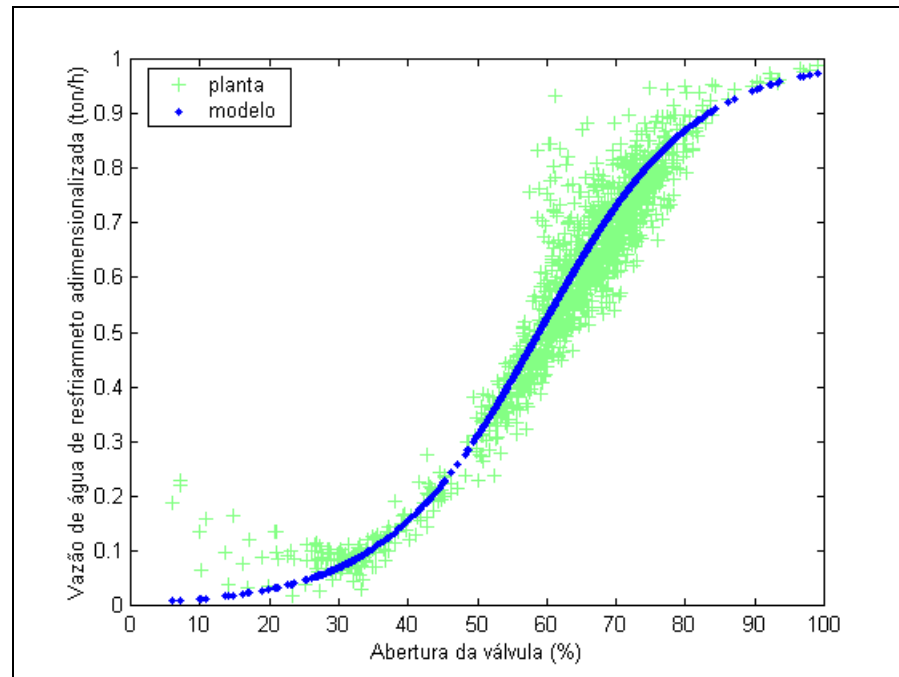


Figura 3.7: Comparação entre os dados da planta e o modelo obtido para a relação entre a abertura da válvula e a vazão de água para a torre de resfriamento.

A abertura de válvula, nesse momento, é uma variável obtida por dados industriais, porém ela será a variável manipulada no controlador da temperatura do leito do reator, sendo assim, mais um variável estimada pelo modelo do sistema UNIPOL®.

Conhecendo o valor da vazão de água que vai ser resfriada na torre de resfriamento, pode-se determinar a temperatura da água na entrada do trocador de calor (T_{wi}), que até então era uma variável de processo obtida por dados industriais, a partir do mesmo balanço de energia da Equação 3.59:

$$T_{wi} = \left[\frac{W_{tw}}{W_w} \cdot (T_{tw} - T_{w0}) \right] + T_{w0} \quad (3.63)$$

Na equação acima, além da vazão de água na saída do trocador de calor, a temperatura da água na saída da torre de resfriamento também será obtida através de dados industriais para ser usada no modelo. Isto ocorre, porque a torre de resfriamento do sistema não foi modelada por dois motivos:

a) Dificuldade em se determinar as vazões de água e a carga térmica total requerida pelos equipamentos da planta industrial, que além dos trocadores de calor, realizam troca térmica com esta torre, pela ausência de medidores;

b) No estudo dos comportamentos dinâmicos do capítulo 5 e no projeto do controlador de temperatura, concluiu-se que a estimação por modelo desta variável, o que permitiria a conexão entre as duas unidades dos reatores do processo UNIPOL®, não teria uma importância relevante. Assim, por coerência, optou-se por trabalhar com as duas unidades em

separado, pois uma vez resolvido o problema do controle de temperatura de cada unidade, não haverá saturação no trocador de calor da unidade que perde o controle de temperatura e, em consequência, não haverá o aumento da temperatura da água da torre o que causaria saturação no trocador da outra unidade, levando-a também à perda do controle de temperatura do seu reator.

Em resumo, a estrutura do modelo do sistema térmico, composto pelo modelo do trocador de calor, do compressor e do conjunto bomba-válvula-torre pode ser vista na Tabela 3.5:

Tabela 3.5: Estrutura dos modelos que compõem o sistema térmico.

Temperatura	Modelo do Trocador de Calor	Modelo do Compressor	Modelo do Conjunto Bomba-Válvula-Torre
Gás de reciclo entrada do trocador de calor	v_{in}	v_{out}	v_{in}
Gás de reciclo saída do trocador de calor	v_{out}	-	v_{in}
Água de resfriamento entrada do trocador de calor	v_{in}	-	v_{out}
Água de resfriamento saída do trocador de calor	v_{out}	-	v_{in}

onde v_{in} e v_{out} representam, respectivamente, a variável de entrada e de saída do modelo em questão.

3.5 Implementação do modelo

O modelo foi implementado na forma de S-function, para uso no *software* MATLAB (versão 5.3). De modo a aumentar a velocidade da simulação o modelo foi escrito em linguagem C. Uma S-function é composta de três partes principais: *i*) a inicialização onde são definidas quantas entradas, saídas e estados tem o sistema; *ii*) a função onde são geradas as saídas do modelo; e *iii*) a função onde estão definidas as equações diferenciais a serem integradas durante a execução da simulação.

O método de integração utilizado no MATLAB foi o ODE15s (*stiff* / NDF), com uma tolerância relativa de 10^{-5} para o integrador, uma vez que tolerâncias maiores não modificam o resultado das simulações, apenas aumentando o tempo execução.

Os estados devem ser escalonados de modo a garantir uma integração mais rápida e precisa do modelo. Para atingir esse objetivo, todos os estados com exceção dos momentos de ordem um e dois, são escalonados de forma linear, onde o valor mínimo e máximo da variável

a ser escalonada corresponderá a zero e um na nova escala. No caso dos momentos de ordem um e dois é utilizada a abordagem proposta por Pereira (1997), na qual é usada uma forma logarítmica para fazer o escalonamento dos estados, pois estes estados têm uma grande variação na sua grandeza.

O escalonamento linear é feito usando a Equação 3.64 e a Equação 3.65 é utilizada para o caso dos momentos de ordem um e dois.

$$x_{ie} = \frac{x_i - LB_i}{UB_i - LB_i} \quad (3.64)$$

$$x_{ie} = \frac{\log(x_i + 1)}{F_i} \quad (3.65)$$

onde x_i é o i -ésimo estado do sistema e x_{ie} é o seu valor escalonado; LB_i e UB_i são, respectivamente, o limite inferior e superior do estado não escalonado, e F_i é um fator de escala.

O presente modelo foi implementado de modo a ser possível a simulação com um máximo de três monômeros e dois sítios.

Através da conexão entre os modelos do reator, do compressor, do trocador de calor e do conjunto válvula-bomba-torre de resfriamento, obteve-se o modelo completo para cada uma das unidades do processo UNIPOL®. Este modelo completo, pode então ser utilizados na análise dos comportamentos dinâmicos do reator e no projeto do controle da temperatura do leito.

Para utilizar os parâmetros cinéticos obtidos por Gambetta (2001), o reator industrial foi representado por duas zonas de reação, cada uma destas zonas reproduzidas pelo modelo da zona de reação, o qual é composto pelas equações da cinética de reação e das equações de fluidização (modelo reduzido de Gambetta (2001)). Isso foi feito porque os parâmetros cinéticos disponíveis na empresa foram estimados para uma condição onde o reator foi modelado por duas zonas de reação. Como esses parâmetros já haviam sido validados com dados reais de processo (Relatório Interno, 2002), preferiu-se utilizar esse tipo de modelo, para evitar o re-trabalho na estimação de novos parâmetros para um modelo composto de apenas uma zona de reação. É importante citar que a simulação de um modelo do reator com uma zona de reação, com os parâmetros ajustados para o modelo do reator com duas zonas de reação, não apresentou resultados satisfatórios (Relatório Interno, 2002). Contudo, quando o modelo com uma zona de reação foi simulado com parâmetros cinéticos obtidos neste modelo, os resultados também foram satisfatórios, mas estes parâmetros foram estimados em outra condição operacional.

No modelo do reator com duas zonas de reação, a partir das saídas da primeira zona, são geradas as entradas correspondentes à corrente de sólido que vai da primeira zona de reação para a segunda zona de reação.

Cada zona de reação é composta por metade da massa do leito e por metade do gás não-reagido. A concentração dos gases é a mesma em cada zona de reação, com exceção da concentração de oxigênio. Conforme já discutido, o oxigênio não tem medida pelo cromatógrafo na saída da seção expandida, então sua incorporação ao modelo é pela sua vazão.

Para manter no modelo um controle da razão entre a vazão molar de oxigênio e a vazão molar de eteno (monômero 1) e assim assegurar que o índice de fluidez do polímero esteja no valor desejado, é necessário que a vazão de oxigênio seja determinada a partir do valor estabelecido por essa razão. Entretanto, a quantidade de eteno que reage em cada zona de reação é diferente, uma vez que a corrente de sólido é transferida da primeira zona de reação para a segunda. Além disso, para fins de controle de processo, a saída da purga (*vent*), variável que pode ser manipulada, está presente em apenas uma das zonas de reação, no caso a segunda zona.

Conhecendo o valor da razão molar O_2/C_2 , representada nas equações por rZ_{RO} , e o valor da vazão de eteno (monômero) necessária em cada zona de reação i para manter a mesma concentração de eteno (nas duas zonas), determina-se a vazão ($F_{O,i}$) e a fração molar de oxigênio ($x_{O,i}$) em cada uma dessas zonas i .

$$F_{O,i} = \left\{ \frac{mon_{inc}}{\bar{M}_1} + Q_p \cdot [\delta^* + (1 - \delta^*) \varepsilon_{mf}] [M_1] + Q_v \cdot [M_1] \right\} \cdot rZ_{RO} + Q_p \cdot [O] \quad (3.66)$$

onde M_1 representa o monômero 1, que é o eteno.

$$x_{O,i} = \frac{F_{O,i}}{\sum_{i=1}^2 F_{O,i}} \quad (3.67)$$

O termo entre chaves representa a vazão de eteno necessária em cada zona de reação i .

Como a reação de eliminação de oxigênio por alquil-alumínio foi utilizada no modelo cinético, a distribuição desse co-catalisador nas duas zonas de reação foi feita de forma similar. A vazão de alquil-alumínio é obtida dos dados da planta industrial. A fração molar do alquil corresponde à fração de oxigênio ($x_{O,i}$) em cada uma das zonas de reação, devido às reações que ocorrem entre esses dois compostos.

$$F_{A,i} = x_{O,i} \cdot \left(\frac{W_A}{\bar{M}_A} \right) \quad (3.68)$$

Em relação à vazão de catalisador, a primeira zona de reação, a vazão molar de alimentação de sítios mortos é obtida por:

$$F_{Cd,1} = W_{cat} \cdot (1 - x_{C_{p,1}}) E_{cat} \quad (3.69)$$

onde $F_{Cd,1}$ é a vazão molar de sítios mortos na primeira zona de reação, $(1 - x_{C_{p,1}})$ é a fração molar de sítios mortos, E_{cat} é o número de moles de sítio por grama de catalisador.

A segunda zona de reação recebe a corrente de sólido provenientes da primeira zona de reação:

$$F_{E,2} = [E] \left(\frac{Q_p \cdot (1 - \delta^*) (1 - \varepsilon_{mf})}{V_s} \right) \quad (3.70)$$

onde $[E]$ é a concentração molar na fase sólida, e E pode se referir a sítio potencial C_p , sítio ativo P_0^k , momentos de ordem zero $\lambda_{0,i}^k$ e $\mu_{0,i}^k$, momentos de ordem um $\lambda_{\delta_1}^k$ e $\mu_{\delta_1}^k$ e momentos de ordem dois λ_2 .

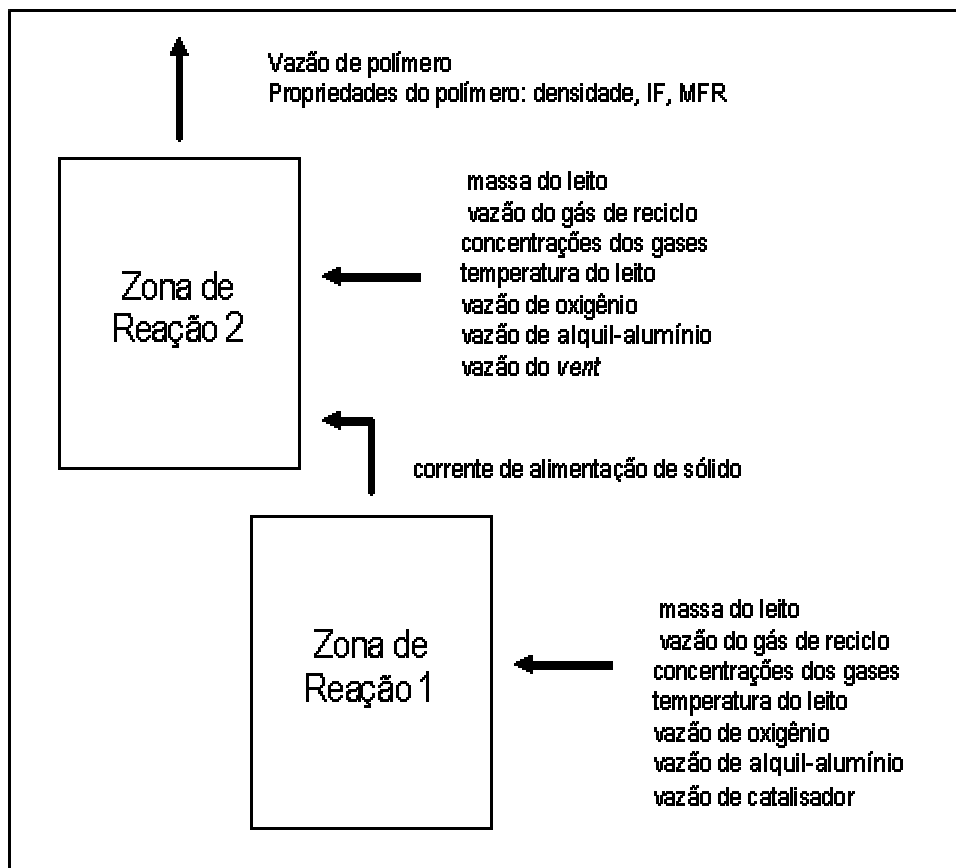


Figura 3.8: Esquema do modelo do reator com duas zonas de reação.

3.6 Conclusões

Os modelos desenvolvidos nesse capítulo foram implementados no software Matlab®, e através da utilização da malha de controle implementada no modelo do processo foi possível levar o reator a uma condição de operação compatível com a da planta industrial.

O modelo da zona de reação é equivalente ao modelo reduzido desenvolvido por Gambetta (2001), composto pelo equacionamento da cinética de reação e da fluidização. O reator industrial precisou ser representado por duas zonas de reação, uma vez que os parâmetros cinéticos disponíveis na empresa são adequados para esta condição.

No modelo da zona de reação, as variáveis de entrada que eram obtidas por dados industriais, como as concentrações dos gases e a temperatura do reator, passaram a ser previstas por meio da implementação de balanços de massa e energia no reator. A partir desta implementação estabeleceu-se o modelo do reator do processo UNIPOL®.

A adição de um sistema de recirculação do gás e do sistema de troca térmica ao modelo do reator tornou possível o estudo detalhado do comportamento dinâmico e a localização dos pontos de bifurcação, o qual não seria reproduzido apenas com o modelo do reator. Além disso, a interação do modelo do reator e do modelo do sistema térmico através do gás de reciclo, faz com que todo o processo de polimerização UNIPOL® da planta industrial em estudo seja reproduzido, permitindo os estudos referentes ao controle de temperatura do reator, através da análise da geração e de retirada de calor nas condições operacionais do reator.

Os controladores implementados para garantir ao modelo do processo uma simulação estável e a capacidade de prever as condições operacionais similares às da planta industrial, estão detalhados no capítulo 6 e no Apêndice C.

A notação utilizada neste capítulo é apresentada no Apêndice E.

3.7 Bibliografia

- Alsop, A.W. e Edgar, T.F. (1989). Nonlinear heat exchanger control through the use of partially linearized control variables. *Chemical Engineering Communications*, Vol. 75, pp. 155-170.
- Choi, K.Y. e Ray, W.H. (1985). The dynamic behavior of fluidized bed reactors for solid catalyzed gas phase olefin polymerization. *Chemical Engineering Science*, 40, 2261-2279.
- Dadedo, S. A., Bell, M. L., McLellan, P. J. e McAuley, K. B. (1997). Temperature control of industrial gas phase polyethylene reactors. *Journal of Process Control*, no. 2 (Vol. 7, pp. 83-95).

- Gambetta, R., "Modelagem e simulação de reatores em leito fluidizado", Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil, 2001.
- Hutchinson, R. (1995). *Modelling of particle growth in heterogeneous catalyzed olefin polymerization*. Ph. D. Thesis, University of Wisconsin.
- Kunii, D. e Levenspiel, O. (1991). *Fluidization engineering*. New York: Butterworth-Heinemann.
- Lucas, A., Arnaldos, J. e Puigjaner, L. (1986). Improved equation for the calculation of minimum fluidization velocity. *Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development*, 25, 426-429.
- McAuley, K.B. (1991). *Modelling, estimation and control of product properties in a gas phase polyethylene reactor*. Ph.D. Thesis, McMaster University.
- McAuley, K.B., Talbot, J.P. e Harris, T.J. (1994). A comparison of two-phase and well-mixed models for fluidized-bed polyethylene reactors. *Chemical Engineering Science*, 49, 2035-2045.
- McAuley, K.B., Macdonald, D.A. e McLellan, P.J. (1995). Effects of operating conditions on stability of gas-phase polyethylene reactors. *AIChE Journal*, no. 4 (Vol. 41, pp. 868-879).
- Peacock, A.J. (2000). *Handbook of polyethylene*. New York: Marcel Dekker Inc.
- Pereira, F.A. (1997). *Modelagem e simulação de um reator tubular de polimerização de etileno em alta pressão*. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- Ray, W.H. (1997). *POLYRED user's manual version 4.1*, University of Wisconsin.
- Reid, R. C., Praunitz, J. M. e Poling, B. E. (1987). *The properties of gases and liquids*. New York: McGraw-Hill Inc.
- Relatório Interno (2002), OPP Química S.A..
- Talbot, J.P. (1990). *The dynamic modeling and particle effects on a fluidized bed polyethylene reactor*. Ph.D. Thesis, Queen's University.
- Xie, T., McAuley, K. B., Hsu, J.C.C. e Bacon, D.W. (1994). Gas phase ethylene polymerization: Production process, polymer properties, and reactor modeling. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 33, 449-479.

Xie, T., McAuley, K.B., Hsu, J.C.C. e Bacon, D.W. (1995). Modeling molecular weight development of gas-phase α -olefin copolymerization. *AIChE Journal*, no. 5 (Vol. 41, pp. 1250-1265).

Zacca, J.J. (1995). *Distributed parameter modeling of the polymerization of olefins in chemical reactors*. Ph.D. Thesis, University of Wisconsin.

Capítulo 4

Ajuste, Validação e Aplicação do Modelo

Os modelos térmicos propostos por Dadebo *et al.* (1997), descritos no capítulo 3, foram validados com dados obtidos da planta industrial para determinar qual o modelo que melhor representa as dinâmicas do trocador de calor do processo UNIPOL®, para posteriormente ser incluído ao modelo completo do sistema, também descrito neste capítulo. Com este modelo completo do sistema é possível obter as predições de produção, de temperatura do leito, das concentrações no reator e das propriedades do polímero produzido, comparáveis às medições da planta industrial. De modo a obter predições satisfatórias dessas variáveis, é necessário que além do controle de temperatura em malha fechada, as malhas de pressão total, de pressão parcial de eteno e das razões entre as frações molares de buteno e eteno e de hidrogênio e eteno também estejam fechadas, assim como na planta industrial. A razão disto está associada às dificuldades em estabelecer as perdas e as recuperações desses gases via medições para se obter um balanço de massa similar ao da planta industrial. As predições obtidas pelo modelo do sistema completo e as respostas dos controladores projetados para sua simulação, foram comparadas aos dados obtidos por medição na planta industrial e aos seus respectivos controladores, para demonstrar a boa qualidade do modelo para prever o comportamento da planta industrial.

4.1 Análise dos resultados para o modelo do sistema de troca térmica

Os três modelos de troca térmica, propostos por Dadebo *et al.* (1997) e descritos no capítulo 3, têm por objetivo prever a temperatura do gás de reciclo e da água de resfriamento na saída do trocador de calor. As predições desses modelos são comparadas com os dados medidos na planta industrial para estabelecer qual o modelo que melhor descreve o trocador de calor do sistema térmico em estudo.

A análise do desempenho dos modelos de troca térmica em questão foi realizada sem a presença do modelo do reator. Dessa forma, as variáveis de entrada dos modelos térmicos

que antes eram preditas pelo modelo do reator, são agora obtidas por dados da planta industrial.

A temperatura da água de resfriamento na entrada do trocador de calor foi obtida com o modelo do conjunto bomba-válvula-torre, também descrito no capítulo 3, sendo que as variáveis que necessitam ser obtidas por dados da planta industrial são: a vazão de água no trocador, a abertura da válvula de água para resfriamento e a temperatura da água resfriada na saída desta torre.

A vazão e a temperatura do gás de reciclo na entrada do trocador de calor são variáveis necessárias ao modelo de troca térmica obtidas pelos dados da planta industrial. As propriedades do gás de reciclo como a massa molecular e a capacidade térmica isobárica do gás de reciclo foram mantidas constantes durante as simulações desses três modelos. Através dos dados de projeto do trocador de calor desse sistema, obteve-se o coeficiente global de troca térmica desse equipamento e este parâmetro foi usado como parâmetro de ajuste para melhorar a resposta do modelo em comparação aos dados da planta industrial.

4.1.1 Comparação entre os modelos térmicos: sem e com ajuste em parâmetros

Conforme descrito no capítulo 3, os modelos de troca térmica propostos por Dadebo *et al.* (1997) são os seguintes:

Modelo A: Modelo térmico linear com dinâmicas de primeira ordem na taxa de remoção de calor.

Modelo B: Modelo térmico com força motriz não linear - Média logarítmica da variação da temperatura – LMTD, com estágios de troca térmica.

Modelo C: Modelo térmico com força motriz linear - Média aritmética da variação de temperatura – AMTD, com estágios de troca térmica. No caso de um estágio de troca térmica, uso-se o modelo com variação linear da temperatura (LTD).

Os parâmetros de ajuste para melhorar a resposta dos modelos quando comparados aos dados da planta industrial foram o coeficiente global de troca térmica, para os três modelos, e o número de estágios de troca térmica, para os dois modelos que apresentam esta característica.

As figuras a seguir mostram a comparação dos dados obtidos de minuto em minuto para um dia de operação do sistema nas duas linhas do processo UNIPOL®, descritas no capítulo 2, com os dados preditos pelos modelos térmicos.

Modelos térmicos para a linha 1 sem ajuste nos parâmetros

O valor do coeficiente global de troca térmica, usado para os três modelos, foi o mesmo de projeto. Nos modelos B e C, que se caracterizam pelos estágios de troca térmica,

foi utilizado apenas um estágio. Na Figura 4.1, os três modelos em estudo foram comparados com os dados da planta industrial durante um período de 24 horas.

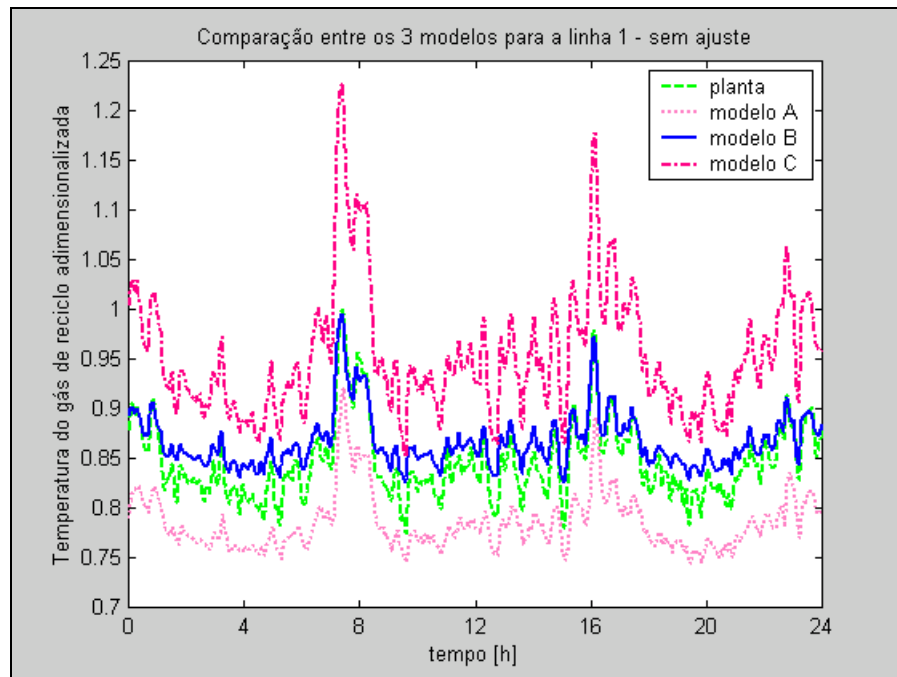


Figura 4.1: Comparação entre os três modelos utilizados para a linha 1 sem ajuste.

Conforme pode ser observado na Figura 4.1, os três modelos reproduziram de maneira satisfatória as dinâmicas da temperatura do gás de reciclo na saída do trocador de calor em comparação com os dados de medição. A predição do modelo B apresentou o menor desvio estacionário em relação aos dados medidos.

Modelos térmicos para a linha 1 com ajuste nos parâmetros

O modelo térmico B não foi ajustado pois já apresentava o seu melhor resultado. Os modelos térmicos A e C tiveram seus parâmetros ajustados, como mostra a Tabela 4.1, para reproduzir melhor o comportamento da planta industrial, reduzindo o desvio estacionário entre os dados preditos e os dados medidos da temperatura do gás de reciclo na saída do trocador de calor.

Tabela 4.1: Ajustes feitos nos modelos para os dados industriais da linha 1.

	Coefficiente global de troca térmica	Número de estágios de troca térmica
Modelo A	80% do valor de projeto	-
Modelo B	valor de projeto	1
Modelo C	valor de projeto	4

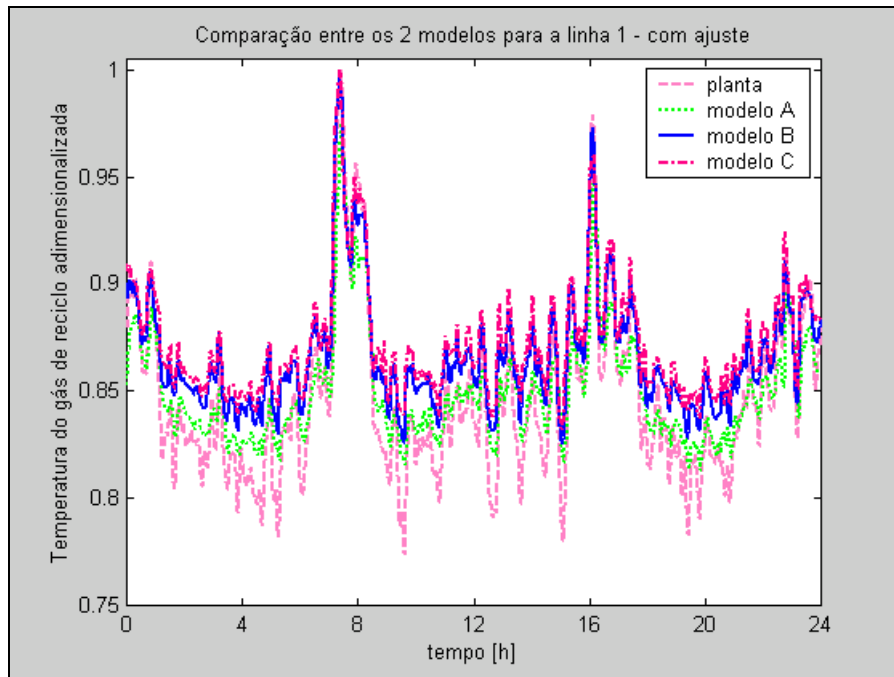


Figura 4.2: Comparação entre os três modelos utilizados para a linha 1 com ajuste.

Na comparação entre os três modelos para a linha 1 sem e com ajuste, Figuras 4.1 e 4.2, respectivamente, observa-se que os modelos apresentam bons resultados em termos da representação da dinâmica dos dados da planta industrial.

Pelo fato de não precisar fazer nenhum ajuste no modelo B para que esse apresente uma boa resposta em relação à planta, concluiu-se que este é o melhor modelo térmico para ser usado na predição das variáveis de interesse nesta linha.

Modelos térmicos para a linha 2 sem ajuste nos parâmetros

O valor do coeficiente global de troca térmica, usado para os três modelos, foi o mesmo de projeto. Nos modelos B e C, que se caracterizam pelos estágios de troca térmica, foi utilizado apenas um estágio. Na Figura 4.2, os três modelos em estudo foram comparados com os dados da planta industrial durante um período de 24 horas.

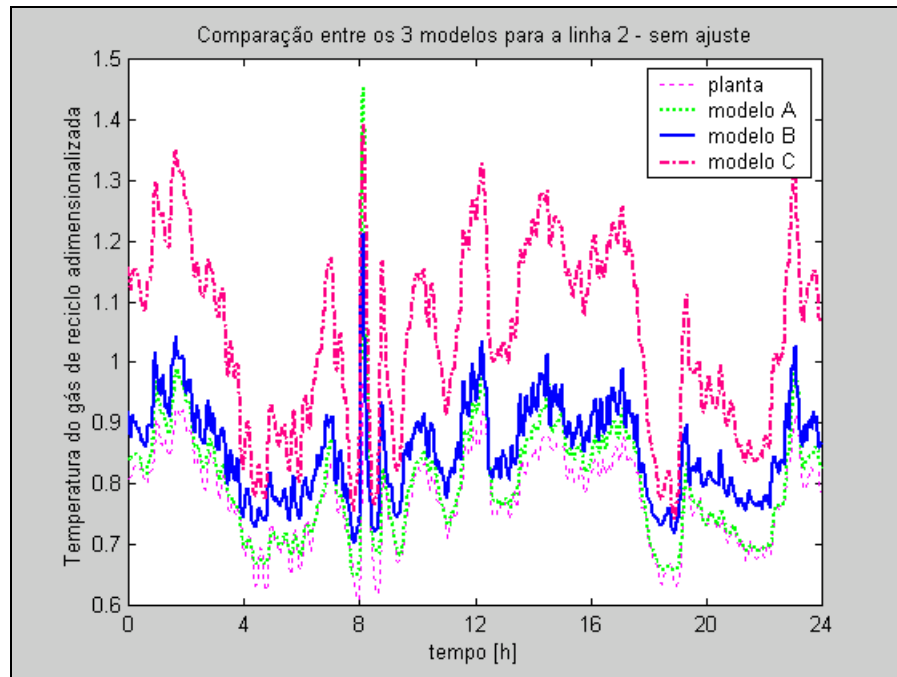


Figura 4.3: Comparação entre os três modelos utilizados para a linha 2 sem ajuste.

De acordo com a Figura 4.3, os três modelos reproduziram de maneira satisfatória as dinâmicas da temperatura do gás de reciclo na saída do trocador de calor em comparação com os dados de medição. A predição do modelo C apresentou um maior desvio estacionário em relação aos dados medidos, quando comparada à predição dos modelos A e B.

Modelos térmicos para a linha 2 com ajuste nos parâmetros

Os três modelos tiveram seus parâmetros ajustados, conforme a Tabela 4.2 para reproduzir melhor o comportamento da planta industrial, reduzindo o desvio estacionário entre os dados preditos e os dados medidos da temperatura do gás de reciclo na saída do trocador de calor.

Tabela 4.2: Ajustes feitos nos modelos para os dados industriais da linha 2.

	Coeficiente global de troca térmica	Número de estágios de troca térmica
Modelo A	91% do valor de projeto	-
Modelo B	20% do valor de projeto	1
Modelo C	20% do valor de projeto	4

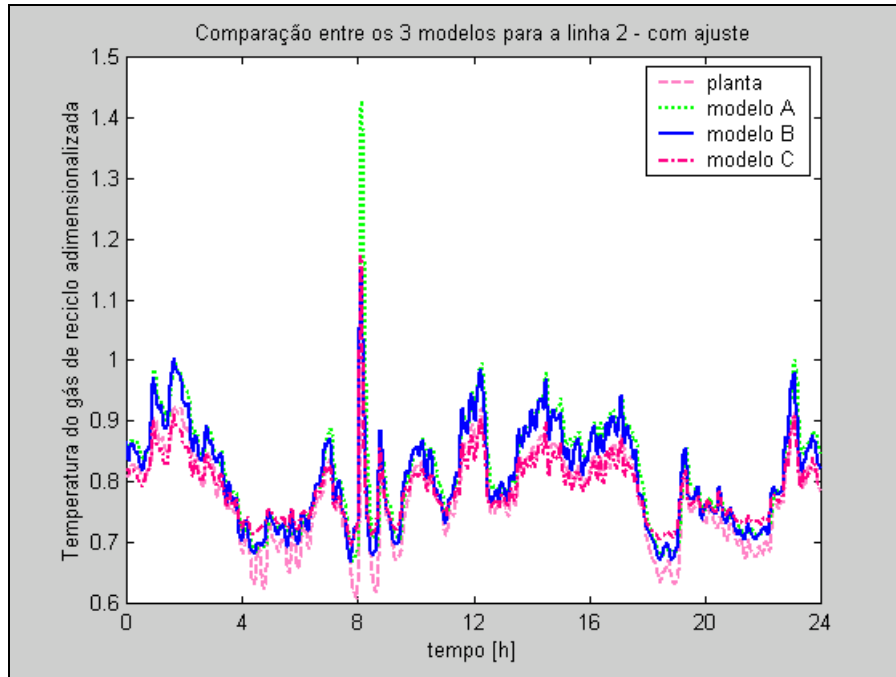


Figura 4.4: Comparação entre os três modelos utilizados para a linha 2 com ajuste.

Na comparação entre os três modelos para a linha 2 sem e com ajuste, Figuras 4.3 e 4.4, respectivamente, observa-se que, assim como para a linha 1, os modelos apresentam bons resultados em termos da representação da dinâmica dos dados da planta industrial.

Os modelos térmicos B e C quando ajustados, apresentaram melhores resultados para esta linha. Neste caso, porém, o modelo B apresenta a vantagem de não ter sido necessário aumentar o número de seus estágios de troca térmica.

4.1.2 Comparação entre os modelos com estágios de troca térmica

Os modelos com estágios de troca térmica são os mais robustos e o número de estágios constitui um grau de liberdade a mais no ajuste da resposta do modelo aos dados da planta industrial. Devido a esta vantagem e à boa resposta destes modelos térmicos quando comparados aos dados medidos na planta industrial, estes têm preferência para serem implementados como modelo do trocador do sistema UNIPOL®.

Para complementar o estudo desses modelos térmicos, foi feita uma comparação entre os modelos B e C, no qual o número de estágios de troca térmica do modelo C foi variado para determinar quantos estágios de troca térmica são necessários neste modelo para que este apresente a mesma resposta do modelo B, em comparação aos dados da planta industrial.

Como nas simulações com os dados industriais da linha 1 não foi necessário nenhum ajuste no coeficiente global de troca térmica para o modelo B, já que o único parâmetro de interesse nesta análise é o número de estágios de troca térmica, optou-se por utilizar esses dados nas simulações que podem ser vistas na Figura 4.5.

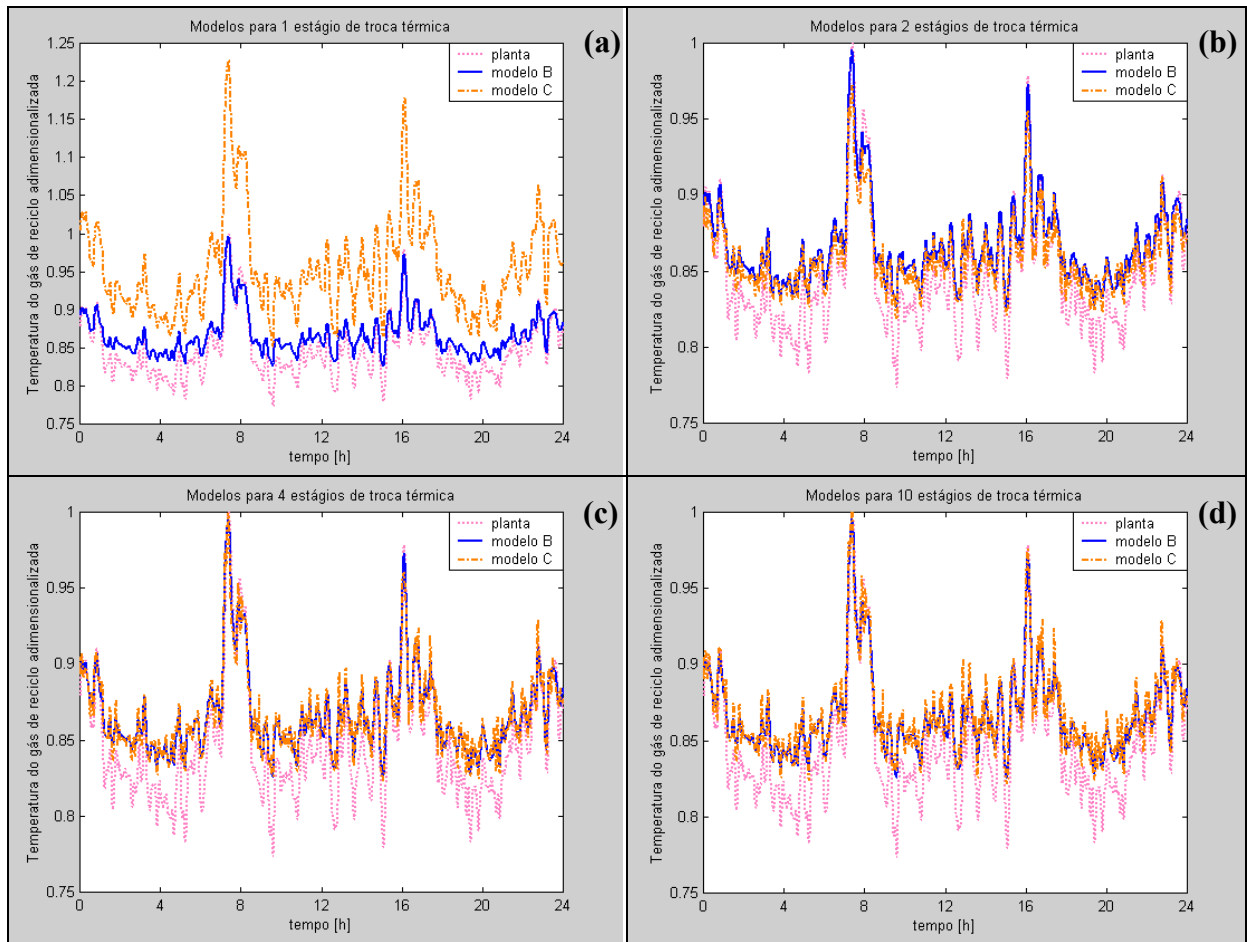


Figura 4.5: Comparação entre os modelos B e C, variando o número de estágios de troca térmica do modelo C para um (a), dois (b), quatro (c) e dez (d) estágios de troca térmica.

A partir da análise dos gráficos da Figura 4.5, percebe-se que é preciso 4 estágios de troca térmica no modelo C, como pode ser visto na Figura 4.5(c), para que se obtenha um comportamento semelhante ao modelo B com apenas um estágio e que um número maior de estágios, como no caso de dez estágios mostrado na Figura 4.5(d), não causa nenhuma melhoria na resposta deste modelo térmico.

Conforme visto anteriormente, o modelo térmico B não necessitou de ajuste no coeficiente global de troca térmica para a linha 1, e na linha 2 esse ajuste não é tão relevante para obter dados de predição compatíveis com os dados da planta industrial, como pode ser visto nas Figuras 4.3 e 4.4. Além disso, outra vantagem desse modelo é a simplificação do sistema, pois em um modelo com um estágio de troca térmica são necessárias apenas 2 equações diferenciais ordinárias (EDO's) e num modelo com 4 estágios, necessita-se de 8 EDO's. Um número menor de EDO's proporciona uma simulação mais rápida e uma integração menos complexa.

Em seu trabalho, Dadebo *et al.* (1997) fizeram um estudo para determinar a variação das temperaturas de entrada e saída do gás de reciclo e da água de resfriamento nos estágios de troca térmica ao longo do comprimento do trocador de calor. Este estudo, reproduzido

aqui, tem por objetivo explicar a diferença do comportamento dos modelos B e C em relação à variação no número de estágios de troca térmica no trocador de calor.

O trocador de calor do sistema UNIPOL[®], conforme descrito no capítulo 3, trata-se de um trocador com passe simples e fluxo em contracorrente. O eixo das abscissas das Figuras 4.6(a) a 4.6(d), representa o comprimento do trocador de calor, onde o gás de reciclo entra pelo lado direito e deixa o trocador pelo lado esquerdo. O contrário acontece com a água de resfriamento, que entra pelo lado esquerdo e deixa o trocador de calor pelo lado direito.

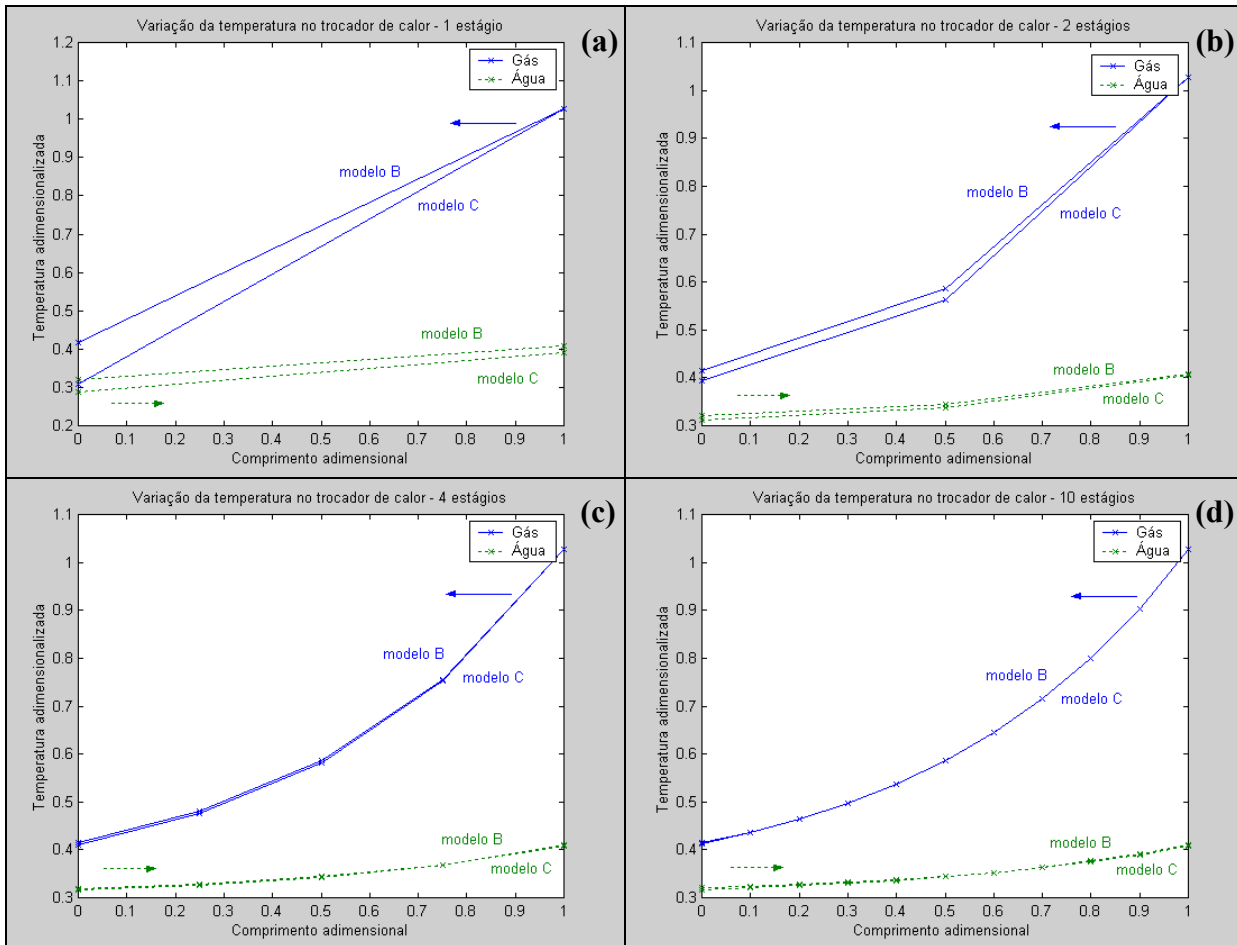


Figura 4.6: Variação da temperatura do gás e da água em fluxo contra-corrente ao longo do comprimento do trocador de calor para um (a), dois (b), quatro (c) e dez (d) estágios de troca térmica.

Pelos resultados mostrados na Figura 4.6, observa-se que no modelo térmico B, o gás de reciclo e a água de resfriamento entram, respectivamente, no último e no primeiro estágio de troca térmica a mesma temperatura, para qualquer número de estágios. No modelo térmico C, o gás de reciclo entra a mesma temperatura no último estágio (para qualquer número de estágios), mas a água de resfriamento não entra a mesma temperatura no primeiro estágio de troca térmica para um número total de estágios de um e dois, conforme pode ser visto nas figuras 4.6(a) e 4.6(b), respectivamente, o que demonstra que a temperatura da água de resfriamento é dependente do número de estágios.

A temperatura da água de resfriamento depende da precisão do modelo do balanço de energia do trocador de calor, pois a entrada da água depende da saída do modelo, que vai depois compor o balanço de energia no misturador do reciclo de água que sai do trocador de calor e da água que vem da torre de resfriamento, também explicado detalhadamente no capítulo 3. Nesse caso, um estágio de troca térmica não é suficiente para prescrever corretamente o efeito contracorrente para o modelo C, precisando no mínimo de 4 estágios. Essa conclusão reforça os resultados do estudo demonstrado na Figura 4.5.

4.2 Análise dos resultados para o modelo completo do processo UNIPOL

O modelo térmico B foi o modelo mais representativo das dinâmicas do trocador de calor do processo UNIPOL®. Na inclusão deste modelo térmico ao modelo completo do sistema, as variáveis de entrada deste modelo térmico, antes obtidas por medições industriais, passam a ser previstas pelos demais modelos que constituem o modelo completo. Neste caso, a temperatura do gás de reciclo na entrada do trocador será a temperatura do gás de reciclo que deixa o reator (com a mesma temperatura do leito prevista pelo balanço de energia) e que sofre um aumento na passagem pelo compressor, previsto pelo modelo deste equipamento. As propriedades do gás de reciclo não são mais constantes fixas e sim variáveis previstas pelo modelo cinético do reator e, além disso, a abertura da válvula de água para resfriamento passa a ser a variável manipulada no controle da temperatura do leito.

Os controladores necessários para assegurar uma simulação estável e representativa da realidade industrial são: o controlador de temperatura do reator, projetado no capítulo e os controladores da fase gasosa, projetados no Apêndice C. Cabe salientar que os controladores da fase gasosa foram projetados com a malha de temperatura fechada, apenas com a finalidade de reproduzir o comportamento atual da planta industrial e, portanto, não foram propostas melhorias para estes controladores.

Os itens a seguir mostram as comparações entre os dados previstos pelo modelo e os dados da planta industrial para as duas linhas de processo UNIPOL®.

4.2.1 Simulações do modelo para a linha 1

O modelo desenvolvido foi implementado no software MATLAB® para o ajuste de seus parâmetros com dados da planta industrial, simulações dinâmicas e análise do controlador de temperatura.

As predições do modelo foram comparadas aos dados obtidos da planta industrial e podem ser observadas nas Figuras 4.7 a 4.17. Sendo que, nas Figuras 4.9, 4.11, 4.12, 4.14 e 4.15, podem ser observadas as comparações entre as respostas dos controladores projetados para o modelo e as respostas dos controladores da planta industrial.

Nas simulações com o modelo completo do sistema, foi utilizado um período de 50 horas de operação contínua do reator industrial do processo UNIPOL®.

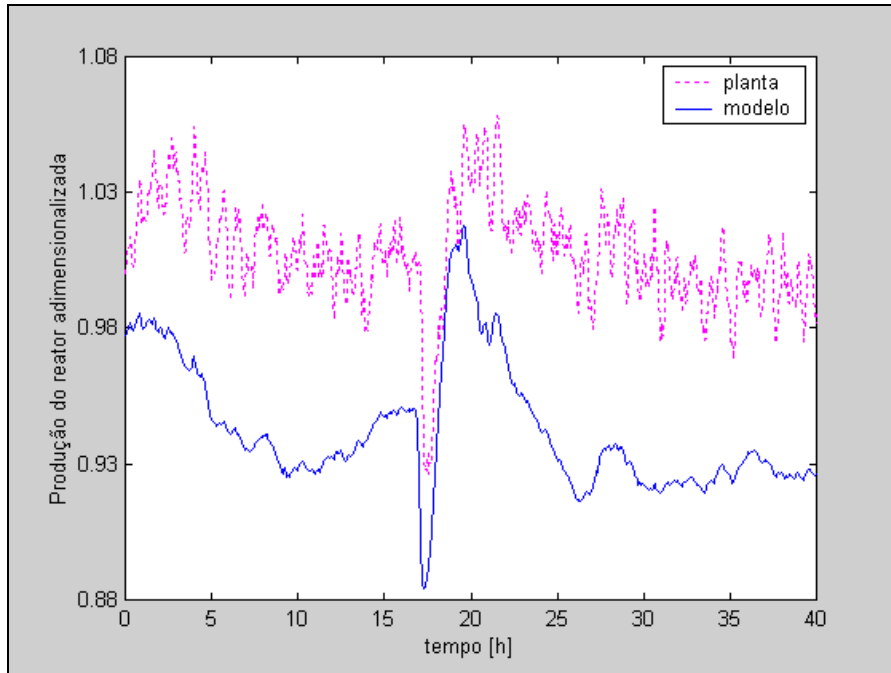


Figura 4.7: Produção adimensionalizada, comparando as respostas do modelo do processo com a resposta da planta industrial.

Observa-se na Figura 4.7 que o modelo descreve adequadamente o comportamento dinâmico da planta, apresentando um desvio estacionário de no máximo 8% na produção do reator, sendo este valor aceitável no estudo dos comportamentos dinâmicos e do controle de temperatura do reator, propostos neste trabalho.

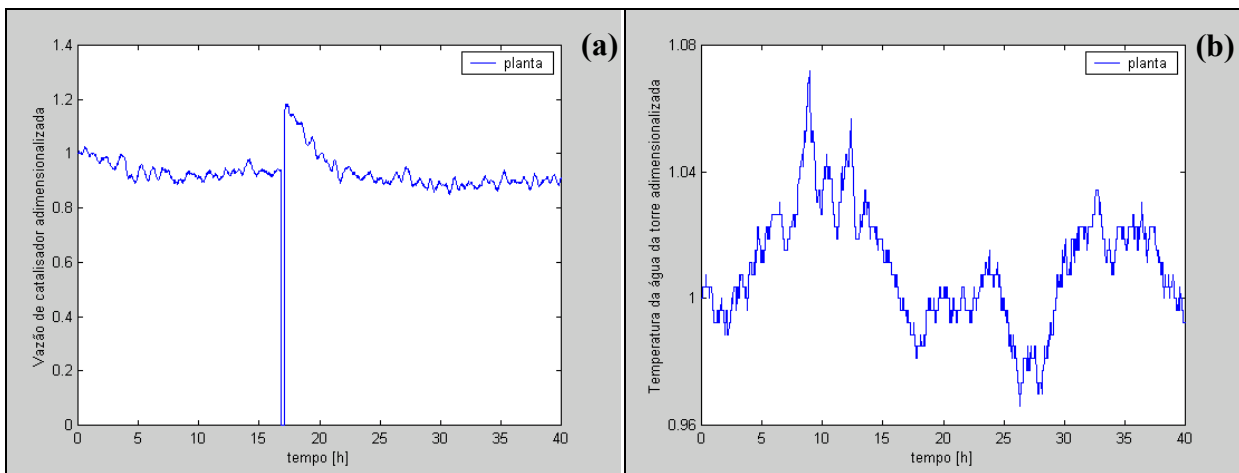


Figura 4.8: (a) vazão de catalisador adimensionalizada e (b) temperatura da água da torre de resfriamento adimensionalizada.

Nota-se que o comportamento da vazão de catalisador, observado na Figura 4.8(a), influencia as variáveis operacionais analisadas e que o modelo completo do sistema apresenta boa qualidade para reproduzir o efeito do interrompimento da vazão de catalisador no comportamento destas variáveis.

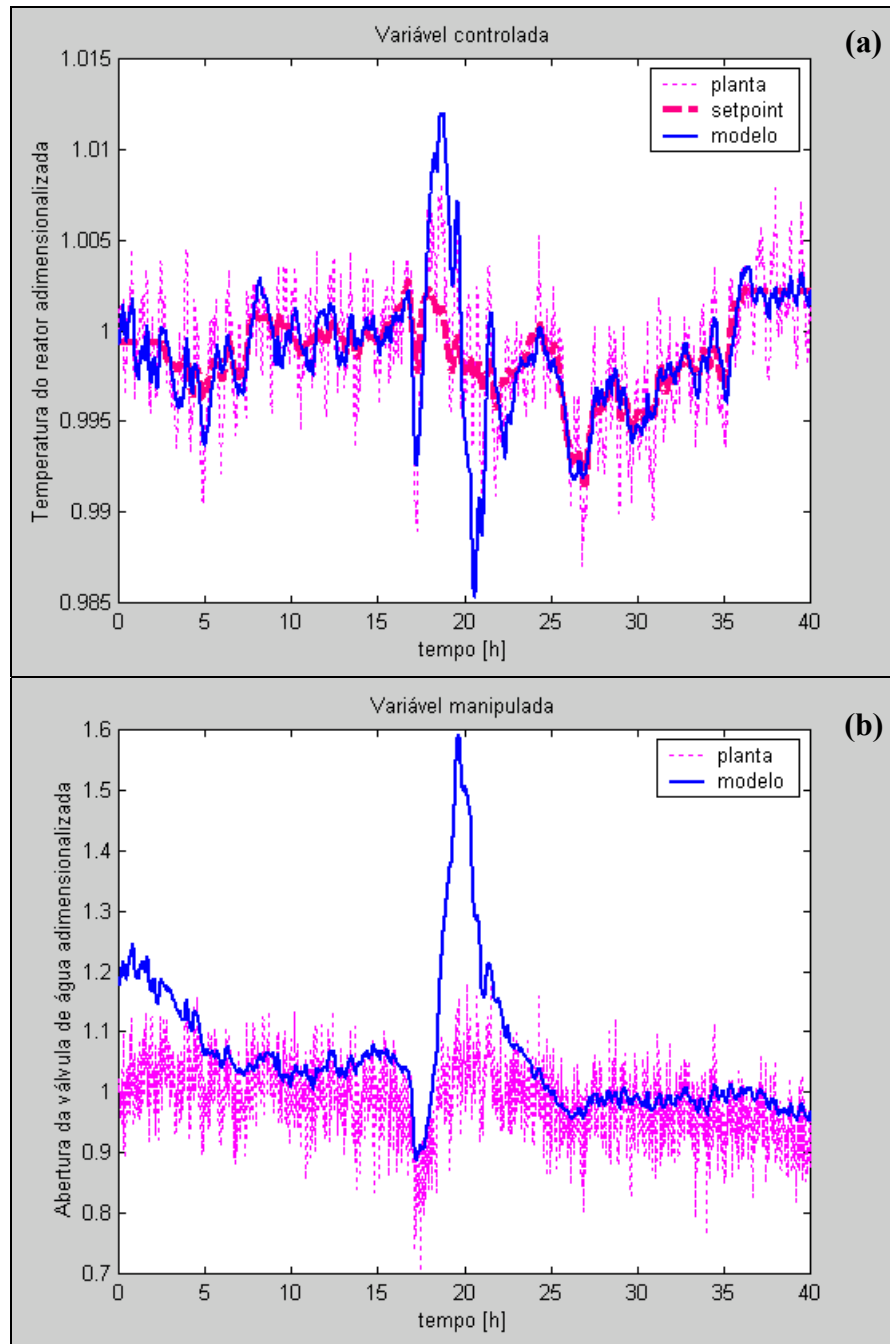


Figura 4.9: Atuação da malha de controle da temperatura do leito durante a simulação do modelo do processo.

O controle da temperatura do reator é o principal objetivo deste trabalho e conforme pode ser visto na Figura 4.9, o controlador projetado neste trabalho e descrito detalhadamente no capítulo 6, reproduz de forma satisfatória o comportamento da planta industrial.

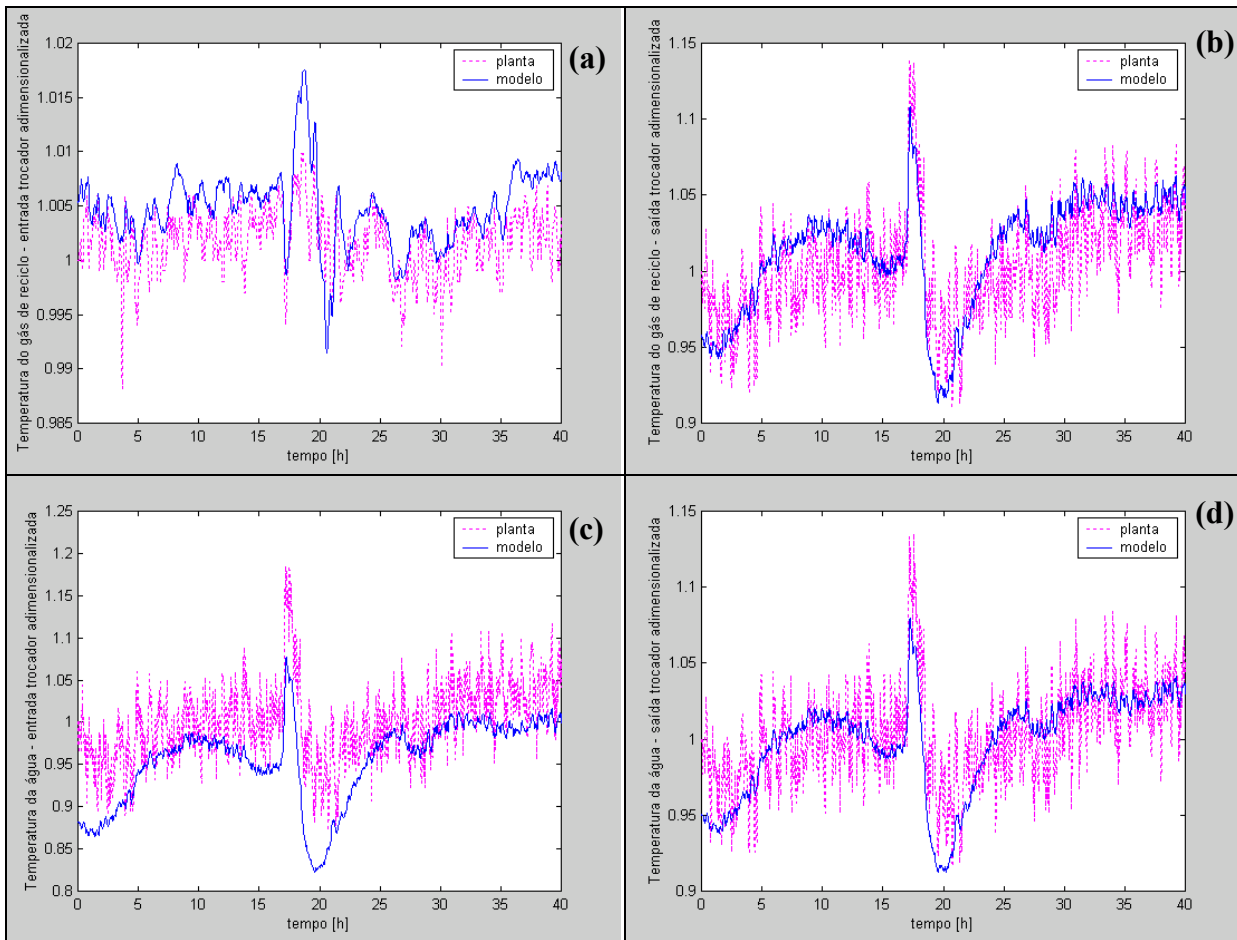


Figura 4.10: Temperatura do gás de reciclo adimensionalizada: (a) na entrada e (b) na saída do trocador de calor. Temperatura da água de resfriamento adimensionalizada: (c) na entrada e (d) na saída do trocador de calor.

A Figura 4.10(a) mostra a temperatura do gás de reciclo na entrada do trocador de calor predita pelo modelo do compressor. As Figuras 4.10(b) e 4.10(d) mostram as temperaturas na saída do trocador de calor do gás de reciclo e da água de resfriamento, respectivamente, preditas pelo modelo térmico B. A temperatura da água de resfriamento na entrada do trocador de calor (Figura 4.10(c)) é predita pelo modelo do conjunto bomba-válvula-torre.

Esses modelos apresentaram bons resultados para as temperaturas de entrada e saída do gás de reciclo e da água de resfriamento na entrada e na saída do trocador de calor tanto individualmente com as variáveis de entrada obtidas de dados industriais e com as propriedades constantes do gás de reciclo como a massa molecular e a capacidade térmica isobárica, como quando inseridos no modelo completo do sistema, onde as variáveis de entrada desses modelos e as propriedades do gás de reciclo são preditas pelos modelos que constituem o modelo completo do sistema.

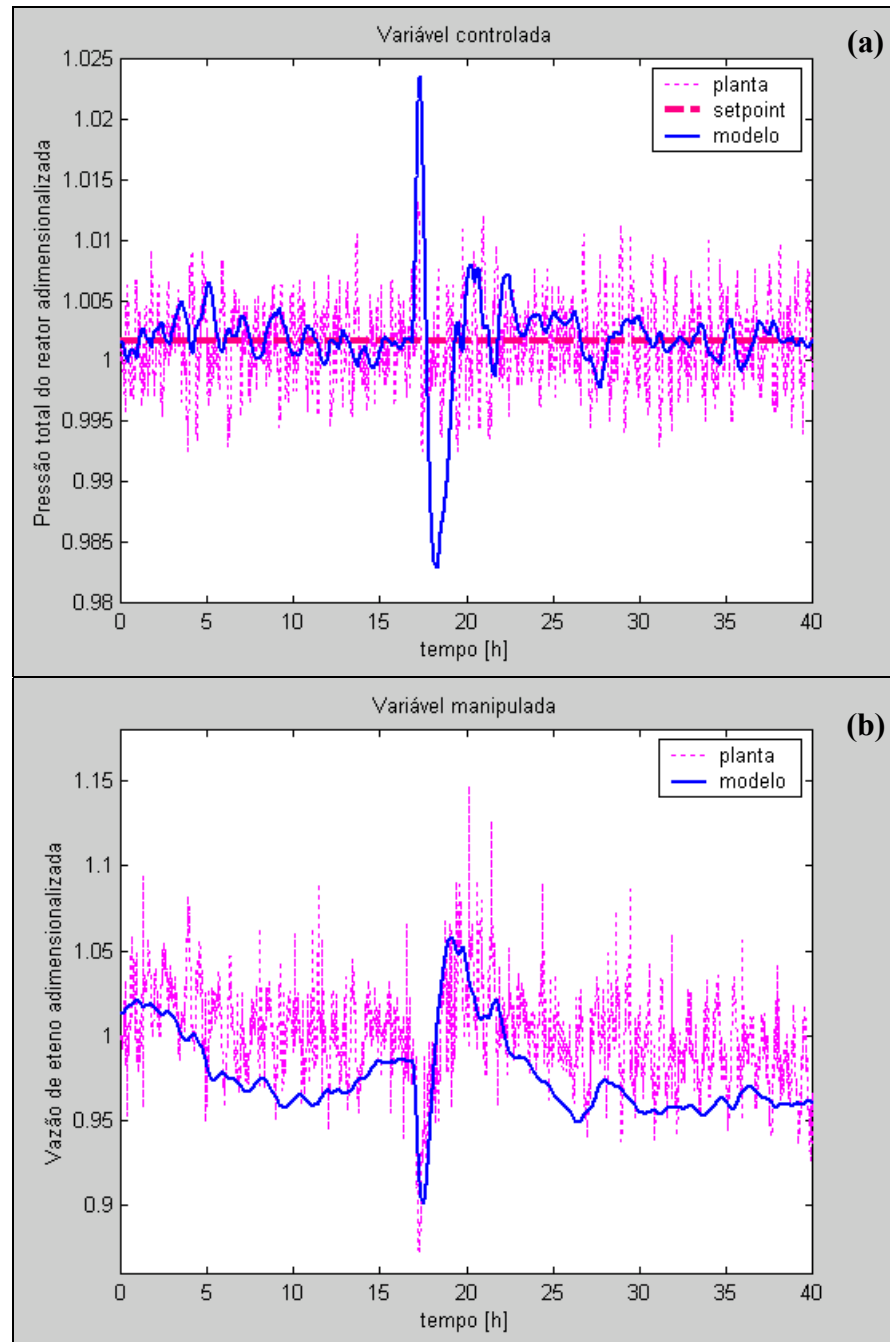


Figura 4.11: Atuação da malha de controle da pressão total do reator durante a simulação do modelo do processo.

O controlador da pressão total do reator (Figura 4.11) projetado para o modelo apresenta bons resultados para manter a variável controlada no *setpoint* desejado. A variável manipulada no caso deste controlador é a vazão de eteno e, conforme pode ser observado na Figura 4.11, a predição do modelo é satisfatória na comparação com os dados de medição para esta variável. O desvio estacionário entre os dados preditos e os dados medidos da vazão de eteno ocorre por serem quantificadas as perdas dos gases que se dão por válvulas de purga, algumas não mensuradas, pelos vazamentos que ocorrem entre os vasos do sistema de descarga de produto e pelo arraste do gás junto com o produto no momento da descarga, distorcendo os resultados do modelo por este não contemplar estas variações.

No modelo está sendo considerada, para o caso dos monômeros (eteno e buteno), uma perda global histórica desses gases durante o processo de polimerização. O valor desta perda foi fornecido pela Engenharia de Processo da empresa onde se encontra o reator em estudo. Para tanto, é feito um balanço de massa global considerando a diferença entre a quantidade total de gás comprado e a quantidade desse gás presente no polímero gerado, existente no momento do ensaue. Assim, a perda total é a variação (porcentagem) entre o gás comprado e o gás vendido na forma de polímero.

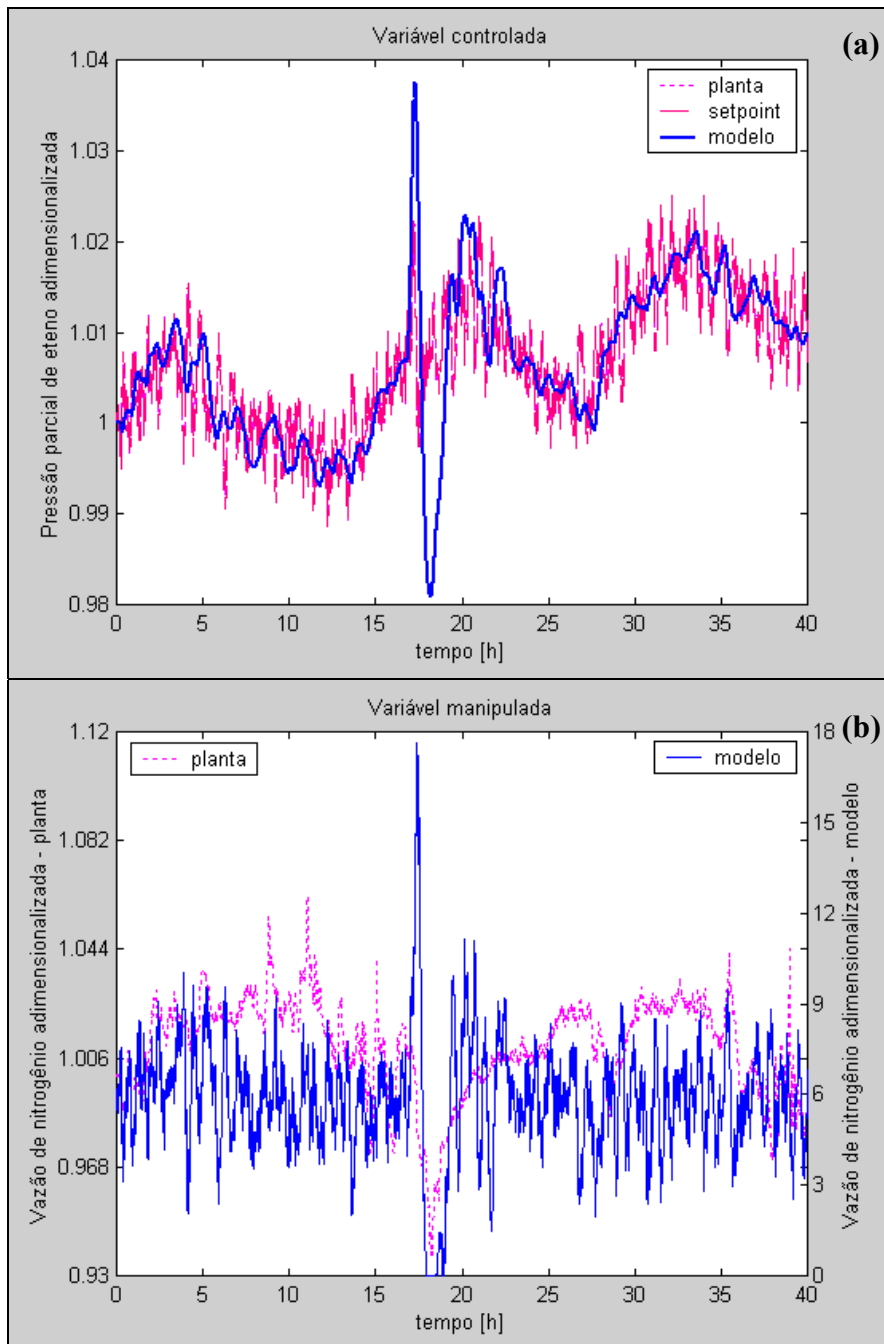


Figura 4.12: Atuação da malha de controle da pressão parcial de eteno durante a simulação do modelo do processo.

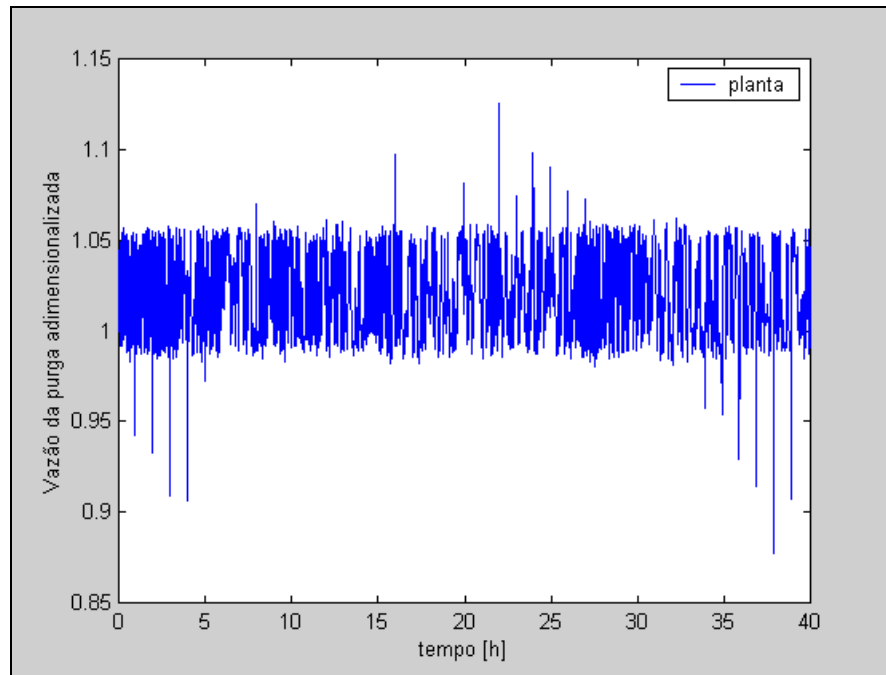


Figura 4.13: Vazão da purga adimensionalizada.

No reator industrial em estudo, conforme visto no capítulo 2, o controle da pressão parcial de eteno é feito em malha aberta pela manipulação da vazão de nitrogênio e da vazão da purga. Porém, para obter um valor de pressão parcial correspondente ao valor obtido pelos dados industriais, a malha de controle da pressão parcial de eteno foi fechada e se utilizou o próprio valor da pressão parcial de eteno medido na planta industrial como *setpoint* para o controlador projetado para o modelo.

Como pode ser visto nas Figuras 4.12 e 4.13, nos dados de planta analisados, a variável manipulada é a vazão de nitrogênio, enquanto a vazão da purga é mantida em valor praticamente constante. Sendo assim, o controlador projetado para o modelo possui somente a opção de controlar a pressão parcial de eteno pela manipulação da vazão de nitrogênio.

A vazão de nitrogênio está em um gráfico com dois eixos na Figura 4.12(a) para demonstrar que, apesar do desvio estacionário existente entre a predição do modelo e a medição da planta, conseqüente dos problemas existentes na determinação das perdas e das recuperações dos gases, o modelo prevê de modo satisfatório a dinâmica da vazão deste gás no reator.

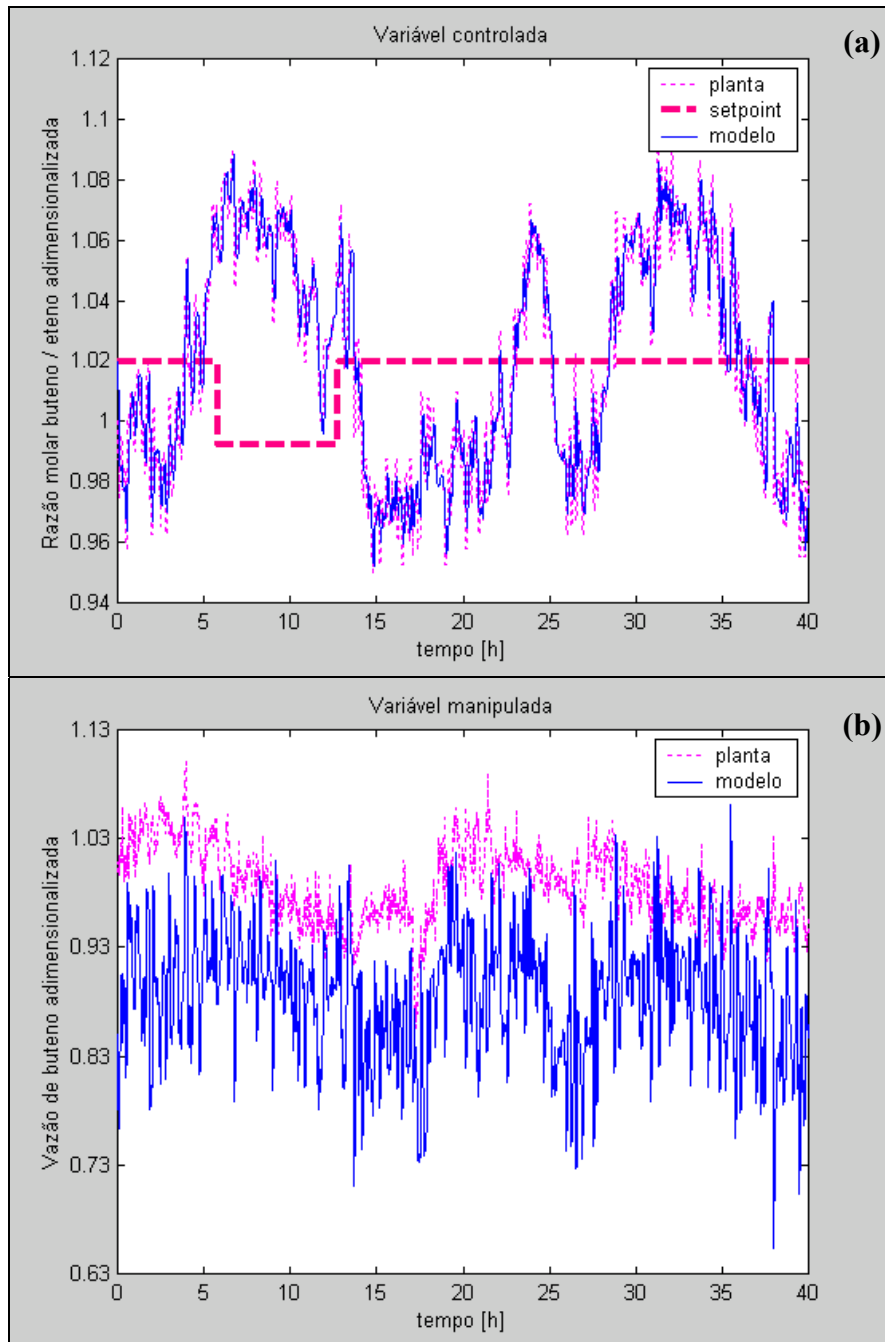


Figura 4.14: Atuação da malha de controle da razão molar entre o buteno (comonômero) e o eteno (monômero) durante a simulação do modelo do processo.

A variável manipulada no caso deste controlador é a vazão de buteno e, conforme pode ser observado na Figura 4.14, a predição do modelo é satisfatória na comparação com os dados de medição para esta variável. O desvio estacionário ocorre pelos mesmos motivos relatados para a vazão de eteno (Figura 4.11). A perda global histórica de monômeros, considerada no modelo para o buteno, não foi tão representativa para este gás quanto para o caso do eteno, como pode ser notado nas Figuras 4.11 e 4.14.

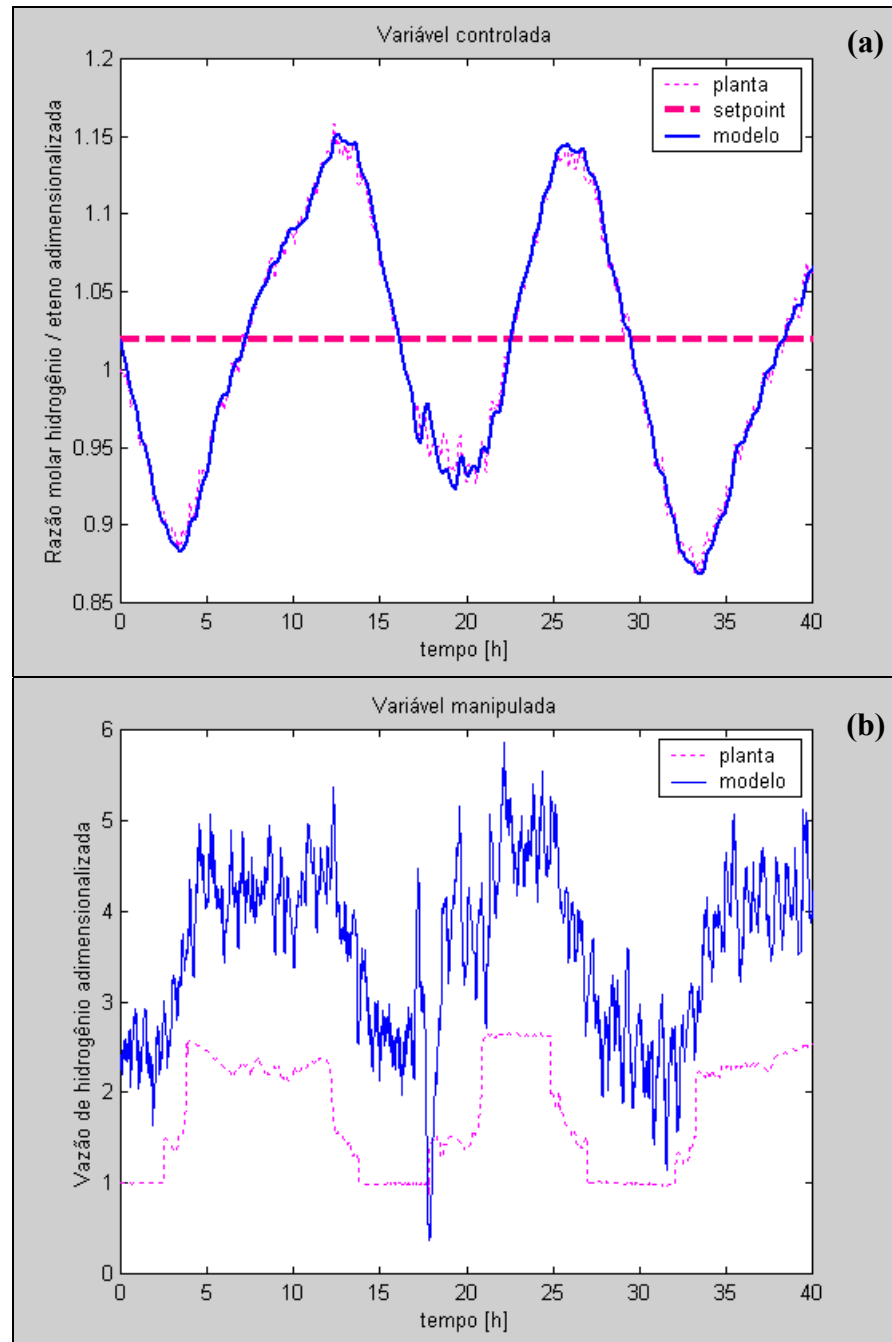


Figura 4.15: Atuação da malha de controle da razão molar entre o hidrogênio e o eteno durante a simulação do modelo do processo.

O controlador da razão molar entre o buteno e o eteno (Figura 4.14) e o controlador da razão molar entre o hidrogênio e o eteno (Figura 4.15) projetados para o modelo apresentam bons resultados para manter a variável controlada no *setpoint* desejado. Porém, como pode ser visto nestas figuras, em ambos os controladores da planta industrial, o valor da variável controlada não permanece no valor de *setpoint*. Sendo assim, para obter a dinâmicas das vazões de buteno e hidrogênio compatíveis com as da planta, os valores dos *setpoints* para os controladores projetados para o modelo, representados nas Figuras 4.14 e 4.15, são os próprios valores das variáveis controladas medidas na planta industrial.

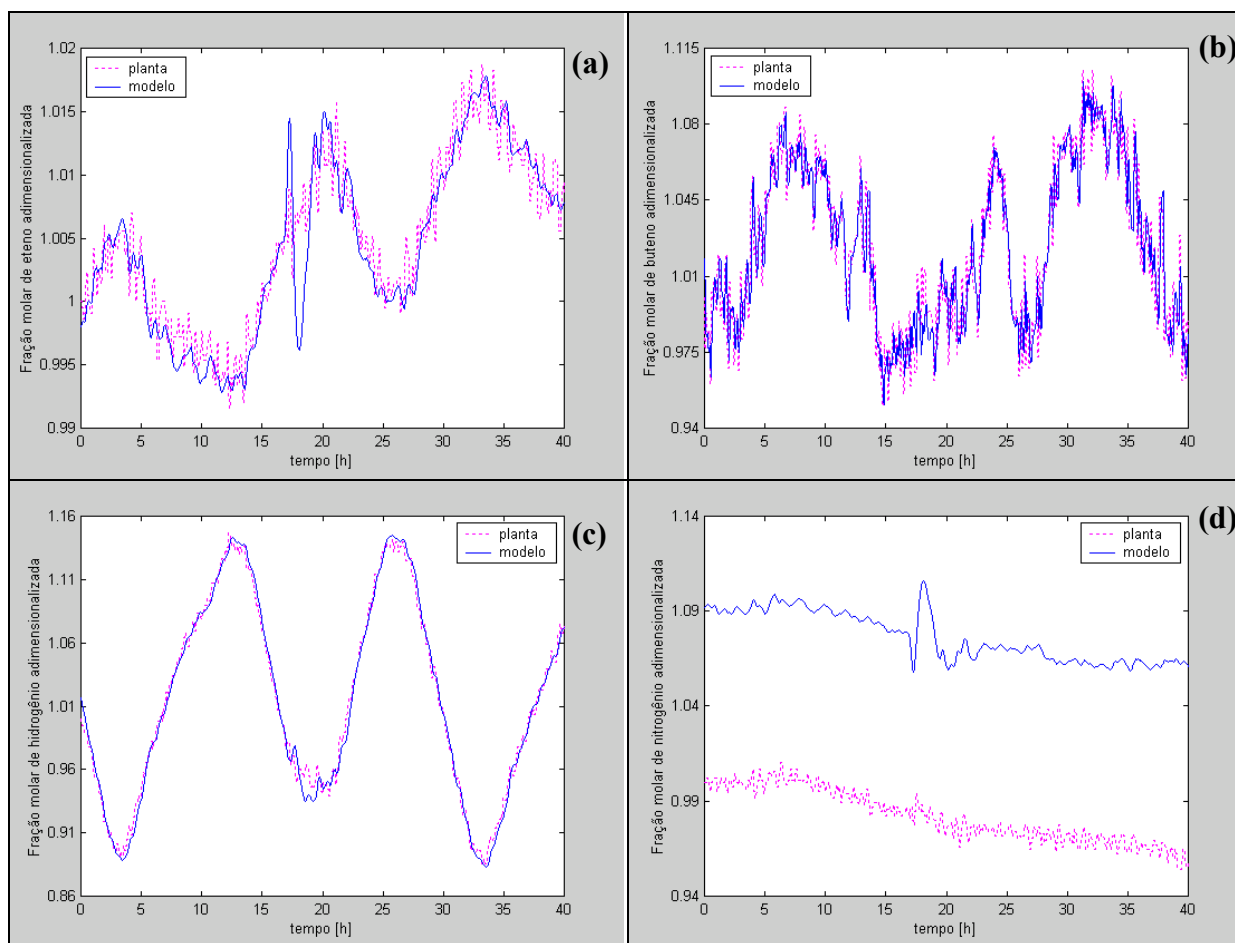


Figura 4.16: Frações molares adimensionalizadas dos principais gases do reator: (a) eteno, (b) buteno, (c) hidrogênio e (d) nitrogênio.

As frações molares de eteno (Figura 4.16(a)), de buteno (Figura 4.16(b)) e de hidrogênio (Figura 4.16(c)) têm seus valores mantidos no valor desejado pela atuação dos controladores de pressão parcial de eteno (Figura 4.12), razão molar entre o buteno e o eteno (Figura 4.14) e a razão molar entre o hidrogênio e o eteno (Figura 4.15), respectivamente.

A fração molar de nitrogênio predita pelo modelo tem um desvio estacionário de no máximo 10% em relação às medições da planta, porém a dinâmica desta fração está bem representada (Figura 4.16(d)). Pelo fato do nitrogênio ser um gás inerte à reação, este desvio não prejudica a qualidade do modelo.

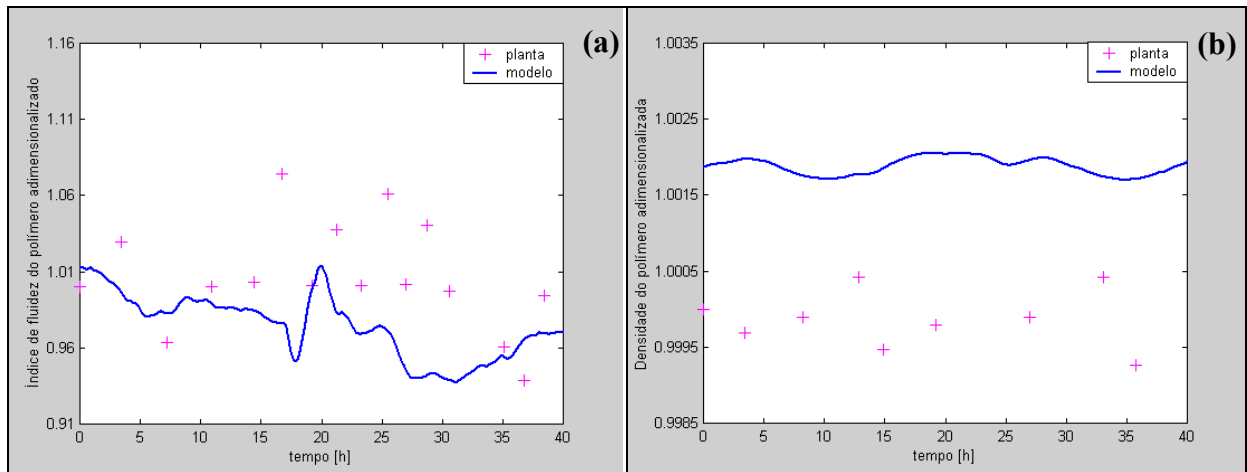


Figura 4.17: Propriedades do polímero adimensionalizadas: (a) índice de fluidez e (b) densidade.

Em termos industriais, as especificações dos *grades* dos polímeros são geralmente quantificadas em termos do índice de fluidez e da densidade (McAuley *et al.*, 1991). Na figura 4.18 podem ser vistas as predições para estas propriedades. O modelo foi considerado bom para prever estas propriedades, que não estão disponíveis o tempo todo na planta, pois dependem de análise laboratorial.

4.2.2 Simulações do modelo para a linha 2

A comparação de um conjunto de dados de validação da planta industrial com o modelo pode ser observada nas figuras a seguir, onde foi simulado um período de 24 horas de operação contínua do reator. Como a resposta do modelo em relação aos dados da planta industrial para a linha 2 foi similar à resposta do modelo para a linha 1, optou-se por mostrar apenas as variáveis de maior interesse desse trabalho, que são a temperatura do reator e a abertura da válvula de água de resfriamento que é a variável manipulada para manter a temperatura do reator no valor desejado. A produção do reator que também é uma variável de interesse também está sendo mostrada.

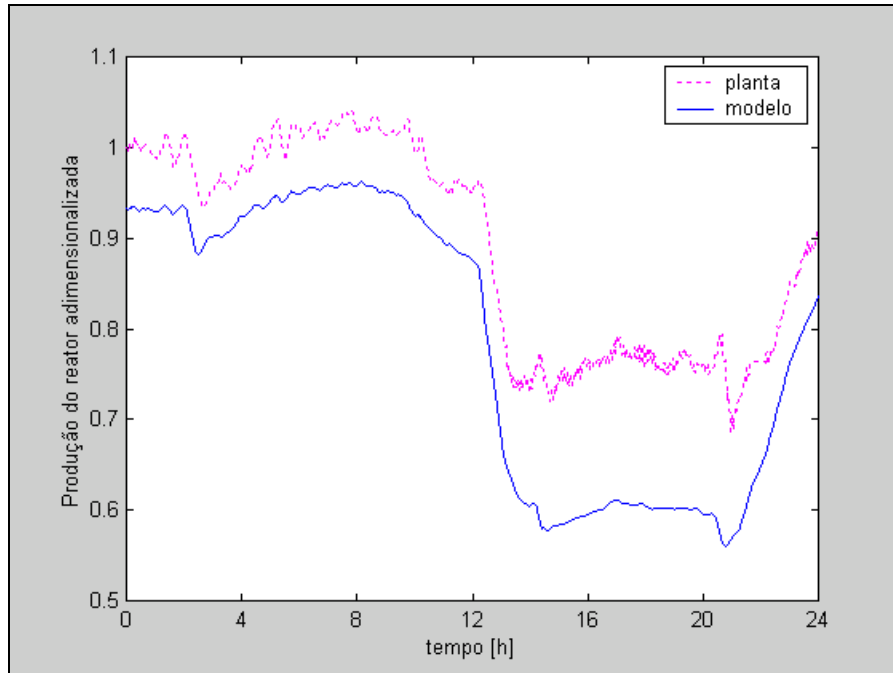


Figura 4.18: Produção adimensionalizada, comparando as respostas do modelo do processo com a resposta da planta industrial.

Observa-se na Figura 4.18 que, assim como para a linha 1, o modelo descreve adequadamente o comportamento dinâmico da planta, apresentando um desvio estacionário de no máximo 8% na produção do reator até o período de 12 horas, valor aceitável no estudo dos comportamentos dinâmicos e do controle de temperatura do reator, propostos neste trabalho. Após as 12 horas, a produção predita apresentou um desvio estacionário que chegou a 20%, porém a maioria das medições para esta linha apresentou um comportamento atípico nesse período, e esse desvio significativo não foi considerado na análise do modelo.

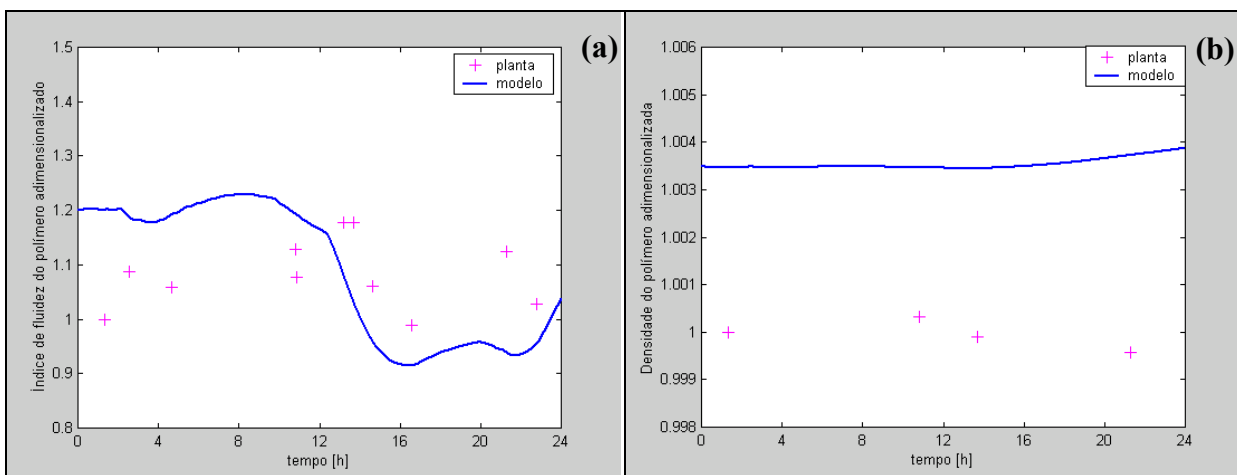


Figura 4.19: Propriedades do polímero adimensionalizadas: (a) índice de fluidez e (b) densidade.

Na linha 2 observa-se que o modelo foi considerado bom para prever o índice de fluidez do polímero. No caso da densidade, não foi possível obter resultados conclusivos devidos aos poucos dados obtidos por análise laboratorial, sendo que alguns resultados de análise podem ter pouca precisão.

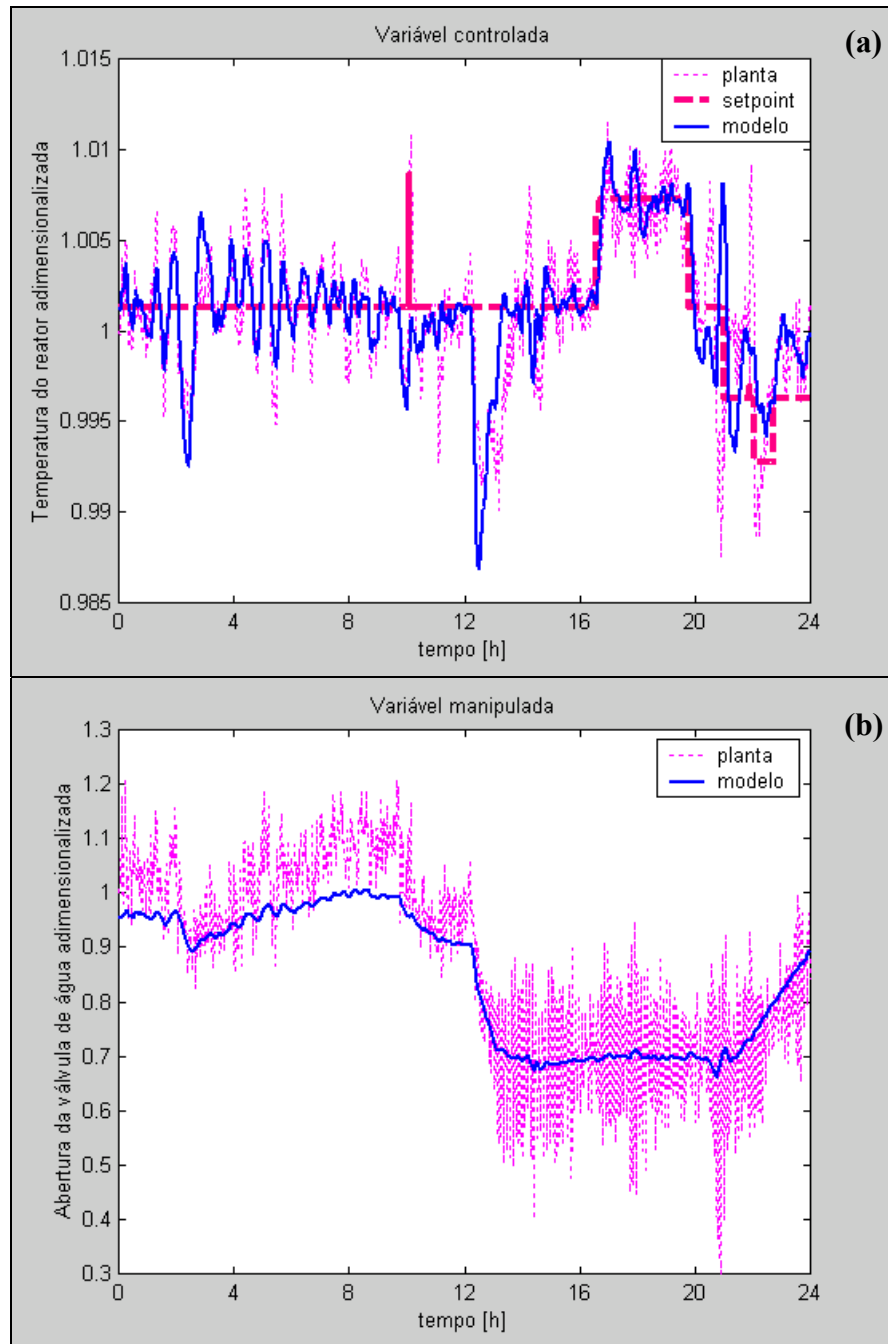


Figura 4.20: Atuação da malha de controle da temperatura do leito durante a simulação do modelo do processo.

Assim como para a linha 1, na linha 2 o controlador de temperatura reproduz de forma satisfatória a resposta do controlador da planta industrial, como pode ser visto na Figura 4.20. Podendo ser utilizado o mesmo controlador para o estudo das dinâmicas de ambas as linhas.

4.3 Conclusões

O modelo escolhido para a modelagem térmica do trocador de calor do sistema UNIPOL® foi o modelo térmico com força motriz não-linear, que utiliza a média logarítmica da variação da temperatura (LMTD) e estágios de troca térmica. As vantagens pertinentes a este modelo são, por exemplo, apresentar dados de predição muito compatíveis com os dados de planta e uma melhor dinâmica para ambas as linhas de operação. Este modelo não precisou de ajuste nos parâmetros para obter uma predição compatível com os dados de planta, além de necessitar de apenas um estágio de troca térmica, o que simplificou o sistema por reduzir o número de estados.

Analisando os resultados apresentados nesse capítulo é possível ver que o modelo completo do sistema UNIPOL®, apresentado no capítulo 3, consegue representar a planta por longos períodos de tempo. Comparações das simulações dinâmicas do modelo com os dados industriais mostram a boa qualidade do modelo para prever o comportamento da planta e das propriedades finais do polímero gerado.

O modelo térmico inserido no modelo completo do sistema, reproduz satisfatoriamente as dinâmicas das temperaturas do gás de reciclo e da água de resfriamento na entrada e na saída do trocador, mesmo que variáveis antes obtidas por medições industriais, sejam agora preditas pelo modelo. No caso, a temperatura do gás de reciclo é predita pelo modelo do compressor e as propriedades deste gás não são mais constantes fixas e sim variáveis preditas pelo modelo cinético do reator e, além disso, a abertura da válvula é a variável manipulada no controle da temperatura do leite.

O balanço de massa prediz as concentrações dos principais gases no reator. Devido aos controladores de pressão total, pressão parcial de eteno e das razões entre as frações molares entre o buteno e eteno e entre hidrogênio e eteno, a composição dos gases é mantida em valores desejáveis, porém o balanço de massa não consegue prever as vazões de entrada desses gases obtidas pelas medições da planta industrial. Isto ocorre porque as perdas dos gases que se dão por válvulas de purga, algumas não mensuradas, pelos vazamentos que ocorrem entre os vasos do sistema de descarga de produto e pelo arraste do gás junto com o produto no momento da descarga, distorcem os resultados do modelo por este não contemplar estas variações.

Para melhorar a predição das vazões dos gases pelo modelo, seria preciso quantificar os gases perdidos na purga do produto e os gases que retornam ao reator pelo sistema de recuperação de gases. No caso dos monômeros, o fator histórico de perda foi obtido pela relação entre a quantidade de gás alimentada e a quantidade de polímero produzido, apresentando um resultado razoável para o caso do eteno (monômero), porém não representativo para o caso da vazão de buteno (comonômero).

Os controladores projetados e implementados no modelo apresentaram bons resultados quando comparados aos controladores da planta industrial, principalmente para o controle de temperatura, que é o principal objetivo deste trabalho.

4.4 Bibliografia

- Dadedo, S. A., Bell, M. L., McLellan, P. J. e McAuley, K. B., "Temperature control of industrial gas phase polyethylene reactors", . *Journal of Process Control* **2(7)**, 83-95, (1997).
- Gambetta, R., "Modelagem e simulação de reatores em leito fluidizado", Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil, 2001.
- McAuley, K.B. e McGregor, J.F., "On-line inference of polymer properties in a industrial polyethylene reactor", *AIChE Journal* **37(2)**, 825-835 (1991).

Capítulo 5

Análise dos Comportamentos Dinâmicos

A multiplicidade de estados estacionários e a instabilidade em reatores químicos são características de grande interesse industrial. Os primeiros autores a mostrarem a multiplicidade dos estados estacionários e o fenômeno da bifurcação em reatores de polietileno em leito catalítico sólido foram Choi and Ray (1985). Para tanto foi desenvolvido um modelo de reator levando em conta a transferência de massa e calor em leito fluidizado.

Pinto (1991) apresenta resultados de cunho teórico e numérico e definições importantes no âmbito da Teoria Dinâmica de Sistemas Não-Lineares e da Teoria das Bifurcações. Apresenta também os principais resultados teóricos e experimentais obtidos para a confirmação da existência de comportamento oscilatório complexo em sistemas reais de interesse da Engenharia Química, em especial os reatores de polimerização.

Uma outra revisão sobre dinâmicas e estabilidade de reatores de polimerização pode ser encontrada em McAuley *et al.* (1995), contendo um breve histórico dos estudos do comportamento dinâmico em diversos tipos de reatores. Os autores também mostram que a adição de um sistema de recirculação de gás e de um sistema de troca térmica ao modelo de um reator em leito fluidizado possibilita o estudo detalhado do comportamento dinâmico e a localização de pontos de bifurcação. Além disso, pode ser visto os efeitos da adição de um controlador da concentração de monômero ao sistema do reator, os efeitos das dinâmicas do trocador de calor e de seu tamanho e os efeitos das propriedades do catalisador e da composição do gás (monômero, co-monômero e inertes) na multiplicidade e dinâmica do reator.

Dadebo *et al.* (1997) demonstraram que sem um controlador feedback de temperatura, os reatores de polimerização em fase gasosa são suscetíveis a estados estacionários instáveis, ciclos limite e estados estacionários inaceitáveis de altas temperaturas. A habilidade do controlador para estabilizar os *setpoints* desejados é determinada usando aproximações por bifurcação.

Em Ray and Villa (2000) pode ser encontrada uma revisão sobre as dinâmicas não-lineares encontradas em uma grande variedade de processos de polimerização, nos quais são discutidos a multiplicidade dos estados estacionários, as oscilações e outros fenômenos não-lineares que surgem freqüentemente na prática industrial. O efeito do tamanho da partícula do polímero, da taxa de alimentação de catalisador e a da temperatura do gás de alimentação em um reator de polietileno em fase gasosa com leito fluidizado (UNIPOL®) é analisado por Ghasem (1999).

Ghasem (2000) analisou o comportamento dinâmico de reatores de polietileno em fase gasosa com leito fluidizado (UNIPOL) com o uso de um controlador PI, mostrando que, na maioria das vezes, é necessário operar o reator numa região de estados estacionários instáveis já que polímeros de boa qualidade são obtidos em temperaturas mais altas e que, por esta razão, é essencial estabilizar os ramos de estados estacionários instáveis.

Elnashaie *et al.* (s.n.t) investigaram o comportamento de bifurcação associado com a variação dos parâmetros de operação do processo UNIPOL® enfatizando o efeito destes parâmetros na temperatura e na taxa de produção do reator.

Os estudos do comportamento dinâmico de reatores de polimerização em fase gasosa, encontrados na literatura, com detecção de multiplicidade e de instabilidade foram realizados através de aproximações nos parâmetros de bifurcação destes reatores. No estudo feito neste trabalho, os comportamentos dinâmicos especiais foram encontrados em condições operacionais de um reator industrial com a temperatura em malha aberta, sem o uso de qualquer aproximação em seus parâmetros de bifurcação.

Adicionalmente, demonstram-se os benefícios em operar um reator industrial com um controlador de temperatura adequado, a fim de estabilizar os estados estacionários instáveis encontrados em condições operacionais com a temperatura do reator em malha aberta.

Nos itens 5.1 e 5.2 deste capítulo encontra-se uma breve revisão sobre conceitos básicos de soluções de equilíbrio e estabilidade em equações diferenciais ordinárias (EDO's) e sobre a Teoria das Bifurcações.

5.1 Soluções de Equilíbrio e Estabilidade em Equações Diferenciais Ordinárias

Considere um campo vetorial autônomo:

$$\dot{y} = f(y), \quad y \in \mathbb{R}^n \quad (5.1)$$

Uma solução de equilíbrio de 5.1 é um ponto $y \in \mathbb{R}^n$ tal que:

$$f(y^s) = 0$$

ou seja, uma solução que não possui variação no tempo. Outros termos que freqüentemente substituem ao termo solução de equilíbrio são: ponto fixo, ponto estacionário, singularidade, ponto crítico ou estado estacionário (Wiggins, 1990).

Uma vez encontrada alguma solução de 5.1, é natural tentar determinar se esta solução é estável.

5.1.1 Estabilidade

Considerando $y^s(t)$ uma solução qualquer da Equação 5.1. Então, rigorosamente falando, $y^s(t)$ é estável se soluções partindo próximo a $y^s(t)$ em uma dado instante de tempo permanecerem próximas a $y^s(t)$ em todos os tempos posteriores. A solução é assintoticamente estável se as soluções próximas realmente convergirem para $y^s(t)$ quando $t \rightarrow \infty$. Formalizando estas idéias temos:

Estabilidade de Liapunov

$y_0(t)$ é dito estável (Estável segundo Liapunov) se, para um dado $\varepsilon > 0$, existir um $\delta(\varepsilon) > 0$, tal que qualquer outra solução $x(t)$ de 5.1, satisfazendo $|y^s(t_0) - x(t_0)| < \delta$, então $|y^s(t) - x(t)| < \varepsilon$ para $t > t_0$, sendo $t_0 \in \mathfrak{R}$.

Estabilidade assintótica

$y_0(t)$ é dito assintoticamente estável se for estável (Estável segundo Liapunov) e se existir uma constante $b > 0$, tal que, se $|y^s(t_0) - x(t_0)| < b$, então $\lim_{t \rightarrow \infty} |y^s(t) - x(t)| = 0$.

5.1.2 Linearização

Para determinar a estabilidade de $y^s(t)$, deve-se entender a natureza da solução próxima a $y^s(t)$. Considerando:

$$y = y^s(t) + x \quad (5.2)$$

Substituindo a Equação 5.2 na Equação 5.1 e expandindo em série de Taylor sobre $y^s(t)$, temos:

$$\dot{y} = \dot{y}^s(t) + \dot{x} = f(\dot{y}^s(t)) + f_y(\dot{y}^s(t)) \cdot x + o(|x^2|) \quad (5.3)$$

onde f_y é a derivada de f em relação a y e $|\cdot|$ representa uma norma em \mathfrak{R}^n (nota: para se obter a Equação 5.3 precisa ser diferenciável duas vezes, pelo menos). Sabendo que $\dot{y}^s(t) = f(\dot{y}^s(t))$, a Equação 5.3 torna-se:

$$\dot{x} = f_y(\dot{y}^s(t)) \cdot x + o(|x^2|) \quad (5.4)$$

A Equação 5.4 descreve a evolução das órbitas próximas a $y^s(t)$. Em questões de estabilidade, preocupa-se com o comportamento das soluções arbitrariamente próximas a $y^s(t)$, logo parece razoável que estas questões possam ser respondidas através do estudo do *sistema linear* associado.

$$\dot{x} = f_y(\dot{y}^s(t)) \cdot x \quad (5.5)$$

Sendo assim, as questões de estabilidade de $y^s(t)$ envolvem os dois passos seguintes:

1) Determinar a solução da Equação 5.5.

2) Mostrar que a estabilidade (ou instabilidade) de solução da Equação 5.5 implica na estabilidade (ou instabilidade) de $y^s(t)$.

O passo 1 deve ser igualmente tão difícil quanto o problema original, uma vez que não existem métodos gerais para encontrar a solução das equações diferenciais ordinárias lineares com coeficientes dependentes do tempo. Entretanto, se $y^s(t)$ é uma solução de equilíbrio, $y^s(t) = y^s$, então $f_y(\dot{y}^s(t)) = f_y(\dot{y}^s)$ é uma matriz com entradas constantes, e a solução da Equação 5.5 através do ponto $x_0 \in \mathbb{R}^n$ de $t = 0$ pode imediatamente ser escrita como:

$$x(t) = e^{f_y(\dot{y}^s) \cdot t} \cdot x_0 \quad (5.6)$$

Dessa forma, é assintoticamente estável se todos os autovalores de $f_y(\dot{y}^s)$ tiverem parte real negativa.

A resposta para o passo 2 pode ser obtida do seguinte teorema (Wiggins, 1994):

Teorema: Supondo que todos os autovalores de $f_y(\dot{y}^s)$ tenham parte real negativa, então a solução de equilíbrio $y = y^s$ do vetor de campo não-linear é assintoticamente estável.

5.2 Teoria de bifurcações

O termo bifurcação é usado para descrever mudanças qualitativas que ocorrem na estrutura das órbitas de um sistema dinâmico, quando os parâmetros dos quais o sistema depende são perturbados. Assim, um ponto de bifurcação pode ser definido como qualquer sistema dinâmico estruturalmente instável, que, uma vez perturbado, leva a sistemas com comportamento dinâmico distintos. De forma genérica, portanto, a Teoria de Bifurcações trata da identificação de sistemas dinâmicos estruturalmente instáveis e da determinação das estruturas estáveis que deles evoluem (Pinto, 1991).

A Teoria de Bifurcações é normalmente dividida em dois grupos distintos de resultados. O primeiro deles é referente à Teoria Local de Bifurcações (ou de Bifurcações

Locais) e trata das mudanças que ocorrem com as trajetórias do espaço nas vizinhanças das soluções do sistema dinâmico. O segundo deles trata das mudanças que ocorrem com as trajetórias numa faixa extensa do espaço e é chamada de Teoria Global de Bifurcações (ou de Bifurcações Globais). Neste trabalho serão abordadas apenas as Bifurcações Locais.

5.2.1 Pontos limite e pontos de bifurcação

Pontos limite (*turning points*) e pontos de bifurcação são duas situações comumente encontradas entre os fenômenos não-lineares. Seydel (1994) propõe as seguintes definições formais para um ponto de bifurcação e um *turning point*.

Ponto de Bifurcação

Considera-se (y_0, λ_0) um ponto simples de bifurcação estacionária se as seguintes condições forem asseguradas:

- a) $f(y_0, \lambda_0) = 0$;
- b) posto de $f_y(y_0, \lambda_0) = n - 1$ (possui um valor característico nulo);
- c) $f_\lambda(y_0, \lambda_0) \in \text{range } f_y(y_0, \lambda_0)$; e

d) exatamente dois ramos de soluções estacionárias se interceptam com duas tangentes distintas (dependência linear).

Ponto Limite

Considera-se (y_0, λ_0) um *turning point* (ou *fold*, ponto limite, bifurcação nó-sela) de soluções estacionárias se as seguintes condições forem asseguradas:

- a) $f(y_0, \lambda_0) = 0$;
- b) posto de $f_y(y_0, \lambda_0) = n - 1$ (possui um valor característico nulo);
- c) $f_\lambda(y_0, \lambda_0) \notin \text{range } f_y(y_0, \lambda_0)$, isto é, $\text{posto de } (f_y(y_0, \lambda_0) | f_\lambda(y_0, \lambda_0)) = n$;

d) existe uma parametrização $y(\sigma), \lambda(\sigma)$, com $y(\sigma_0) = y_0$, $\lambda(\sigma_0) = \lambda_0$, e $\frac{d^2 \lambda(\sigma_0)}{d\sigma^2} \neq 0$ (não possui dependência linear: inflexão nula, sem concavidade).

5.2.2 Tipos de bifurcação

Considerando uma equação dinâmica geral:

$$\dot{y} = f(y, \lambda) \quad (5.7)$$

onde $y \in \mathfrak{R}$ é o estado variável e $\lambda \in \mathfrak{R}$ é o parâmetro de bifurcação. A solução do estado-estacionário (também conhecido como ponto de equilíbrio) de equação 5.2 é:

$$0 = f(y, \lambda) \quad (5.8)$$

Um ponto de bifurcação (y_0, λ_0) ocorre onde ambos, a função e a sua derivada primeira são nulas:

$$f(y, \lambda) = \frac{\partial f}{\partial y} = 0 \quad (5.9)$$

Note que a derivada primeira é também a Jacobiana do modelo de uma equação. Também, o autovalor é simplesmente a Jacobiana do sistema de uma equação, assim o autovalor é nulo no ponto de bifurcação. O número de soluções da Equação 5.3 pode ser determinado da teoria da 'catástrofe'. A Equação 5.3 tem k soluções, se o seguinte critério for satisfeito (Bequette, 1998):

$$f(y, \lambda) = 0 = \frac{\partial f}{\partial y} = \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} = \dots = \frac{\partial^{k-1} f}{\partial y^{k-1}} = 0 \quad (5.10)$$

$$\frac{\partial^k f}{\partial y^k} \neq 0 \quad (5.11)$$

É comum representar graficamente as soluções de equilíbrio para $f(y, \lambda) = 0$. O gráfico que ilustra o valor de equilíbrio da variável de estado y como uma função do parâmetro de bifurcação λ , é conhecido como *Diagrama de Bifurcação*. Neste diagrama, uma linha sólida é usada para representar a solução estável, enquanto uma linha pontilhada indica a solução instável.

Os tipos de bifurcação que serão apresentados nesta seção incluem: (a) *pitchfork*, (b) nó-sela e (c) transcritical. Estes tipos de bifurcação que ocorrem em sistemas com um único estado, podem também ocorrer em sistemas com dois ou mais estados.

Bifurcação Pitchfork

a) Supercrítica: para $\lambda < \lambda_0$ existe uma única solução real e esta é estável e para $\lambda > \lambda_0$ existem três soluções reais, duas são estáveis e uma instável, Figura 5.1.

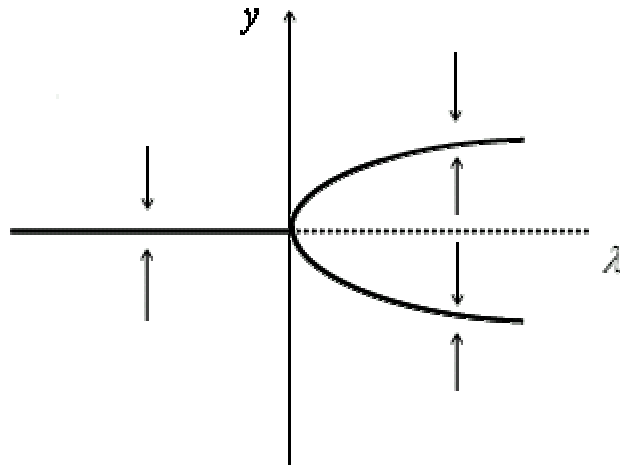


Figura 5.1: Diagrama de uma bifurcação *pitchfork* supercrítica.

b) Subcrítica: para $\lambda > \lambda_0$ existe uma única solução real e esta é instável e para $\lambda < \lambda_0$ existem três soluções reais, duas são instáveis e uma estável, Figura 5.2.

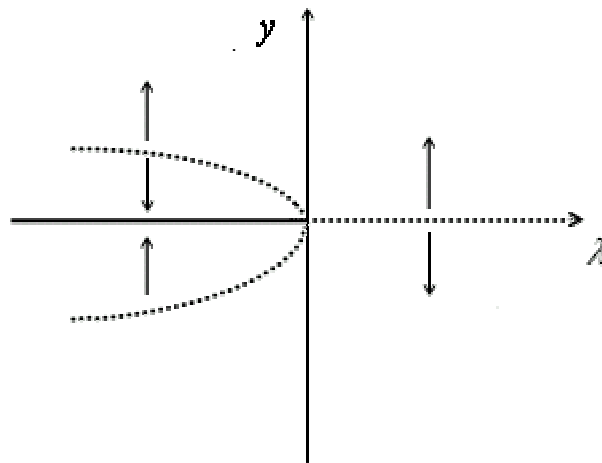


Figura 5.2: Diagrama de uma bifurcação *pitchfork* subcrítica.

Bifurcação nó-sela (turning point)

Não existem soluções reais para $\lambda < \lambda_0$, porém para $\lambda > \lambda_0$ existem duas soluções reais, uma estável e outra instável. O ponto $\lambda = \lambda_0$, onde surgem as soluções reais é conhecido como *turning point*, Figura 5.3.

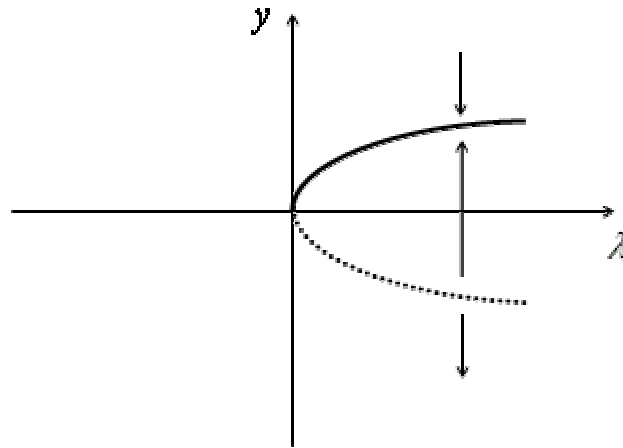


Figura 5.3: Diagrama de uma bifurcação nó-sela.

Bifurcação Transcrítica

O número de soluções reais não muda, entretanto há uma mudança de estabilidade no ponto de bifurcação. Para $\lambda > \lambda_0$ existem duas soluções reais, uma é estável e a outra instável e para $\lambda < \lambda_0$ continuam existindo estas duas soluções reais, porém a solução que era estável em $\lambda > \lambda_0$ passa a ser estável nessa região e vice-versa, Figura 5.4.

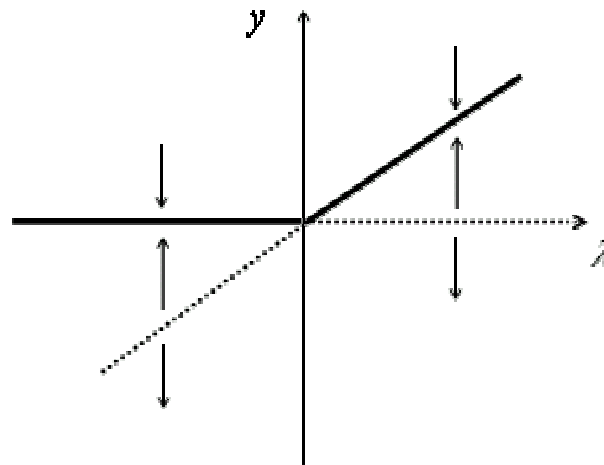


Figura 5.4: Diagrama de uma bifurcação transcritical.

5.2.3 Ciclos Limite

Um ciclo limite é uma solução periódica (órbita periódica). Sendo assim, após transcorrido um período de tempo T , os valores da solução de y são os mesmos:

$$y(t+T) = y(t)$$

O valor mínimo de $T > 0$ que satisfaça esta equação é chamado *período*.

As órbitas periódicas que constituem o ciclo limite são órbitas fechadas isoladas. Por serem isoladas, significa que uma perturbação nas condições iniciais do ciclo fechado eventualmente retorna ao ciclo fechado (se este for estável).

Existem dois tipos de ciclos limites: o ciclo limite estável, Figura 5.5, onde todas as trajetórias são 'atraídas' para o ciclo limite e o ciclo limite instável, Figura 5.6, onde todas as trajetórias são 'repelidas' do ciclo limite.

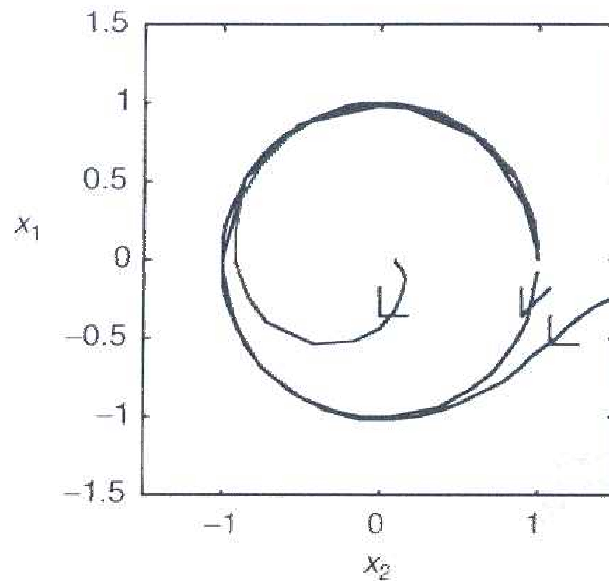


Figura 5.5: Ciclo limite estável.

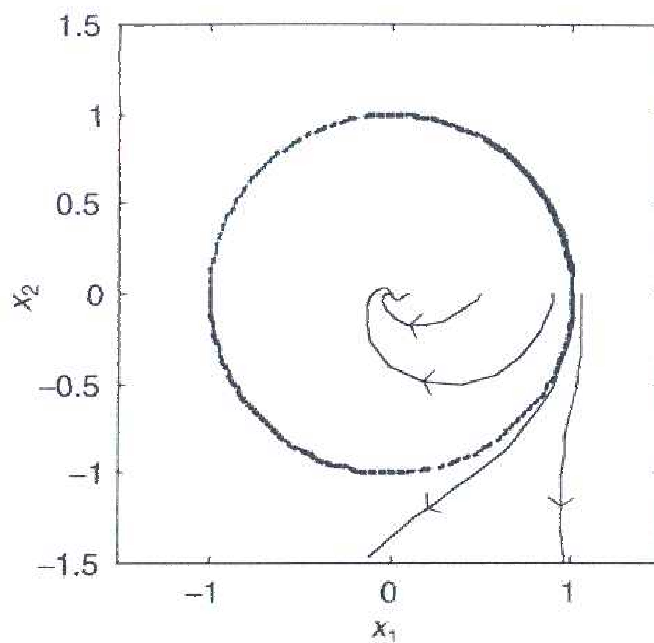


Figura 5.6: Ciclo limite instável.

5.2.4 Bifurcação Hopf

O ponto de bifurcação é onde o número de soluções de um sistema, no estado-estacionário, muda com a variação de um parâmetro. Sabe-se também que uma mudança de estabilidade geralmente ocorre no ponto de bifurcação.

A bifurcação de Hopf é a bifurcação de um ramo de equilíbrio para um ramo de oscilações periódicas (Seydel, 1994).

A diferença entre as outras bifurcações e a bifurcação de Hopf é que, além da necessidade de um sistema composto por pelo menos dois estados, as outras bifurcações apresentam equilíbrio em todos os ramos. Por outro lado, na bifurcação Hopf o sistema antes representado por um equilíbrio, passa a ser representado por um ciclo limite onde as oscilações são regulares. Este ciclo limite surge na bifurcação Hopf a partir da variação de um parâmetro.

A bifurcação Hopf se caracteriza pela existência, no ponto de bifurcação (y_0, λ_0) , de um par de autovalores da matriz jacobiana $f_y(y_0, \lambda_0)$ sobre o eixo imaginário, ou seja, a bifurcação Hopf ocorre quando a parte real do par de autovalores complexo conjugados torna-se zero.

Na Figura 5.7 pode ser visto a localização dos autovalores $\mu = \lambda \pm i\beta$ no plano complexo como uma função de λ . Neste plano, os autovalores complexos são estáveis (parte real negativa) quando $\lambda < \lambda_0$, os autovalores no eixo imaginário (parte real nula) quando $\lambda = \lambda_0$ e os autovalores complexos são instáveis (parte real positiva) quando $\lambda > \lambda_0$.

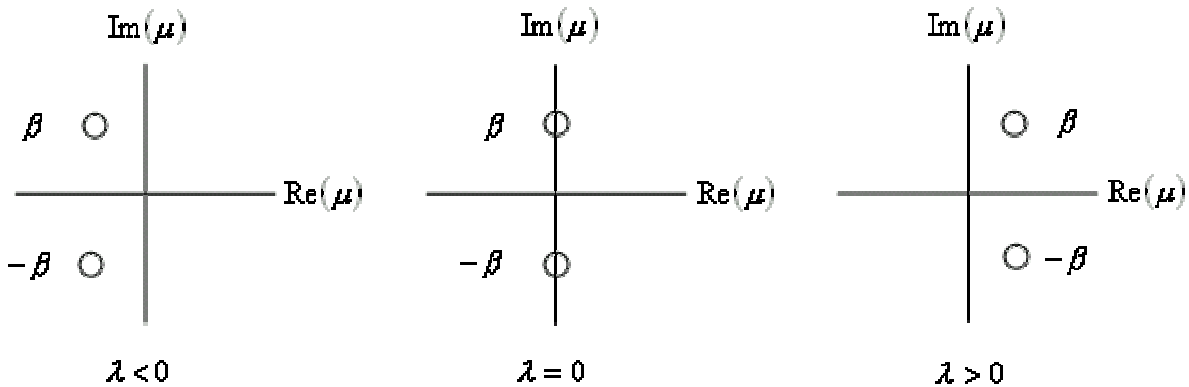


Figura 5.7: Localização dos autovalores $\mu = \lambda \pm i\beta$ no plano complexo como uma função de λ . Um ponto de bifurcação Hopf ocorre quando os autovalores passam do lado esquerdo para o lado direito do plano complexo (Bequette, 1998).

É importante ressaltar que um ciclo limite surge e desaparece a partir do ponto de bifurcação onde o par de autovalores complexos conjugados da matriz jacobiana cruza o eixo imaginário, à medida que o parâmetro de bifurcação varia, conforme pode ser visto na Figura 5.8.

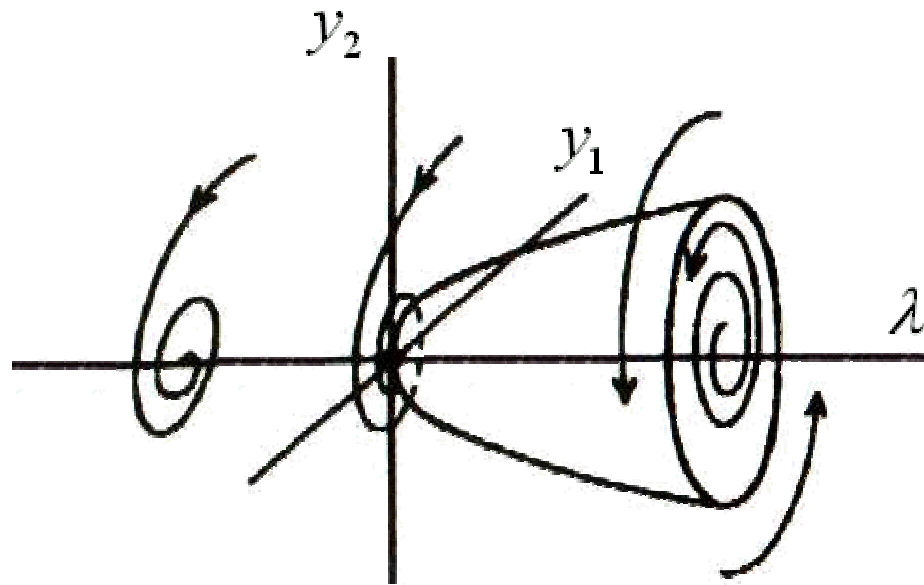


Figura 5.8: Geração de ciclos limites em $\lambda = 0$.

Em 1942, Hopf provou o seguinte teorema que estabelece as condições de ocorrência da bifurcação Hopf (Seydel, 1994):

Teorema: Supondo que para $f \in C^2$

a) $f(y_0, \lambda_0) = 0$;

b) $f_y(y_0, \lambda_0)$ tem um único par de autovalores puramente imaginários $\mu(\lambda_0) = \pm i\beta$ e nenhum outro valor com parte real nula; e

c) $\frac{d(\text{Re } \mu(\lambda_0))}{d\lambda} \neq 0$

Então existe um surgimento de ciclos limite em (y_0, λ_0) . O período inicial (da oscilação de amplitude zero) é $T_0 = \frac{2\pi}{\beta}$

A bifurcação Hopf pode ocorrer para sistemas com dois ou mais estados. Existem dois tipos de bifurcação Hopf:

a) Bifurcação Hopf supercrítica: onde dois autovalores complexos conjugados cruzam do lado esquerdo para o lado direito do eixo imaginário, enquanto todos os outros autovalores permanecem estáveis (no lado esquerdo deste plano). É o tipo de bifurcação descrita nesta seção e que pode ser vista na Figura 5.8. Neste caso, o ponto de equilíbrio é inicialmente instável para $\lambda < \lambda_0$ e estável para $\lambda > \lambda_0$ e os ciclos limite que emergem em $\lambda = \lambda_0$ são ciclos estáveis (com origem instável).

b) **Bifurcação Hopf subcrítica**: possui comportamento contrário ao da supercrítica, ou seja, os dois autovalores complexos conjugados cruzam do lado direito para o lado esquerdo do eixo imaginário, enquanto todos os outros autovalores permanecem instáveis (no lado direito deste plano). Neste caso, tanto o ponto de equilíbrio é inicialmente estável para $\lambda < \lambda_0$ e instável para $\lambda > \lambda_0$ e os ciclos limite que emergem em $\lambda = \lambda_0$ são ciclos instáveis (com origem estável).

5.3 Análise da estabilidade

Sistemas dinâmicos podem ser comumente representados por equações diferenciais definidas em um espaço de estado finito ou infinito. Considerando o caso de dimensão finita, representado por um conjunto de equações diferenciais ordinárias (EDO's):

$$\dot{y} = f(y, \lambda), \quad y \in \mathbb{R}^n \quad (5.12)$$

onde y é o vetor das variáveis dependentes ou estados do sistema e λ representa um ou mais parâmetros livres em cujo espaço paramétrico deseja-se analisar o comportamento dinâmico do sistema.

O modelo do sistema usado na determinação dos comportamentos dinâmicos não-lineares é formado por um conjunto de 59 EDO's. Este modelo foi usado na análise da estabilidade do reator industrial supondo que a sua temperatura esteja em malha aberta, por se tratar da variável de interesse para o projeto do controlador.

O primeiro passo para determinação dos comportamentos dinâmicos não-lineares do reator do processo UNIPOL® é a identificação das regiões de estabilidade e de instabilidade dos parâmetros de operação deste reator. Essa identificação foi obtida através da implementação do modelo completo do sistema no software AUTO 2000®, o qual resolve problemas de bifurcação e continuação em EDO's. O modelo foi implementado com a temperatura do reator em malha aberta e a condição inicial dos estados estacionários está em uma região estável.

Na análise das regiões de estabilidade, foram escolhidos os parâmetros operacionais mais críticos de serem manipulados no caso de um aumento na produção do reator. Sabe-se que quando este reator opera em carga alta, pode ocorrer a perda do controle de temperatura do seu leito. Esses parâmetros operacionais, que a partir de agora serão chamados de parâmetros de bifurcação são: as vazões de catalisador, co-catalisador, gás de reciclo e eteno (monômero), a razão molar O_2/C_2 (razão entre as vazões molares de oxigênio e de eteno, sendo que o oxigênio é introduzido ao reator em uma mistura de 92,5% de nitrogênio e 7,5% de oxigênio, conhecida como modificador RO), a massa do leito, a temperatura da água de resfriamento e a abertura da válvula de água para a torre de resfriamento. Como o objetivo do trabalho é o controle da temperatura do reator, este será o estado usado na análise da estabilidade dos parâmetros de bifurcação.

Nesta análise não foi feita nenhuma perturbação nos parâmetros cinéticos do modelo, ao contrário de outros trabalhos publicados abordando a estabilidade de reatores de polimerização em fase gasosa, incluindo o reator UNIPOL®, como os publicados por McAuley *et al.* (1995) e Dadebo *et al.* (1997).

Na análise dos gráficos desta seção serão considerados apenas os efeitos de alguns parâmetros de bifurcação na temperatura do reator, as análises dos comportamentos dinâmicos, como os pontos de bifurcação Hopf e os ciclos limite, serão abordados na seção a seguir.

Nas Figuras 5.9 a 5.18 podem ser identificadas as regiões de estabilidade e de instabilidade reproduzidas com o AUTO 2000®. Os dados da temperatura do reator e dos parâmetros de bifurcação considerados estão adimensionalizados. O valor inicial dessas variáveis que representa a condição operacional da planta industrial corresponde ao valor 0,929 para a temperatura do reator e ao valor 1 para os parâmetros de bifurcação.

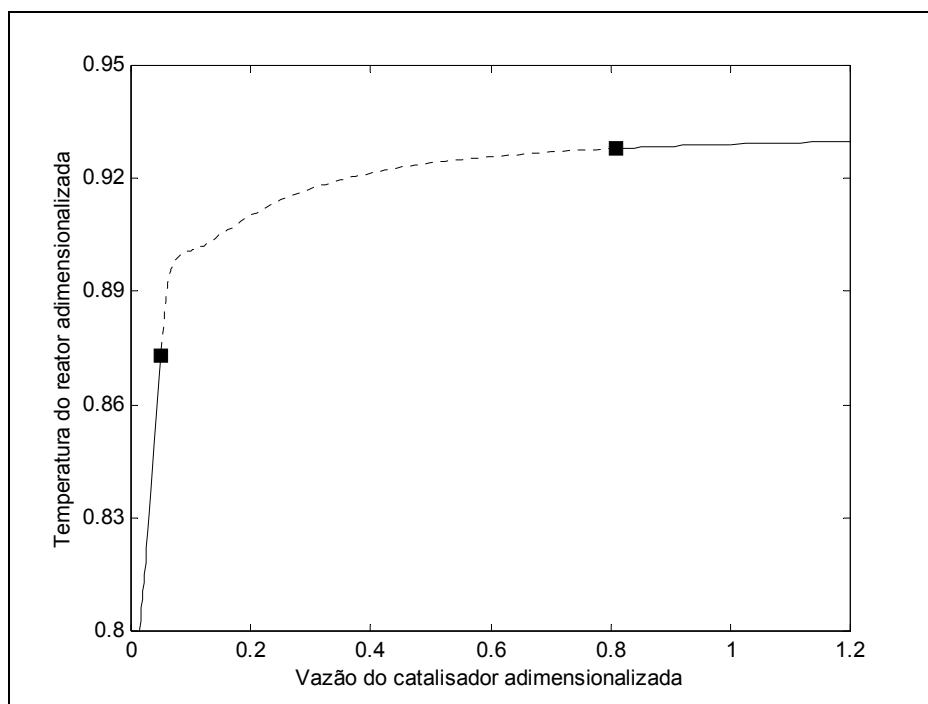


Figura 5.9: Efeito da vazão de catalisador na estabilidade: — estado estacionário estável; --- estado estacionário instável; ■ ponto de bifurcação Hopf.

O aumento na vazão de catalisador gera um aumento na taxa de consumo de eteno e, em consequência disso, ocorre o aumento da produção e da temperatura do leito. Como as vazões dos gases no reator permanecem constantes, quando não há mais uma quantidade suficiente de eteno para manter a reação de polimerização, a injeção de catalisador deixa de influenciar no comportamento da temperatura do reator, Figura 5.9.

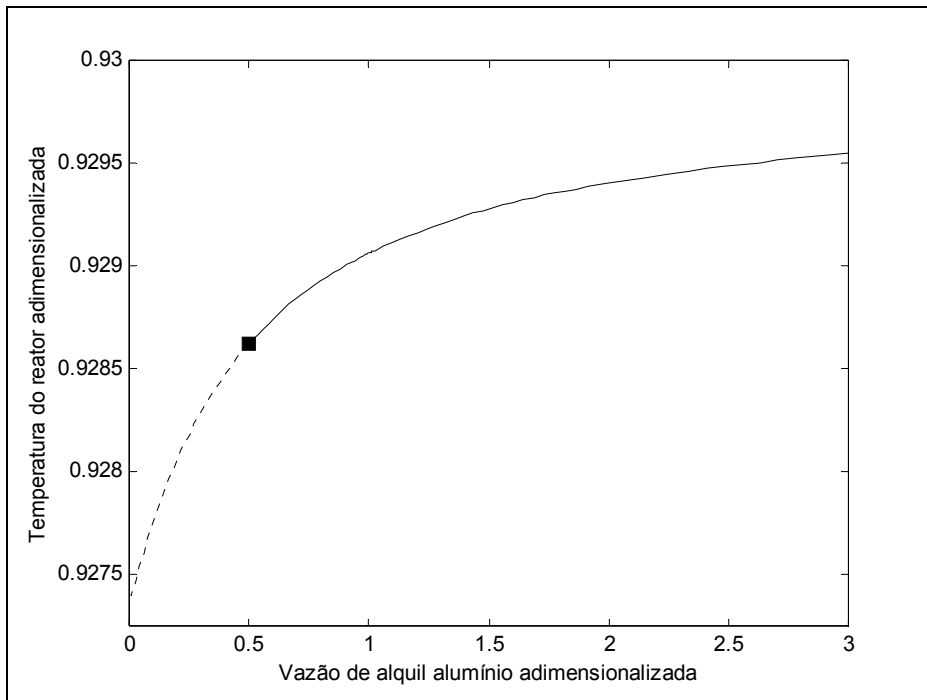


Figura 5.10: Efeito da vazão de alquil-alumínio na estabilidade: — estado estacionário estável; --- estado estacionário instável; ■ ponto de bifurcação Hopf.

O alquil-alumínio atua nas reações de ativação e desativação de sítios, sendo assim, a ativação dos sítios do catalisador aumenta com a injeção de alquil-alumínio, o que conseqüentemente, aumenta a temperatura do leito. Como a vazão de catalisador permanece constante, as reações de ativação de sítios pelo alquil-alumínio deixam de ocorrer e a temperatura do leito torna-se constante, Figura 5.10.

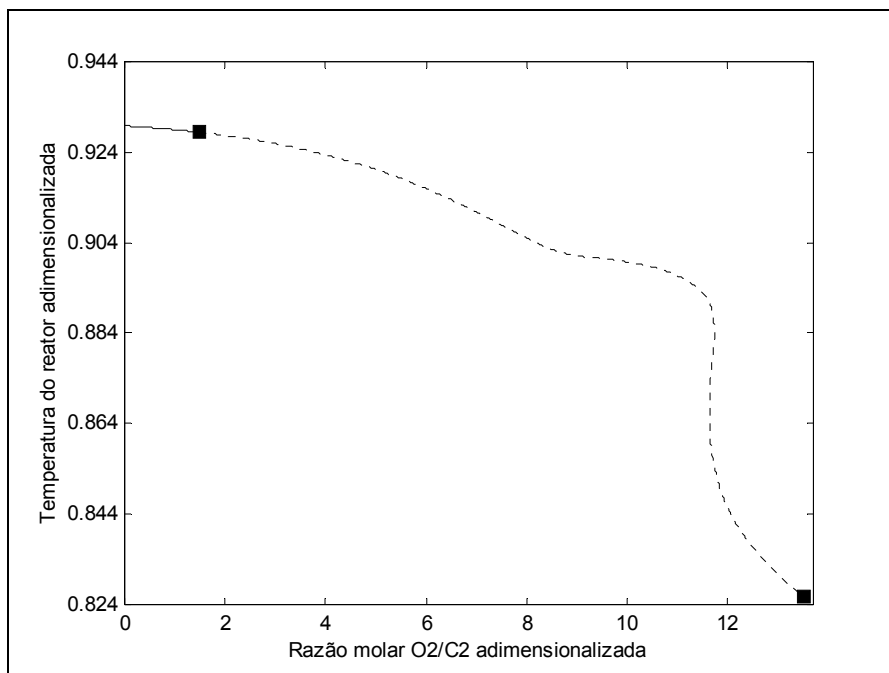


Figura 5.11: Efeito da razão molar O_2/C_2 na estabilidade: — estado estacionário estável; --- estado estacionário instável; ■ ponto de bifurcação Hopf.

No caso da razão molar O_2/C_2 , a temperatura do reator aumenta com a redução dessa razão. Isso ocorre porque a vazão de eteno permanece constante e, assim, a vazão de oxigênio é a única responsável pela variação dessa razão. Sabe-se que o oxigênio atua nas reações de ativação e desativação de sítios e nas reações com alquil-alumínio, sendo este último, o responsável pela sua eliminação. Quando a vazão de oxigênio aumenta, aumenta a razão molar O_2/C_2 e diminui a temperatura do reator e vice-versa e quando não há oxigênio suficiente para atuar nas reações de desativação de sítios, a temperatura do reator torna-se constante, Figura 5.11.

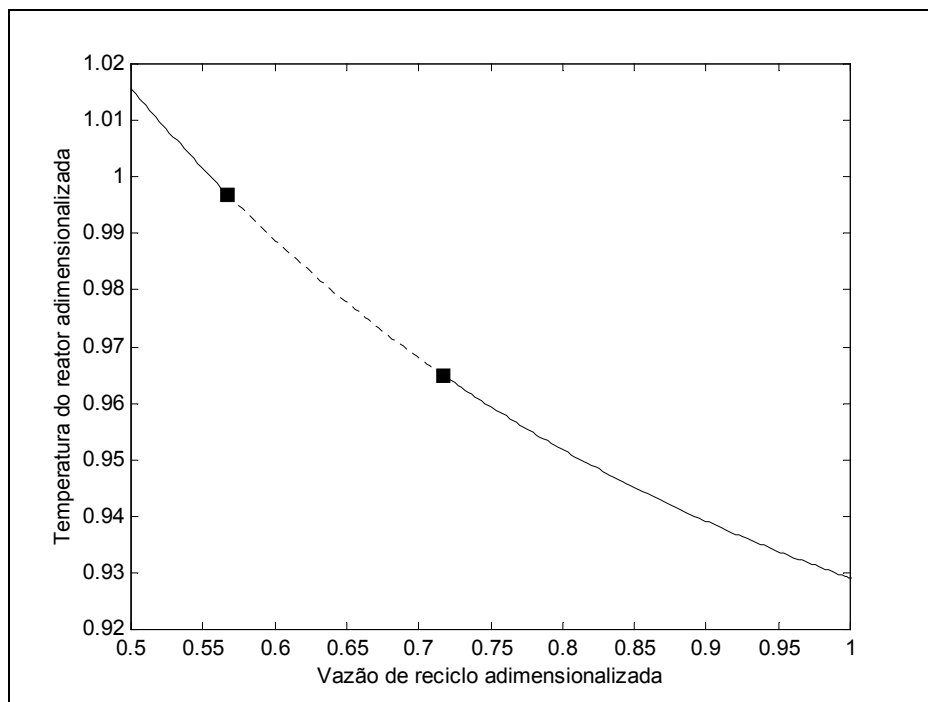


Figura 5.12: Efeito da vazão do gás de reciclo na estabilidade: — estado estacionário estável; --- estado estacionário instável; ■ ponto de bifurcação Hopf.

Conforme vista na Figura 5.12, com a redução da vazão do gás de reciclo, mantendo as demais vazões constantes, a quantidade de eteno alimentada no reator, por meio desse gás, é também reduzida. Isto acarreta a redução da produção, da pressão parcial de eteno e da pressão total do reator, o que consequentemente, diminui a temperatura do reator.

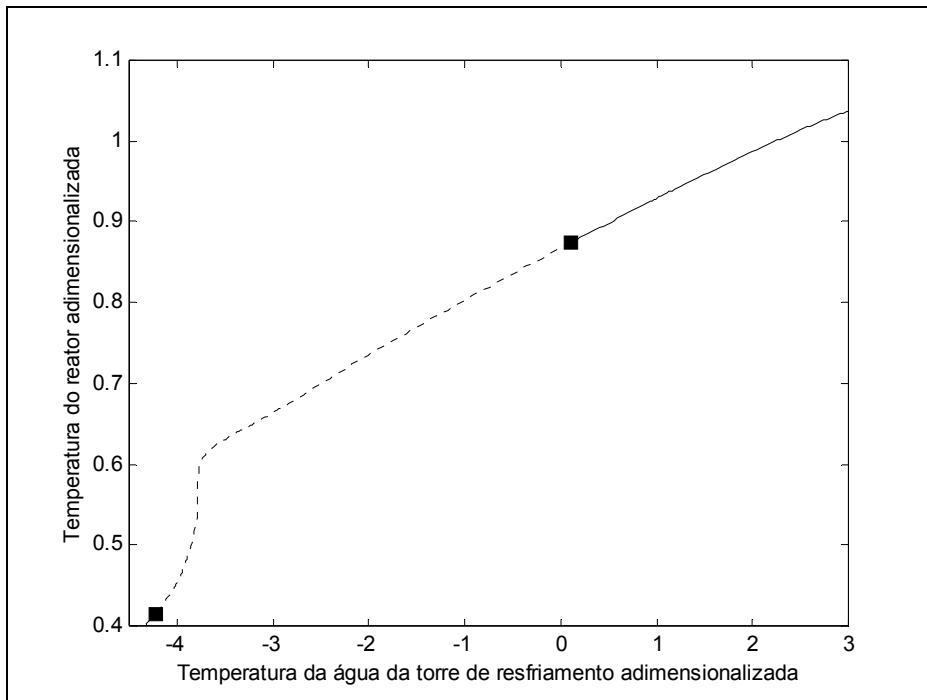


Figura 5.13: Efeito da temperatura da água de resfriamento na estabilidade: — estado estacionário estável; --- estado estacionário instável; ■ ponto de bifurcação Hopf.

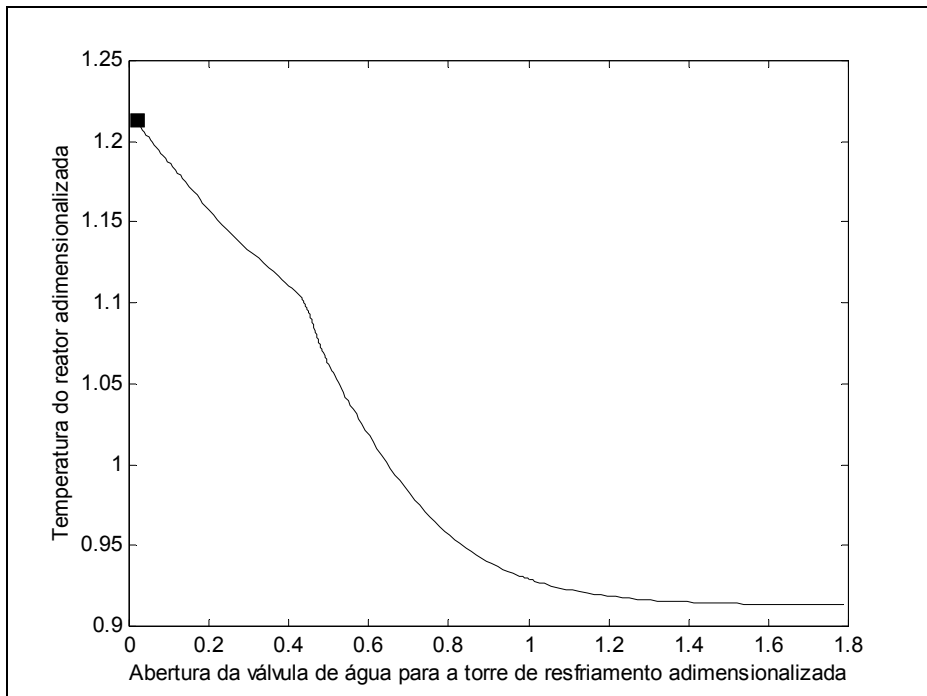


Figura 5.14: Efeito da abertura da válvula de água de resfriamento na estabilidade: — estado estacionário estável; --- estado estacionário instável; ■ ponto de bifurcação Hopf.

A variação da temperatura da água resfriada (Figura 5.13) e a variação da abertura da válvula de água para resfriamento (Figura 5.14) praticamente não geram estados estacionários

instáveis na região de operação do reator, uma vez que o ponto Hopf surgiu próximo a temperatura da água de resfriamento de 0°C (Figura 5.13) e próximo ao caso da válvula totalmente fechada, ou seja, próximo a abertura de 0% (Figura 5.14).

Com o aumento na temperatura da água que foi resfriada na torre, ocorre o aumento na temperatura do reator pelo desfavorecimento da troca térmica entre a água e o gás de reciclo (Figura 5.13).

Na Figura 5.14 pode ser observada a relação não-linear existente entre a abertura da válvula de água para resfriamento e a temperatura do reator. Os ganhos produzidos na temperatura do reator são maiores para o caso de fechamento da válvula. Também pode ser observado que, a partir de uma determinada abertura de válvula, permanecendo com as demais entradas do modelo do reator constantes, não ocorre a redução da temperatura, devido à limitação térmica da torre de resfriamento. Na Figura 5.15, observa-se que a temperatura da água na entrada e do gás de reciclo na saída do trocador de calor tornam-se iguais e, com isso, não ocorre mais a troca térmica, considerando que os fluxos no trocador estão em contracorrente.

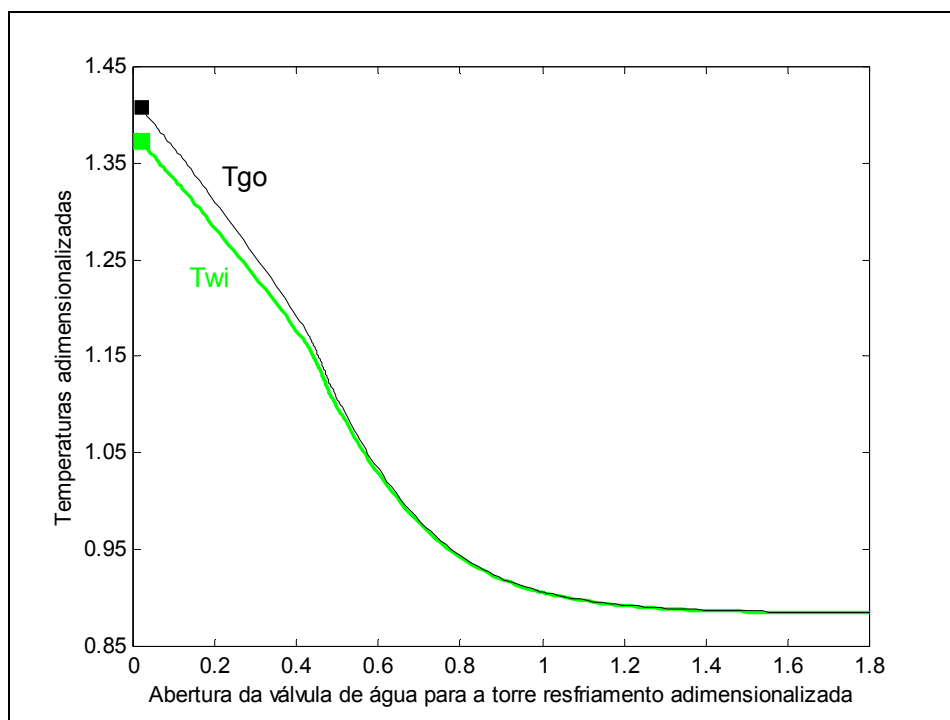


Figura 5.15: Efeito da abertura da válvula de água de resfriamento na estabilidade: — estado estacionário estável; --- estado estacionário instável; ■ ponto de bifurcação Hopf.

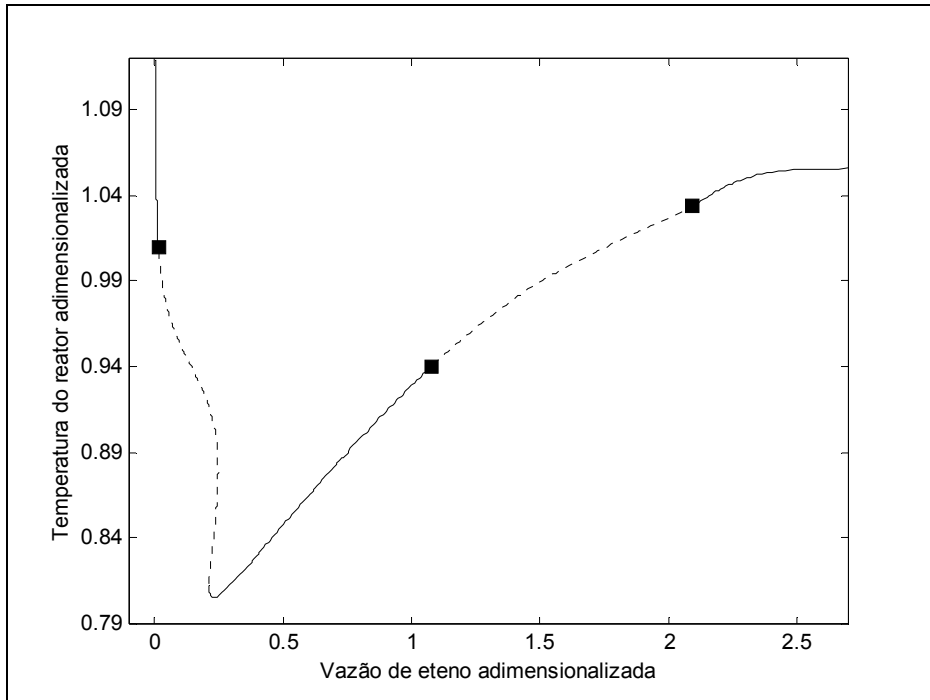


Figura 5.16: Efeito da vazão de eteno na estabilidade: — estado estacionário estável; --- estado estacionário instável; ■ ponto de bifurcação Hopf.

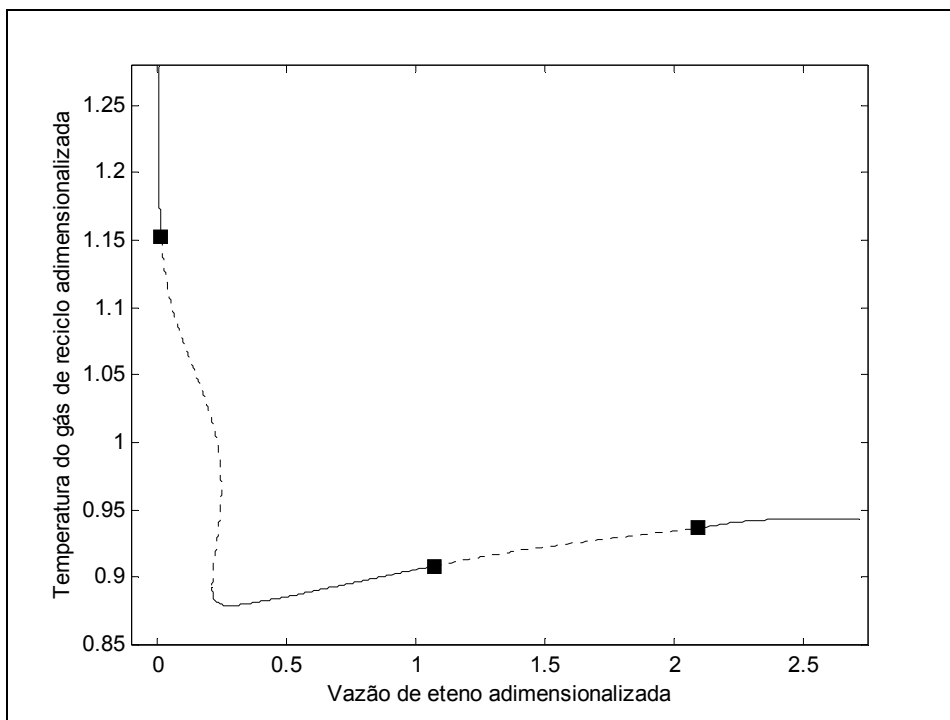


Figura 5.17: Efeito da vazão de eteno na estabilidade: — estado estacionário estável; --- estado estacionário instável; ■ ponto de bifurcação Hopf.

Nas Figuras 5.16 e 5.17, pode-se analisar a influência do aumento da vazão de eteno na temperatura do reator e na temperatura do gás de reciclo. Injetando uma quantidade menor de eteno ao reator, ocorre a redução da produção e, conseqüentemente, da geração do calor de reação. Porém, o calor específico isobárico do eteno é relativamente alto em relação aos demais componentes gasosos do reator (com exceção do inerte orgânico saturado) e, ao reduzir consideravelmente a vazão deste gás, ocorre o desfavorecimento da troca térmica entre o gás de reciclo e a água resfriada no trocador de calor, acarretando no aumento da temperatura do reator.

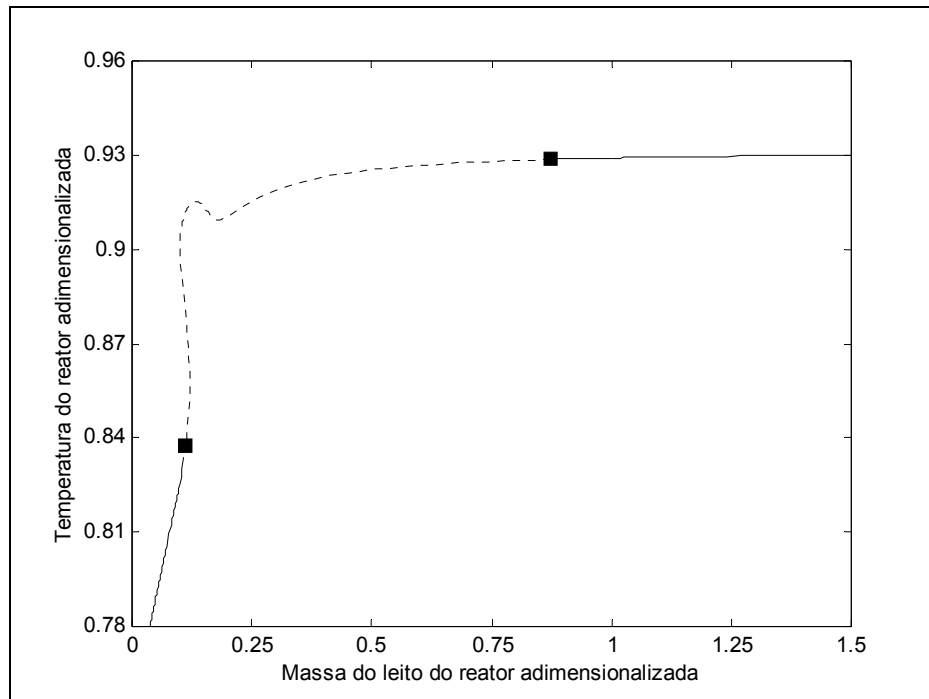


Figura 5.18: Efeito da massa do leito do reator na estabilidade: — estado estacionário estável; --- estado estacionário instável; ■ ponto de bifurcação Hopf.

Com o aumento da massa do leito, o nível do reator aumenta e, com isso, aumenta o tempo de residência. A temperatura do reator aumenta até atingir um ponto onde o tempo de residência não tenha mais influência sobre a reação, uma vez que as vazões de eteno e catalisador permanecem constantes, Figura 5.18.

Como visto anteriormente, a condição inicial de cada parâmetro de bifurcação representada pelo valor de 1, encontra-se em uma região de estabilidade dos estados estacionários do modelo. Dentre os parâmetros analisados, observa-se na Figura 5.16 que a vazão de eteno, que é a variável de manipulação no controle da pressão total do reator do caso estudado, é o parâmetro de bifurcação mais crítico. No caso de um aumento na produção do reator, um aumento de aproximadamente 7% nesta vazão já seria capaz de tornar o modelo instável.

5.4 Análise dos pontos de bifurcação e dos ciclos limite

McAuley *et al.* (1995) demonstram em seu trabalho que ao considerar um controlador de pressão parcial de eteno, que utiliza a vazão de eteno como variável manipulada e

considerar que a pressão total do reator é constante, ou seja, perfeitamente controlada, ocorre o surgimento de comportamentos dinâmicos não-lineares na região de operação dos parâmetros de bifurcação do reator. Baseado nas informações obtidas na análise do modelo completo do sistema e no trabalho de McAuley *et al.* (1995), foi feito um estudo mais aprofundado para determinar o surgimento dos comportamentos dinâmicos não-lineares na região de operação dos parâmetros de bifurcação do reator.

Para analisar o surgimento de comportamentos dinâmicos não-lineares na região de operação dos parâmetros de bifurcação do modelo do sistema UNIPOL®, considerou-se um controlador para a pressão total do reator, onde a variável manipulada é a vazão de eteno alimentada ao reator, de maneira similar a planta industrial.

O modelo completo do sistema, com a pressão total do reator controlada, foi implementado no software MATLAB®. Foi realizada uma simulação dinâmica partindo da mesma condição inicial de estados estacionários estáveis na região de operação do reator analisada na seção anterior e, conforme pode ser observado nas Figuras 5.19 e 5.20, ocorreu o surgimento de estados estacionários instáveis e ciclos limite estáveis nesta região operacional.

Esses estados estacionários instáveis e ciclos limite estáveis surgiram apenas com a perturbação dos estados, causada pelos erros de arredondamento no algoritmo de integração. Todas as simulações foram realizadas com o software MATLAB®. O método de integração utilizado foi o ODE15s (stiff / NDF), com uma tolerância relativa de 10^{-8} e uma tolerância absoluta de 10^{-6} para o integrador, com o objetivo de tornar a simulação mais precisa.

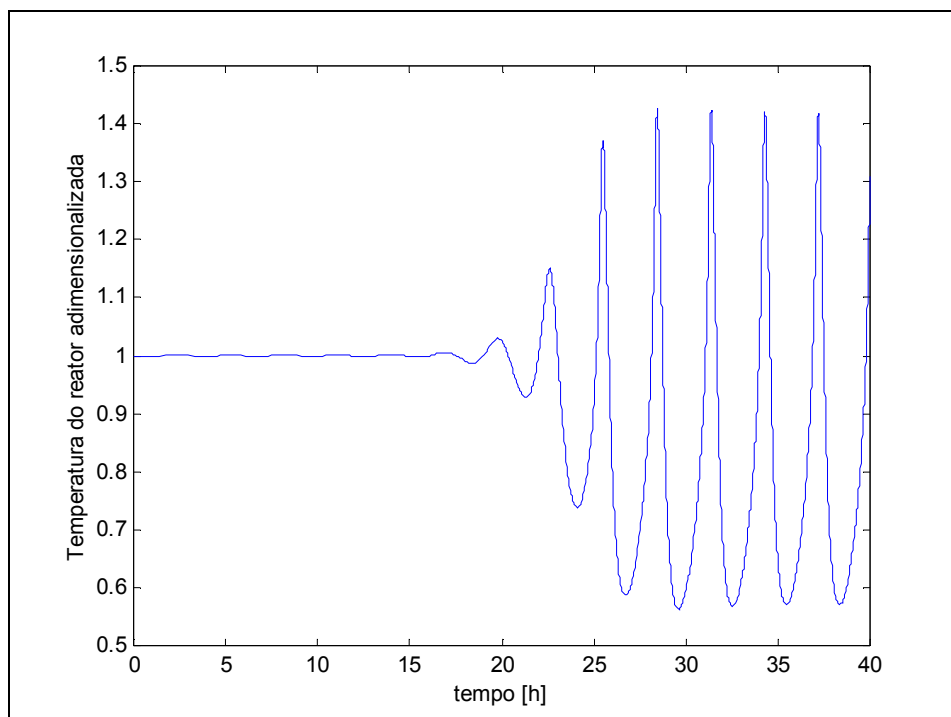


Figura 5.19: Ciclo limite obtido com a temperatura do reator em malha aberta.

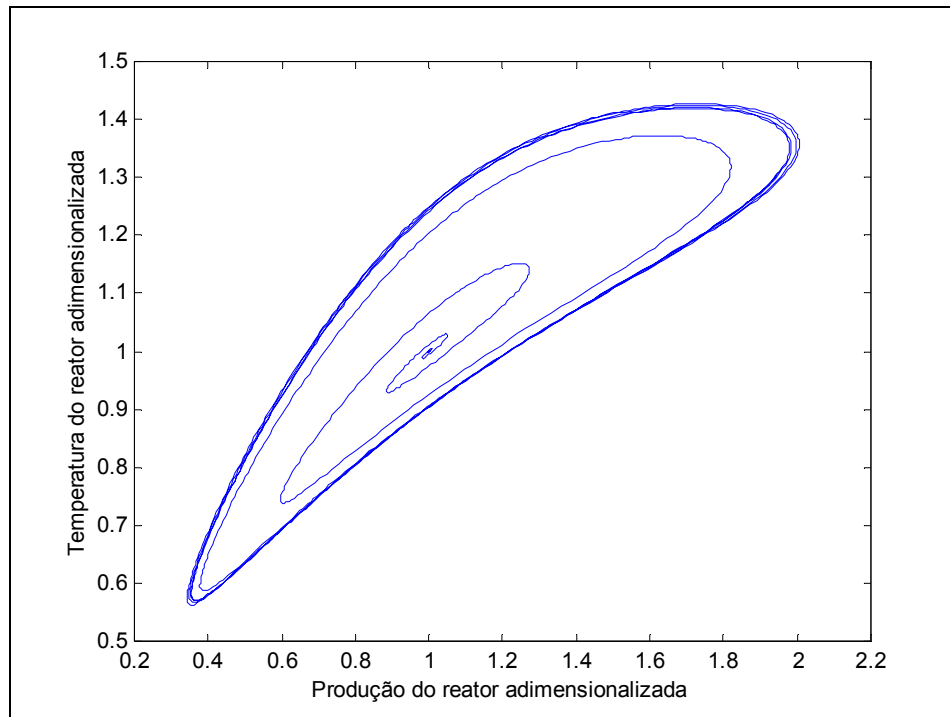


Figura 5.20: Ciclo limite estável formado pela temperatura e a pela produção do reator.

Estados estacionários instáveis e ciclos limites podem ser explicados matematicamente pela presença de pontos de bifurcação Hopf, onde pares de conjugado complexo de autovalores da matriz jacobiana do modelo dinâmico do sistema cruzam o eixo imaginário. Fisicamente, o comportamento oscilatório pode ser explicado pelo ganho positivo entre a temperatura do reator e a taxa de produção. Se a temperatura estiver acima do valor de seu estado estacionário instável, então a taxa de calor removido no trocador de calor é maior que a taxa de calor gerado. Como resultado, a temperatura começa a diminuir, diminuindo a taxa de reação. A taxa de retirada de produto do reator é reduzida, reduzindo, através disso, a taxa na qual o catalisador deixa o reator com o polímero gerado. Assim, catalisador e monômero começam a acumular no reator. Quando quantidades suficientes de catalisador e de monômero forem acumuladas, a taxa de reação começa a aumentar, aumentando a temperatura do reator e a taxa de retirada de produto. Quando a concentração de monômero está muito baixa e a maioria do catalisador deixou o reator na corrente de retirada de produto, a taxa de reação e a temperatura do reator começam a cair, reiniciando o ciclo limite (McAuley *et al.*, 1995)

Observou-se que, ao manter a pressão total do reator controlada através da manipulação da vazão de eteno, os estados estacionários estáveis da condição real de operação do reator, usada na análise realizada no item anterior, tornaram-se instáveis, havendo a formação de ciclo limites estáveis, conforme visto nas Figuras 5.19 e 5.20. Isto ocorre porque quando há o controle da pressão total do reator, assegura-se que sempre exista uma quantidade de eteno no reator necessária para manter seu valor no *setpoint* desejado. Se a pressão total do reator não for controlada, então um aumento de temperatura gera um aumento na taxa de reação e, conseqüentemente, provoca uma redução da concentração de eteno e uma posterior redução da temperatura até a estabilização do sistema (ou instabilização dependendo das condições de operação), mas sem a formação do ciclo limite.

Valores elevados na pressão parcial de eteno tornam o reator mais propenso a 'fugas' para estados estacionários indesejáveis de alta temperatura por assegurarem que uma ampla quantidade de monômero sempre esteja disponível para a reação (McAuley *et al*, 1995). No caso estudado, o controlador de pressão total assegura que uma quantidade suficiente de eteno seja alimentada ao reator, evitando a presença deste gás em baixas concentrações.

As regiões de estabilidade e instabilidade do reator e a localização dos pontos de bifurcação Hopf foram obtidas com o software AUTO 2000® e os ciclos limites foram obtidos através de simulações do modelo no *software* MATLAB®.

Os parâmetros livres usados nesta análise são os parâmetros operacionais ou graus de liberdade do reator industrial. Esta análise mostrou que a multiplicidade dos estados estacionários e os pontos de bifurcação Hopf foram encontrados na variação da maioria desses parâmetros. Com exceção da vazão de eteno, os parâmetros de bifurcação que são utilizados nesta análise são os mesmos considerados no item anterior, onde a pressão total do reator não era controlada. Assim, esses parâmetros são: as vazões de catalisador, co-catalisador e gás de reciclo, a razão molar O_2/C_2 , a massa do leito, a temperatura da água de resfriamento, a abertura da válvula de água para a torre de resfriamento e o *setpoint* da pressão total do reator.

As Figuras 5.21 e 5.22 mostram duas situações de formação de ciclo limite devido à perturbação em um parâmetro de bifurcação. As trajetórias do ponto inicial do parâmetro de bifurcação são atraídas para o ciclo limite de duas formas distintas: na Figura 5.21, a temperatura da água da torre de resfriamento foi o parâmetro de bifurcação perturbado, cujo ponto inicial está localizado na parte externa do ciclo limite e na Figura 5.22, a vazão de catalisador foi o parâmetro de bifurcação perturbado, cujo ponto inicial está localizado na parte interna do ciclo limite.

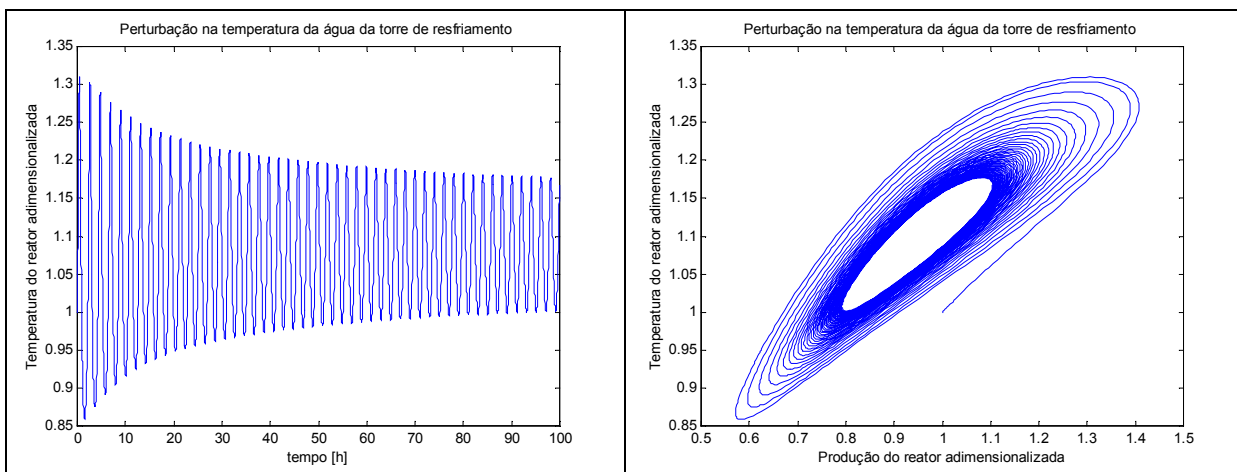


Figura 5.21: Ciclo limite formado com o ponto inicial do parâmetro de bifurcação, no caso a temperatura da água da torre de resfriamento, partindo do lado externo do ciclo limite.

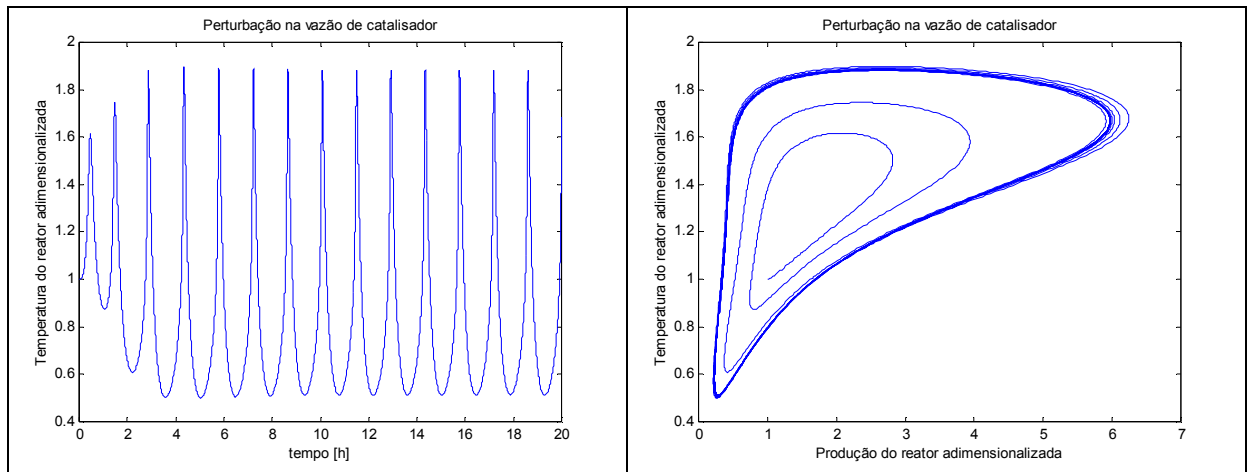


Figura 5.22: Ciclo limite formado com o ponto inicial do parâmetro de bifurcação, no caso a vazão de catalisador, partindo do lado interno do ciclo limite.

As Figuras 5.23 a 5.30 mostram os efeitos da variação dos parâmetros de bifurcação na estabilidade do reator e as soluções periódicas que surgem na bifurcação Hopf. Estes pontos representam os valores máximos e mínimos dos diversos ciclos limites estáveis em função do parâmetro de bifurcação.

Os dados da temperatura do reator e dos parâmetros de bifurcação considerados estão adimensionalizados, e o valor inicial dessas variáveis que representa a condição operacional da planta industrial corresponde ao valor 0,929 para a temperatura do reator e ao valor 1 para parâmetros de bifurcação.

As Figuras 5.23, 5.24, 5.25 e 5.26 mostram os comportamentos dinâmicos para a vazão de catalisador, a vazão de alquil-alumínio, a razão molar O_2/C_2 e a vazão do gás de reciclo, respectivamente. A influência dessas vazões na temperatura do reator é a mesma que no caso do item anterior, onde as vazões dos gases eram mantidas constantes. Observa-se que a região de instabilidade dos estados estacionários, onde surgem os ciclos limites estáveis, é maior neste caso onde a pressão total do reator é controlada.

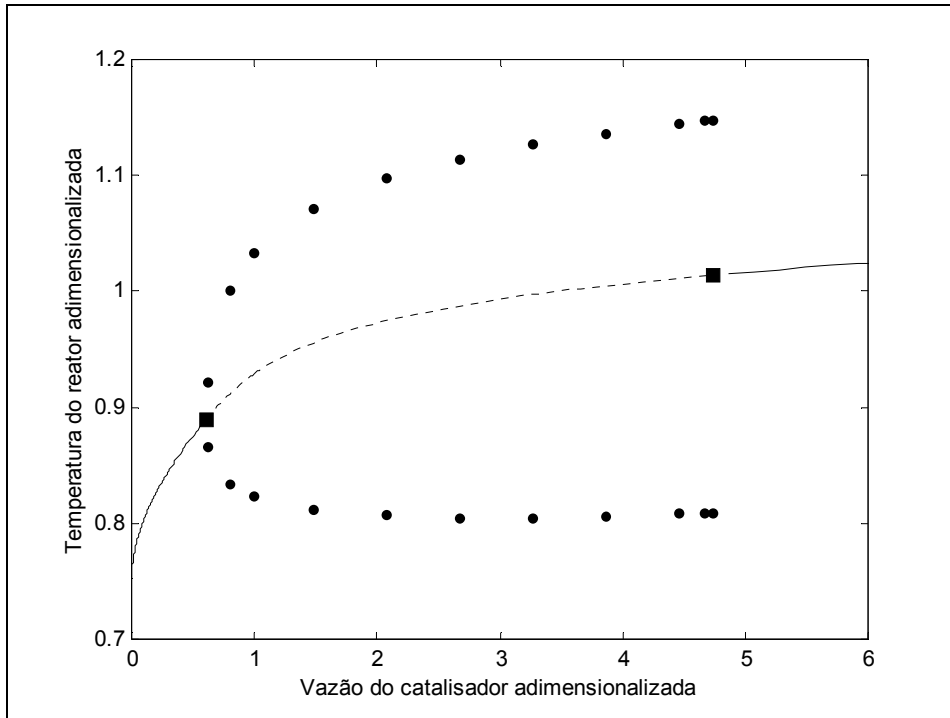


Figura 5.23: Efeito da vazão de catalisador na estabilidade: — estado estacionário estável; --- estado estacionário instável; ■ ponto de bifurcação Hopf; ● ciclo limite estável.

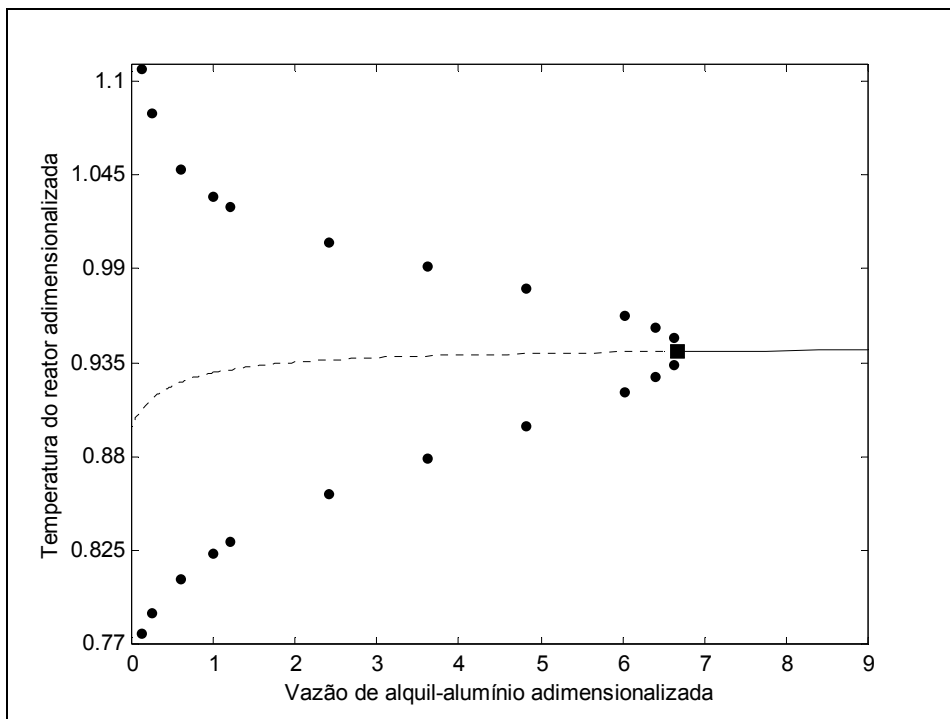


Figura 5.24: Efeito da vazão de alquil-alumínio na estabilidade: — estado estacionário estável; --- estado estacionário instável; ■ ponto de bifurcação Hopf; ● ciclo limite estável.

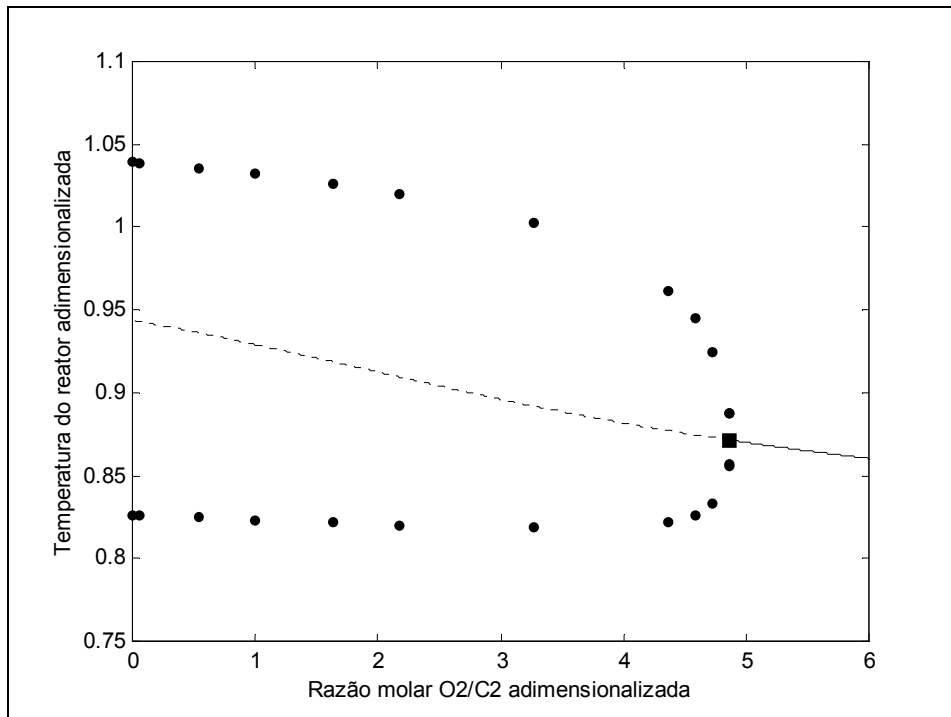


Figura 5.25: Efeito razão molar O_2/C_2 na estabilidade: — estado estacionário estável; --- estado estacionário instável; ■ ponto de bifurcação Hopf; ● ciclo limite estável.

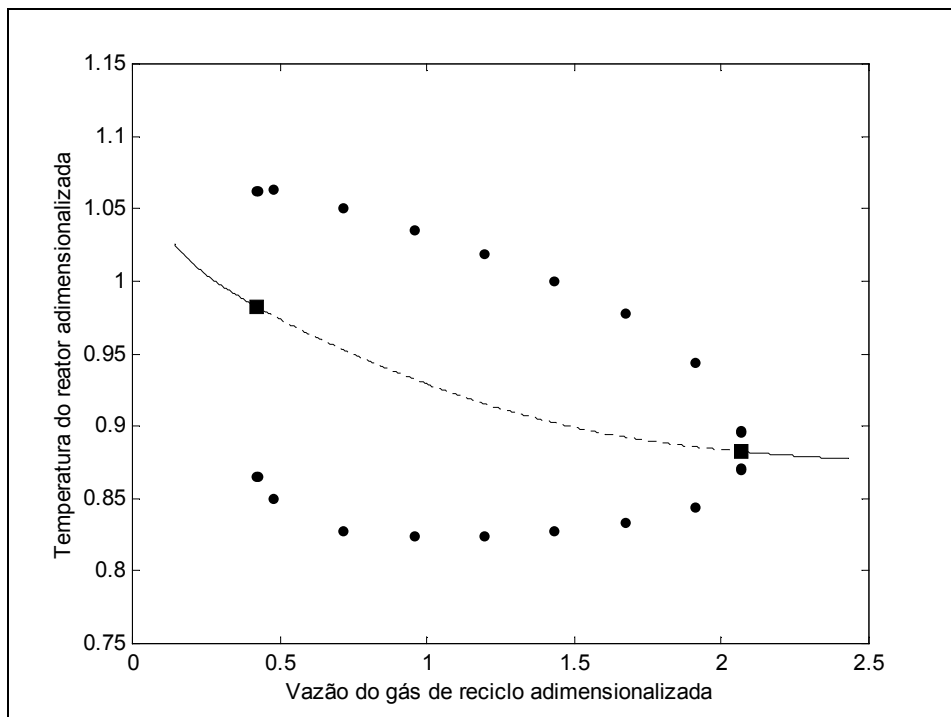


Figura 5.26: Efeito da vazão do gás de reciclo na estabilidade: — estado estacionário estável; --- estado estacionário instável; ■ ponto de bifurcação Hopf; ● ciclo limite estável.

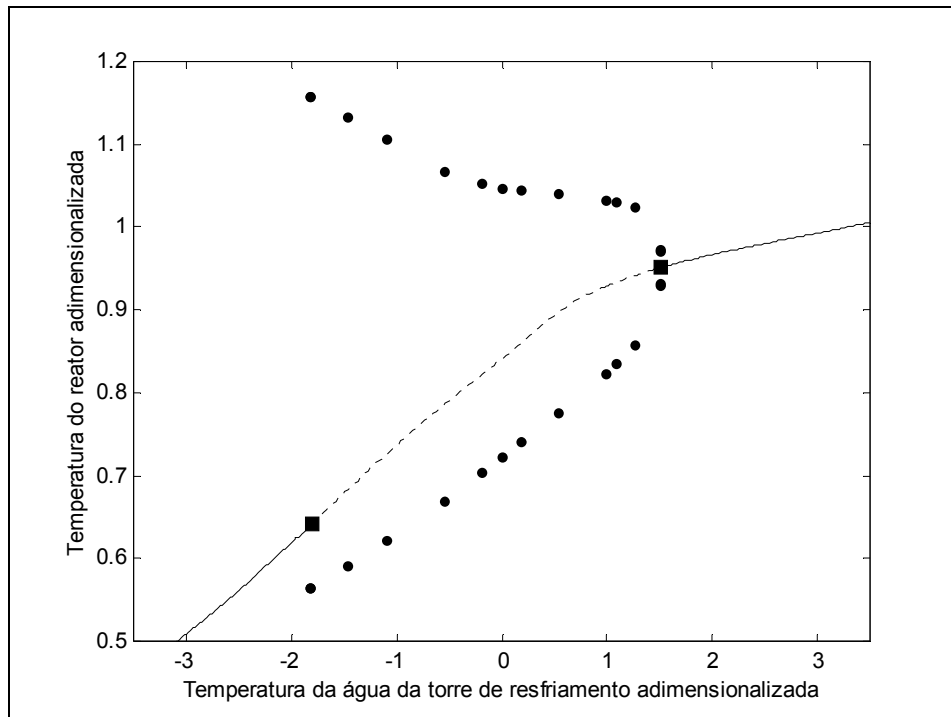


Figura 5.27: Efeito da temperatura da água de resfriamento na estabilidade: — estado estacionário estável; --- estado estacionário instável; ■ ponto de bifurcação Hopf; ● ciclo limite estável.

A temperatura de água de resfriamento na temperatura ambiente, representado pelo valor 1 no seu respectivo eixo na Figura 5.27, conduz o reator a estados estacionários indesejáveis de altas temperaturas.

Observa-se que, mesmo quando a temperatura da água de resfriamento atinge valores em que esta estaria congelada, estes estados estacionários indesejáveis de altas temperaturas do reator são reproduzidos. Aparentemente, se o reator estiver operando em um estado estacionário indesejável de alta temperatura, então apenas a manipulação da água de resfriamento não seria suficiente para conduzir a temperatura do reator para o valor desejado (McAuley *et al.*, 1995).

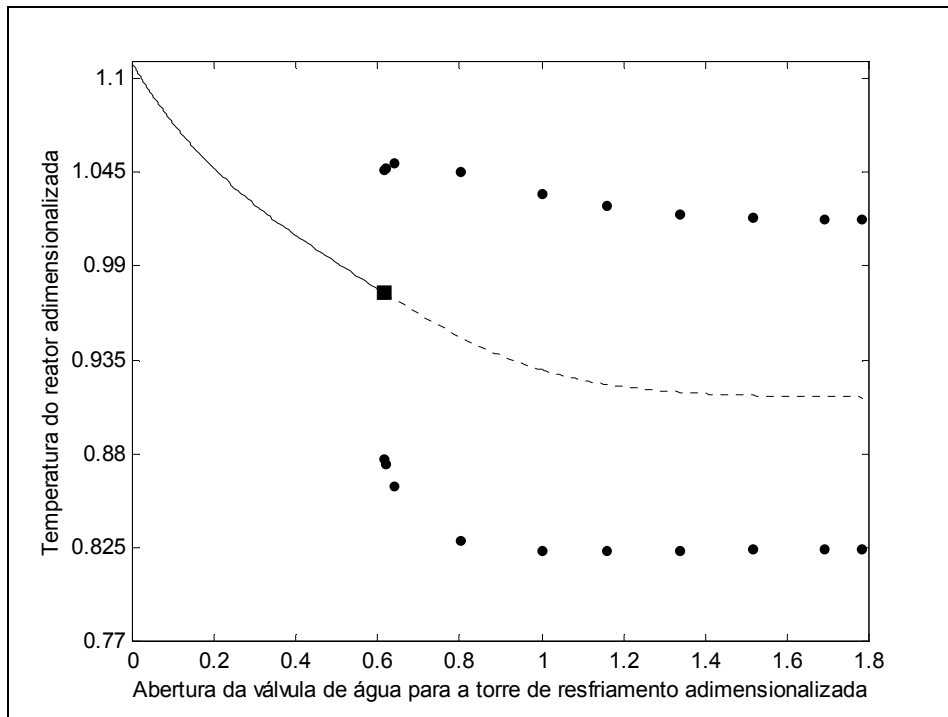


Figura 5.28: Efeito da abertura da válvula de água de resfriamento na estabilidade: — estado estacionário estável; --- estado estacionário instável; ■ ponto de bifurcação Hopf; ● ciclo limite estável.

A abertura da válvula praticamente não apresentava estados estacionários instáveis na sua região de operação (0 a 100%), no caso onde as vazões dos gases foram mantidas constantes. No caso do controle da pressão total do reator, os comportamentos dinâmicos não-lineares, tais como pontos Hopf e ciclos limite surgem em uma faixa considerável da região de operação, como pode ser observado na Figura 5.28.

A Figura 5.29 apresenta os comportamentos dinâmicos gerados com a variação do *setpoint* da pressão total do reator. A temperatura do reator aumenta com o aumento no *setpoint* da pressão total do reator pois, para atingir o valor deste *setpoint*, mais eteno precisa ser injetado ao reator, aumentando a taxa de produção. Porém, como a vazão de catalisador adicionada ao reator permanece constante, mesmo que mais eteno seja injetado para aumentar a pressão total, não há quantidade suficiente de catalisador para manter a reação e aumentar a produção e, assim, a temperatura do reator torna-se constante mesmo com o aumento no *setpoint* da pressão total do reator.

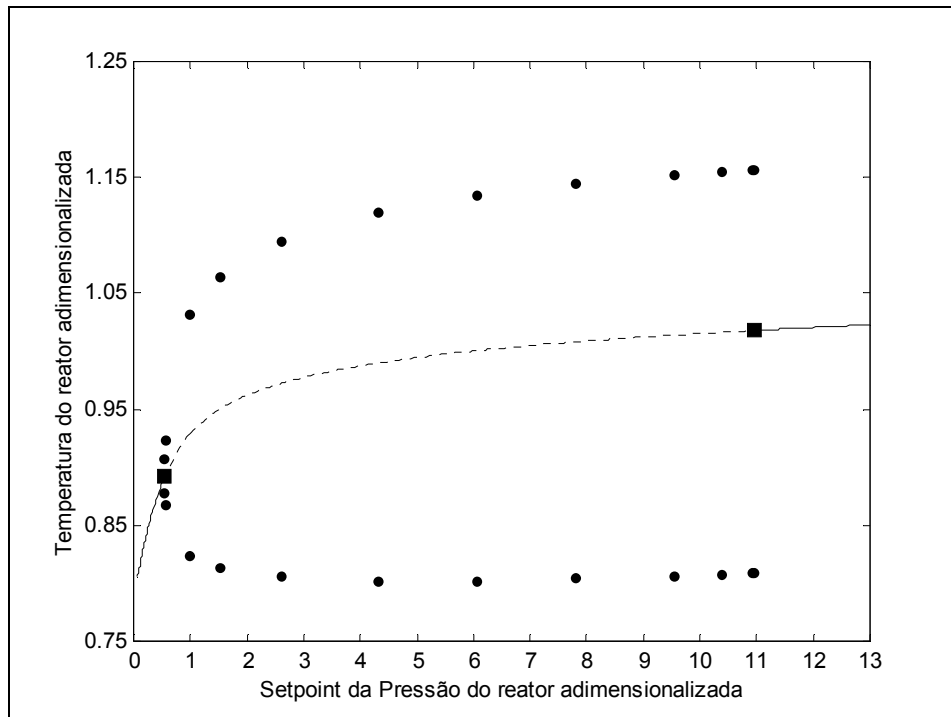


Figura 5.29: Efeito do *setpoint* da pressão total do reator na estabilidade: — estado estacionário estável; --- estado estacionário instável; ■ ponto de bifurcação Hopf; ● ciclo limite estável.

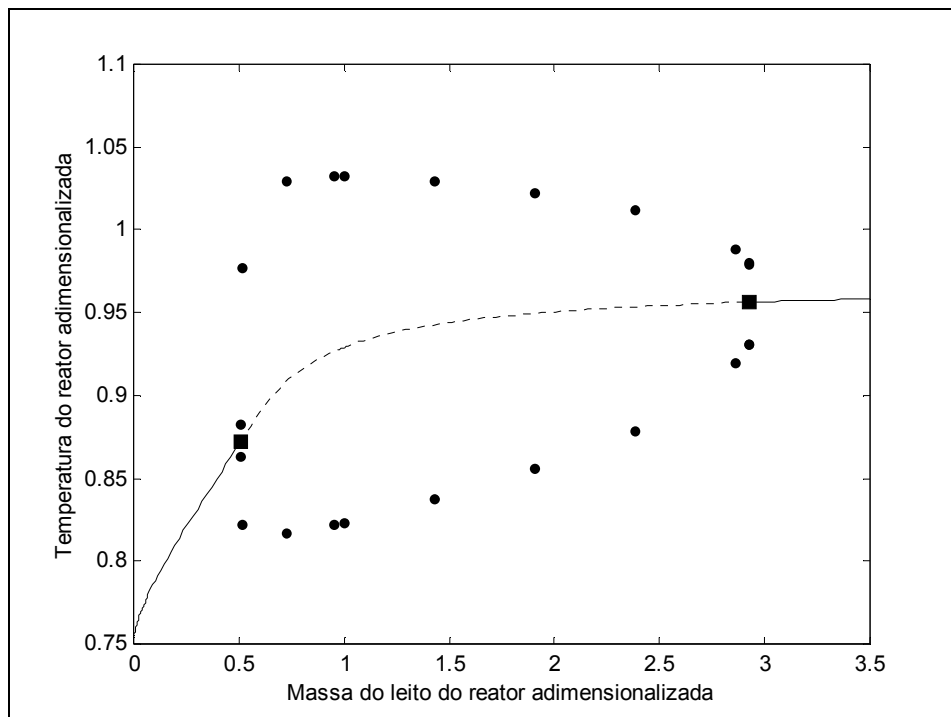


Figura 5.30: Efeito da massa do leito do reator na estabilidade: — estado estacionário estável; --- estado estacionário instável; ■ ponto de bifurcação Hopf; ● ciclo limite estável.

Assim, como para o caso onde as vazões foram mantidas constantes, a variação na massa do leito, Figura 5.30, gera um aumento na temperatura do reator. No caso do controle da pressão total do reator, a região de estados estacionários instáveis para este parâmetro torna-se maior.

Observou-se que, nas condições operacionais reais da planta industrial representadas pelo valor 1 nos eixos das Figuras 5.21 a 5.30, estes parâmetros de bifurcação encontram-se numa região de instabilidade dos estados estacionários, o que já havia sido demonstrado na simulação dinâmica realizada em MATLAB®.

5.5 Conclusão

O modelo do sistema completo de uma unidade industrial de polimerização de eteno em fase gasosa do sistema UNIPOL® foi analisado para determinar os efeitos das condições operacionais nas dinâmicas e estabilidade.

O modelo do sistema com a temperatura do reator em malha aberta foi implementado no software AUTO 2000® para determinar as regiões de estabilidade e instabilidade dos parâmetros operacionais mais críticos de serem manipulados no caso de um aumento na produção do reator. Comportamentos dinâmicos especiais como pontos de bifurcação Hopf e ciclos limite foram encontrados nas condições operacionais reais de um reator industrial, considerando a existência de um controlador da pressão total do reator através da manipulação da vazão de eteno.

Na análise dos comportamentos dinâmicos do reator não foi feito o uso de qualquer aproximação nos parâmetros cinéticos do modelo. Os resultados obtidos neste trabalho são similares aos resultados encontrados por McAuley *et al.* (1995), onde foram consideradas certas aproximações nestes parâmetros.

Entre os parâmetros de bifurcação analisados, observa-se que além da vazão do catalisador e do controlador da pressão total do reator, a temperatura da água de resfriamento apresenta efeito significativo no comportamento de multiplicidade e estabilidade do reator na sua região operacional.

Para observar o surgimento de ciclos limite no reator industrial real, este precisaria operar com a temperatura do seu leito em malha aberta, o que já implicaria em uma baixa produtividade do catalisador e em significativas mudanças nas propriedades do polímero produzido, as quais dependem de que não haja grandes variações de temperatura na zona de reação. O ciclo limite, mesmo que estável, possui picos de valor máximo em um valor muito elevado de temperatura e não seria possível operar o reator nessa faixa, uma vez que durante o aumento na temperatura para atingir este pico, ocorreria a fusão do polímero que está sendo produzido e a posterior aglomeração de suas partículas nas paredes desse reator, implicando em paradas e perda de produção. Entretanto, mesmo que os ciclos não possam ser observados durante a operação do reator industrial real, esses comportamentos podem ser comprovados

devido às perdas no controle de temperatura originadas mesmo durante uma situação de operação estável, em que nenhum aumento de carga tenha ocorrido.

Os resultados obtidos na análise dos comportamentos dinâmicos demonstram que ao operar com a temperatura do leito em malha aberta, o reator industrial de polimerização em fase gasosa em estudo está propenso a estados estacionários instáveis, a ciclos limite e a estados estacionários inaceitáveis de altas temperaturas. O uso de estratégias de controle apropriadas para fechar a malha da temperatura do leito evita a instabilidade do reator em consequência de seus comportamentos dinâmicos. Este assunto será tratado detalhadamente no próximo capítulo.

5.6 Bibliografia

- Bequette, B. W., "Process dynamics: modeling, analysis, and simulation", Prentice-Hall, New Jersey, 1998.
- Choi, K.Y. and Ray, W.H., "The dynamic behavior of fluidized bed reactors for solid catalyzed gas phase olefin polymerization", *Chemical Engineering Science* **40**, 2261-2279 (1985).
- Dadedo, S. A., Bell, M. L., McLellan, P. J. and McAuley, K. B., "Temperature control of industrial gas phase polyethylene reactors", *Journal of Process Control* **7(2)**, 83-95 (1997).
- Doedel, E. J., Paffenroth, R. C., Champneys, A. R., Fairgrieve, T. F., Kuznetsov, Y. A., Oldeman, B. E., Sandstede, B. and Wang, X., "Applied mathematics report", California Institute of Technology, Pasadena, 2002.
- Elnashaie, S. S. E. H., Ghasem, N. M. and Hughes, R., "Bifurcation and its implications on industrial Unipol process for the production of polyethylene in fluidized bed catalytic reactors", *s.n.t.*
- Ghasem, N. M., "Effect of polymer particle size and inlet gas temperature on the industrial gas phase fluidized bed reactor", *Chemical Engineering Technology* **22**, 777-783 (1999).
- Ghasem, N. M., "Dynamic behaviour of industrial gas phase fluidized bed polyethylene reactors under PI control", *Chemical Engineering Technology* **23**, 133-140 (2000).
- McAuley, K. B., MacDonald, D. A. and McLellan, P. J., "Effects of operating conditions on stability of gas-phase polyethylene reactors", *AIChE Journal* **41(4)**, 868-879 (1995).
- Pinto, J. C., "Uma revisão sobre sistemas dinâmicos não-lineares, teoria de bifurcações e comportamento dinâmico de sistemas da engenharia química", *RBE* **8(2)**, 5-65 (1991).

-
- Ray, W. H. and Villa, C. M., "Nonlinear dynamics found in polymerization – a review", *Chemical Engineering Science* **55**, 275-290 (2000).
- Seydel, R., "Practical bifurcation and stability analysis", 2th Ed. Springer-Verlag, New York, 1994.
- Wiggins, S., "Introduction to applied nonlinear dynamical systems and chaos", Springer-Verlag, New York, 1990.

Capítulo 6

Proposta e Avaliação de Estratégias de Controle de Temperatura

No projeto do controlador de temperatura do reator consideram-se dois casos que representam situações operacionais distintas. Em um dos casos considera-se quatro pontos de abertura da válvula de água para resfriamento, variável manipulada neste controlador, onde ocorrem estados estacionários instáveis, conduzindo o reator a comportamentos dinâmicos não-lineares, tais como pontos de bifurcação Hopf e ciclos limite estáveis, conforme estudado no capítulo 5. No outro caso, a abertura da válvula de água para resfriamento é constante, mantida no valor operacional desejável, e foram considerados quatro pontos distintos da temperatura do reator, representando as temperaturas da zona de reação para a produção de quatro tipos diferentes de produto gerados com o catalisador à base de cromo, considerado neste trabalho.

No projeto do controlador de temperatura, utiliza-se um controlador do tipo PID, projetado via otimização no domínio da frequência com abordagem multi-modelos, devido à não-linearidade existente entre a temperatura do reator e a abertura da válvula de água para resfriamento. Os controladores da fase gasosa também são projetados para garantir estabilidade ao modelo e para melhor reproduzir as condições operacionais da planta industrial.

Entretanto, conforme a análise de uma situação de perda do controle da temperatura do reator ocorrida na planta industrial, descrita no capítulo 2, observa-se a limitação da capacidade térmica deste sistema. Esta análise motiva a avaliação da necessidade da utilização de um controlador multivariável para o controle da temperatura do reator.

6.1 Projeto do controlador de temperatura

No processo industrial, atualmente a temperatura do reator é controlada pela abertura da válvula de retorno de água de resfriamento para a torre de refrigeração.

O controlador é do tipo PID, com malha cascata, mostrada na Figura 6.1. Neste controlador, a temperatura do reator é controlada pela manipulação da temperatura da corrente de alimentação do reator, composta pelo gás de reciclo e pelos gases frescos. Esta temperatura, por sua vez, serve como *setpoint* para a manipulação da abertura da válvula que determina a vazão de água no trocador de calor.

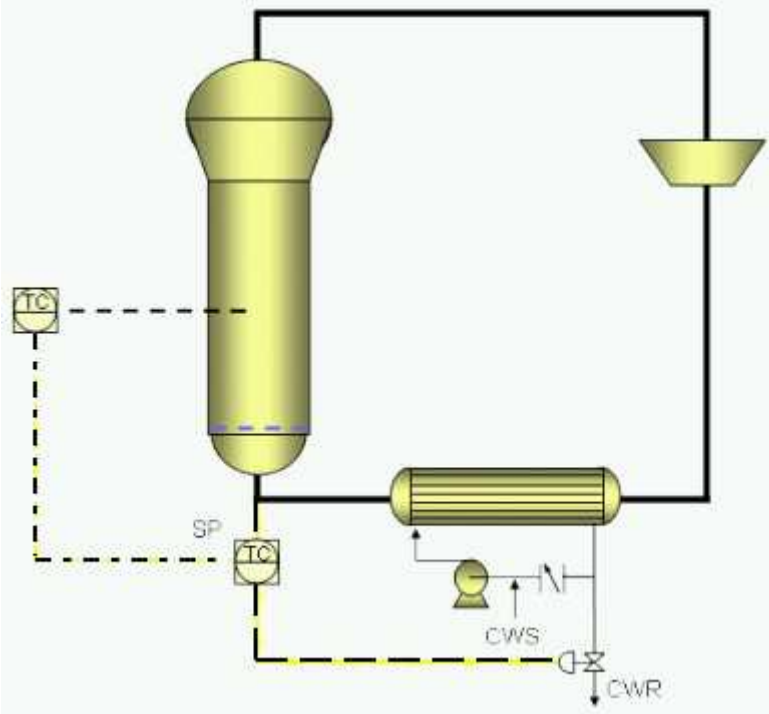


Figura 6.1: Estratégia de controle da temperatura do reator atualmente empregado na planta industrial.

As funções de transferência usadas no projeto do controlador de temperatura foram identificadas para dois casos distintos de operação da válvula de água para resfriamento. O primeiro caso trata do projeto de um controlador para operar em diferentes aberturas de válvula da água de resfriamento, enfatizando as não-linearidades existentes entre a temperatura do reator e o sistema de troca térmica. O segundo caso trata do projeto de um controlador para atuar em condições operacionais distintas, caracterizadas por diferentes tipos de produtos produzidos na planta industrial.

6.1.1 Caso 1: Controlador de temperatura para condições operacionais com diferentes aberturas de válvula

Como descrito acima, a temperatura do reator é controlada pela temperatura da corrente gasosa que alimenta o reator, que por sua vez é controlada através da abertura de válvula da água de resfriamento. Além desta configuração, foram estudadas outras duas alternativas: a utilização de uma malha cascata na temperatura da água de resfriamento ao invés da temperatura da corrente gasosa e o controle direto da temperatura do reator através da abertura da válvula, sem malha cascata.

Sabe-se que não há possibilidades de estabelecer uma relação linear entre a temperatura do reator e a abertura da válvula de água para resfriamento, devido ao fato do sistema apresentar diferentes comportamentos dinâmicos para as várias regiões de operação. Com isso, foram identificadas várias funções de transferência representativas do sistema nos diferentes pontos de operação.

Conforme o estudo da análise dos comportamentos dinâmicos não-lineares deste reator, realizado no capítulo 5, obteve-se a região onde surgem estados estacionários indesejáveis de altas temperaturas e ciclos limite estáveis dentro da faixa de operação da válvula de água para resfriamento, considerando que esta atua com uma abertura de 0 a 100%. Entre os pontos localizados nesta região, foram escolhidos quatro pontos distintos de operação para realizar perturbações do tipo degrau na abertura da válvula utilizando o modelo não-linear do sistema completo, implementado no *software* Matlab®. É importante lembrar, neste caso, que esta região operacional da válvula é estável se não for considerado o controlador da pressão total do reator, logo este será o modelo utilizado.

Os pontos de operação escolhidos são os que possuem abertura de válvula de 29%, 47%, 64% e 82%. Inicialmente, utilizando o modelo não-linear da unidade, foram feitos testes do tipo degrau na abertura da válvula que determina a vazão da água de resfriamento para os quatro pontos de operação.

O tempo de amostragem nas simulações no modelo não-linear para a identificação das funções de transferência foi de 0,5 minuto.

Nas Figuras 6.2 a 6.5 são obtidas as relações entre a abertura da válvula e as temperaturas do reator, da corrente gasosa que alimenta o reator e da água de resfriamento, para os pontos analisados.

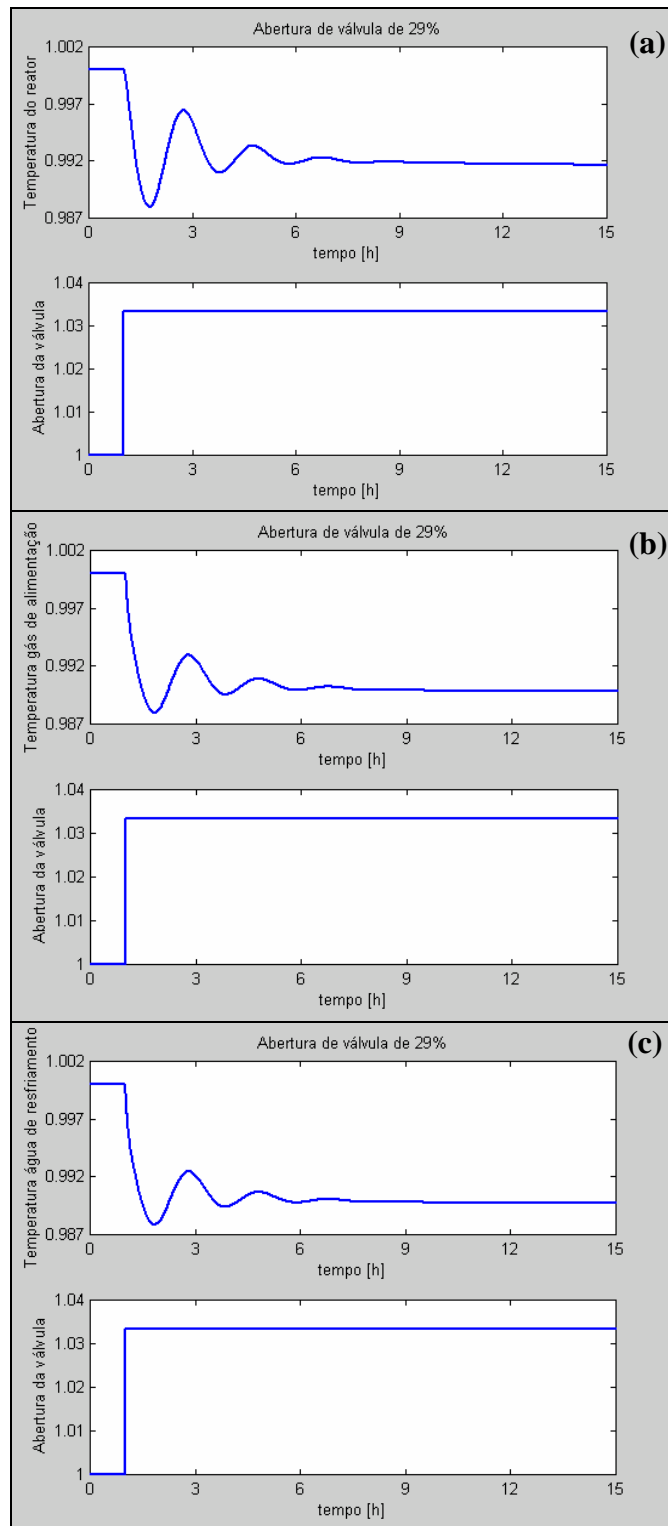


Figura 6.2: Resposta da temperatura do reator (a), da corrente gasosa que alimenta o reator (b) e da água de resfriamento (c) à uma perturbação tipo degrau na abertura da válvula operando com 29% de abertura.

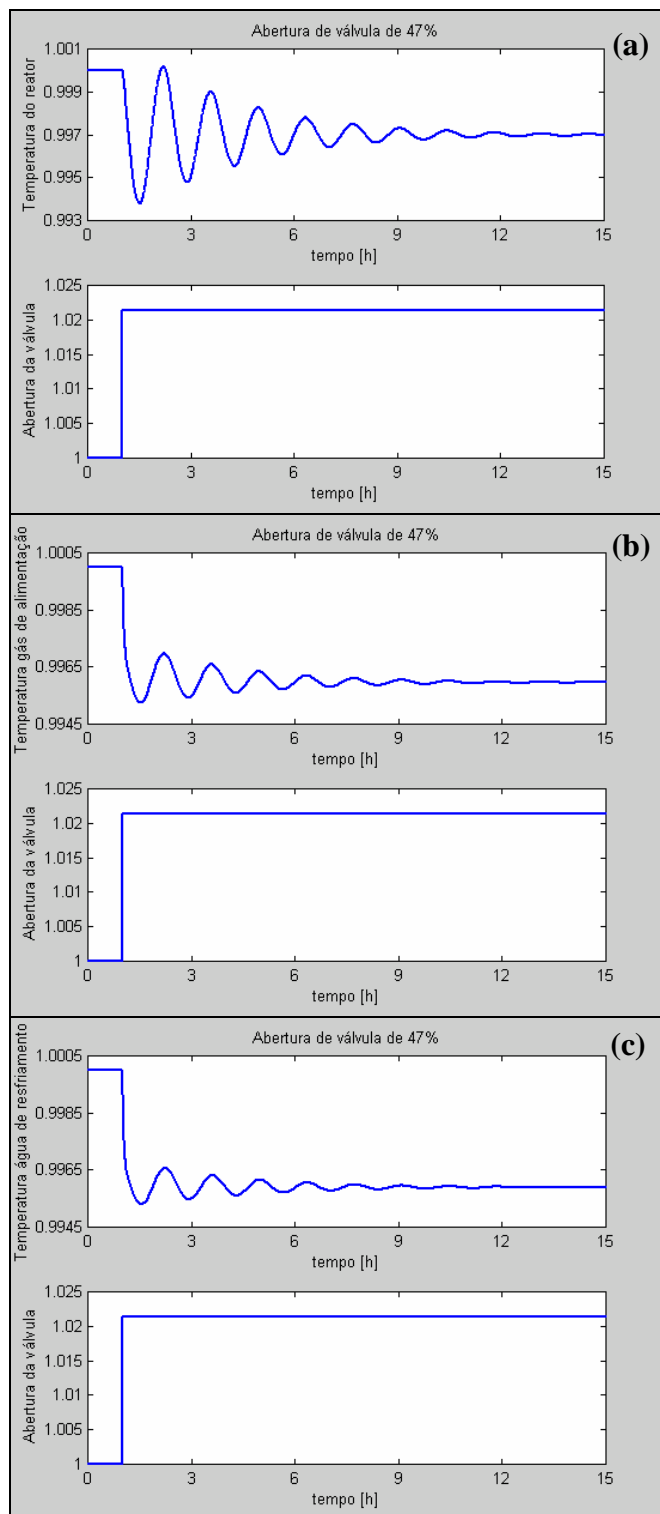


Figura 6.3: Resposta da temperatura do reator (a), da corrente gasosa que alimenta o reator (b) e da água de resfriamento (c) à uma perturbação tipo degrau na abertura da válvula operando com 47% de abertura.

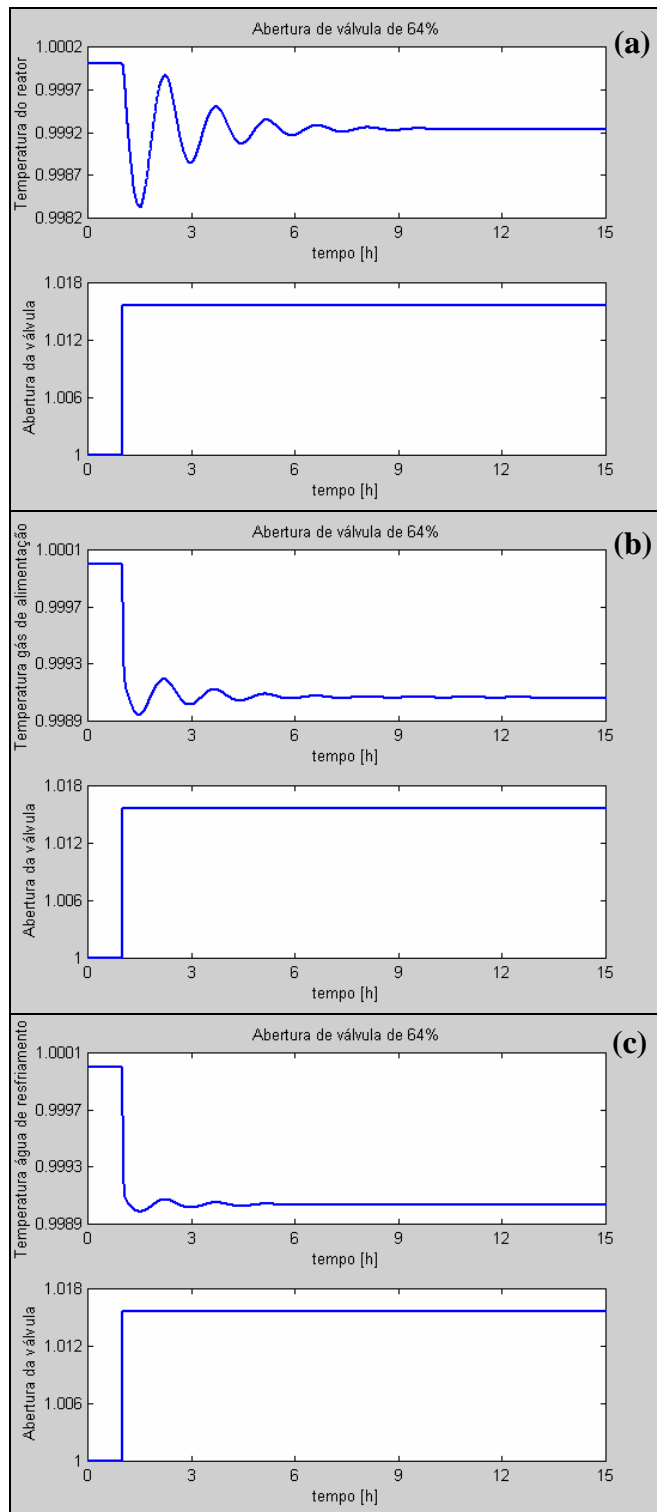


Figura 6.4: Resposta da temperatura do reator (a), da corrente gasosa que alimenta o reator (b) e da água de resfriamento (c) à uma perturbação tipo degrau na abertura da válvula operando com 64% de abertura.

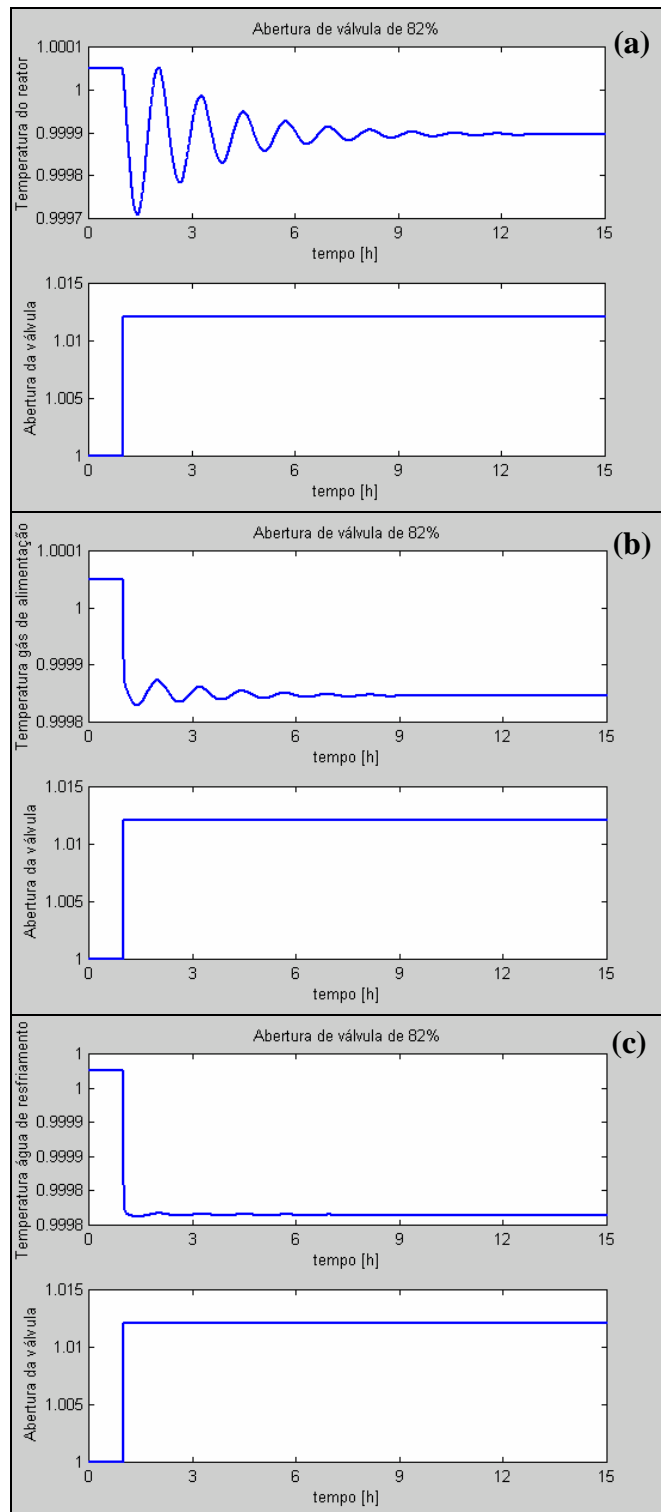


Figura 6.5: Resposta da temperatura do reator (a), da corrente gasosa que alimenta o reator (b) e da água de resfriamento (c) à uma perturbação tipo degrau na abertura da válvula operando com 82% de abertura.

Obtida a relação da abertura da válvula com a temperatura da corrente gasosa que alimenta o reator para cada caso (malha cascata original), foram identificadas quatro funções de transferência, denominadas GCO29, GCO47, GCO64 e GCO82, correspondentes às respectivas aberturas de válvulas.

Para os mesmos pontos de operação, foram identificadas ainda funções de transferência contendo o comportamento da temperatura da água de resfriamento (malha cascata alternativa), cujas funções são: GCA29, GCA47, GCA64 e GCA82. As funções de transferência que mostram o comportamento da temperatura do reator (malha direta) são: G29, G47, G64 e G82.

Os modelos discretos do *Identification Toolbox* do software Matlab® usados na identificação de cada relação entre a abertura da válvula e as temperaturas de interesse para cada um dos quatro pontos de operação estudados, estão apresentados na Tabela 6.1. O tipo de modelo que apresentou o melhor ajuste para representar os modelos lineares dos dados considerados foi o ARX (*autoregression with extra input*).

Tabela 6.1: Funções de transferência e modelos discretos usados na identificação da resposta da temperatura do reator, da corrente gasosa e da água de resfriamento, frente a uma perturbação nos diferentes pontos de abertura de válvula.

Variável Manipulada	Variáveis Controladas					
	Temperatura do reator		Temperatura da corrente gasosa		Temperatura da água de resfriamento	
	FT	MD	FT	MD	FT	MD
29%	GC29	ARX 551	GCO29	ARX 661	GCA29	ARX 661
47%	GC47	ARX 550	GCO47	ARX 661	GCA47	ARX 661
64%	GC64	ARX 551	GCO64	ARX 440	GCA64	ARX 771
82%	GC82	ARX 550	GCO82	ARX 440	GCA82	ARX 660

FT: Função de Transferência

MD: Modelo Discreto (ARX nmk , onde n e m são as ordens do modelo em relação as saídas e as entradas, respectivamente, e k é o tempo morto).

Os modelos discretos foram convertidos em modelos contínuos para facilitar a comparação. Com isso, obteve-se as funções de transferência desejadas, mostradas na Tabela 6.2, bem como os respectivos ganhos estacionários (K) e tempos de assentamento (ST - 5%), que é o tempo em que a resposta a degrau entra em uma faixa menor que 5% do valor do ganho estacionário, e nela permanece.

Tabela 6.2: Modelos das entradas e saídas de cada uma das funções utilizados no projeto dos controladores (GCO- Cascata Original, GCA - Cascata Alternativa, GC- Direto).

Funções de Transferência	K	ST (min)
$GCO29 = \frac{-0,4369s^6 - 5,558s^5 - 40,5s^4 - 83,35s^3 - 8,191s^2 - 0,4704s - 0,005411}{s^7 + 13,34s^6 + 99,28s^5 + 236,4s^4 + 68,17s^3 + 2,343s^2 + 0,173s + 0,001534} e^{-0,5s}$	-3,5274	260,4
$GCO47 = \frac{-0,4789s^6 - 2,118s^5 - 21,6s^4 - 51,56s^3 - 3,156s^2 - 0,3846s - 0,007709}{s^7 + 5,096s^6 + 47,6s^5 + 137s^4 + 59,68s^3 + 2,418s^2 + 0,3394s + 0,0061} e^{-0,5s}$	-1,2638	330,4
$GCO64 = \frac{-0,1831s^3 - 1,658s^2 - 0,0516s - 0,01038}{s^4 + 9,191s^3 + 6,899s^2 + 0,1653s + 0,03662} e^{-0,5s}$	-0,2835	129,0
$GCO82 = \frac{-0,1602s^3 - 0,3254s^2 - 0,009363s - 0,002549}{s^4 + 6,827s^3 + 5,982s^2 + 0,1332s + 0,04165} e^{-0,5s}$	-0,0612	145,5
$GCA29 = \frac{-0,6374s^7 - 6,915s^6 - 50,54s^5 - 232,4s^4 - 348,9s^3 - 28,86s^2 - 1,773s - 0,02059}{s^8 + 12,1s^7 + 90,56s^6 + 445s^5 + 869s^4 + 244,7s^3 + 8,506s^2 + 0,6189s + 0,00577} e^{-0,5s}$	-3,5685	258,4
$GCA47 = \frac{-0,6693s^6 - 2,589s^5 - 29,22s^4 - 68,1s^3 - 9,768s^2 - 0,5972s - 0,05534}{s^7 + 5,086s^6 + 46,95s^5 + 152,8s^4 + 81,13s^3 + 8,828s^2 + 0,5171s + 0,04274} e^{-0,5s}$	-1,2948	323,7
$GCA64 = \frac{-0,2724s^6 - 1,874s^5 - 8,451s^4 - 31,83s^3 - 39,38s^2 - 1,17s - 0,218}{s^7 + 8,155s^6 + 38,82s^5 + 153,1s^4 + 273,7s^3 + 144,4s^2 + 4,351s + 0,7408} e^{-0,5s}$	-0,2943	36,7
$GCA82 = \frac{-0,02397s^8 - 0,4466s^7 - 4,863s^6 - 30,23s^5 - 156,6s^4 - 402,5s^3 - 325,9s^2 - 8,869s - 2,4}{s^8 + 16,82s^7 + 174,4s^6 + 979,5s^5 + 5079s^4 + 9324s^3 + 5253s^2 + 156,4s + 37,85} e^{-0,5s}$	-0,0635	3,0
$G29 = \frac{-0,06024s^3 - 0,1827s^2 - 0,00662s - 8,002 \cdot 10^{-5}}{s^5 + 3,736s^4 + 1,148s^3 + 0,03898s^2 + 0,002944s + 2,515 \cdot 10^{-5}} e^{-0,5s}$	-3,1817	368,5
$G47 = \frac{-0,05311s^4 - 0,9351s^3 - 5,536s^2 - 0,3426s - 0,05262}{s^6 + 15,36s^5 + 102,5s^4 + 52,66s^3 + 1,929s^2 + 0,3038s + 0,004612} e^{-0,5s}$	-1,1409	619,0
$G64 = \frac{-0,02499s^3 - 0,1619s^2 - 0,02768s - 0,001044}{s^5 + 6,91s^4 + 5,923s^3 + 0,8601s^2 + 0,04391s + 0,003732} e^{-0,5s}$	-0,2797	346,7
$GC82 = \frac{-0,006835s^4 - 0,02763s^3 - 0,05119s^2 - 0,00584s - 0,0002302}{s^5 + 7,466s^4 + 7,213s^3 + 0,6972s^2 + 0,05911s + 0,003993} e^{-0,5s}$	-0,0577	476,3

Para identificar as funções de transferência das malhas externas dos controladores cascata, foi preciso projetar os controladores das respectivas malhas internas.

Controlador cascata original

Projetou-se um controlador da malha interna onde a temperatura da corrente de alimentação dos gases do reator é controlada pela manipulação da válvula. Com isso foram feitas perturbações tipo degrau no *setpoint* da temperatura da corrente de alimentação dos gases do reator para cada um dos quatro pontos de operação selecionados, conforme podem ser vistas na Figura 6.6. Os parâmetros dos controladores, projetados pelo método SIOM-MMA (*Sequential Iterative Optimization Method - Multi-Model approach*), proposto por Faccin e Trierweiler (2004a,b), são mostrados na Tabela 6.3. Este método está descrito no Apêndice D.

Tabela 6.3: Parâmetros (K_C e T_I) do controlador projetado para a malha interna do controlador cascata original.

	K_C	T_I (min)	T_D (min)
CCO	0,67	0,82	0

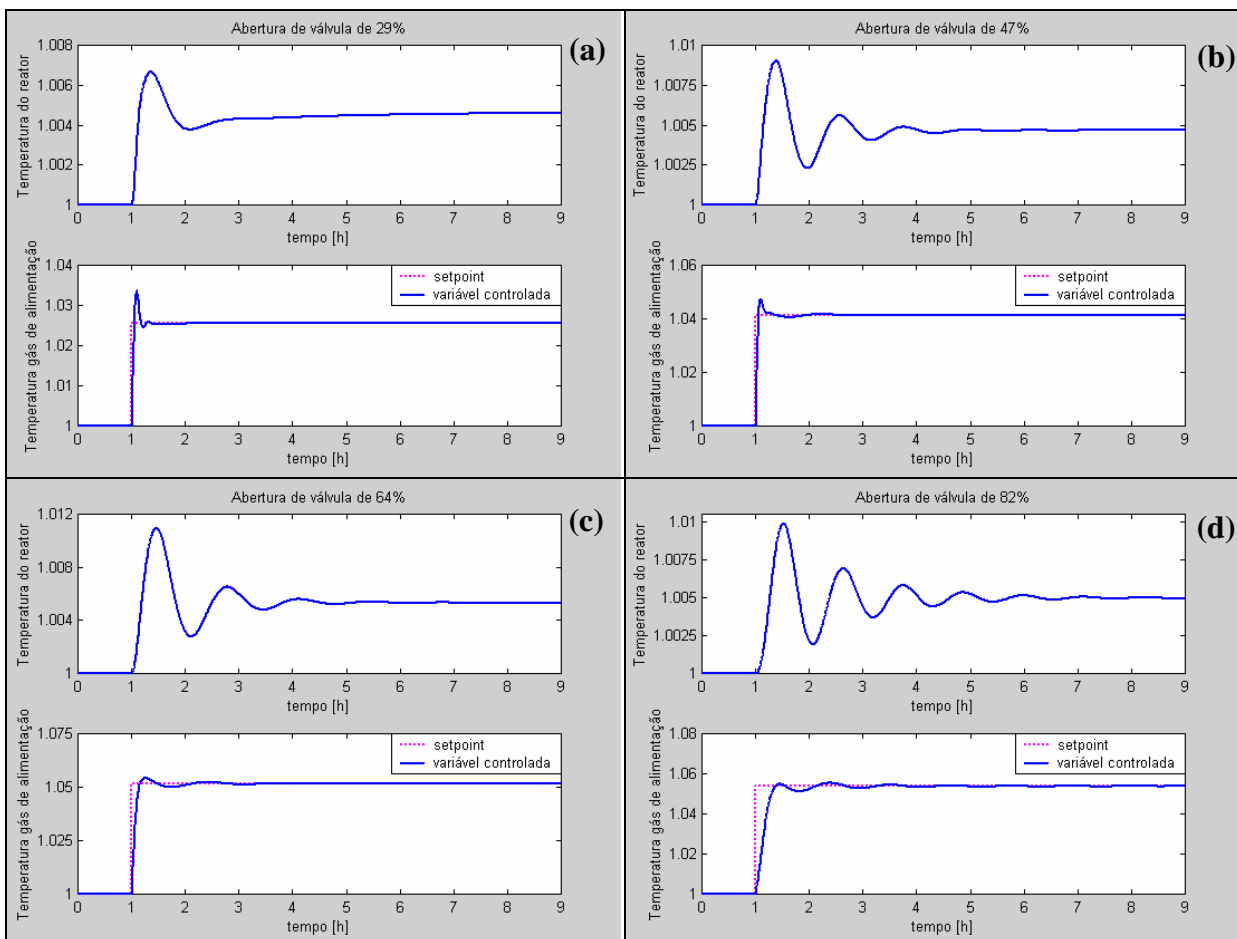


Figura 6.6: Resposta da temperatura do reator a uma perturbação no valor do *setpoint* da temperatura da corrente gasosa que alimenta o reator para uma condição de operação com 29% (a), 47% (b), 64% (c) e 82% (d) de abertura de válvula.

Os modelos discretos do *Identification Toolbox* do software Matlab® usados na identificação de cada relação entre o *setpoint* da temperatura da corrente gasosa que alimenta o reator (variável manipulada) e a temperatura do reator (variável controlada) para cada um dos quatro pontos de operação estudados estão apresentados na Tabela 6.4. O modelo que apresentou o melhor ajuste para representar os modelos linear dos dados considerados foi o ARX (*autoregression with extra input*).

Tabela 6.4: Funções de transferência e modelos discretos usados na identificação da resposta da temperatura do reator, frente a uma perturbação no *setpoint* da temperatura da corrente gasosa.

Região	Função de transferência	Modelo discreto
29% de abertura de válvula	GCOE29	ARX 441
47% de abertura de válvula	GCOE47	ARX 441
64% de abertura de válvula	GCOE64	ARX 441
82% de abertura de válvula	GCOE82	ARX 551

As funções de transferência, obtidas pela conversão de modelos discretos em modelos contínuos, são mostradas na Tabela 6.5. As condições são as mesmas apresentadas para a Tabela 6.2.

Tabela 6.5: Modelos das entradas e saídas de cada uma das funções utilizados no projeto do controlador para a malha externa da cascata original.

Funções de Transferência	K	ST (min)
$GCOE29 = \frac{8,368 \cdot 10^{-5} s^3 + 0,03605 s^2 + 0,03268 s + 0,001645}{s^4 + 0,4709 s^3 + 0,2872 s^2 + 0,02595 s + 0,001945} e^{-0,5s}$	0,8461	73,9
$GCOE47 = \frac{1,04 \cdot 10^{-4} s^3 + 0,0395 s^2 + 0,0383 s + 0,002374}{s^4 + 0,6341 s^3 + 0,3422 s^2 + 0,01828 s + 0,002733} e^{-0,5s}$	0,8688	165,0
$GCOE64 = \frac{-4,29 \cdot 10^{-5} s^3 + 0,01833 s^2 + 0,0191 s + 0,0008887}{s^4 + 0,6791 s^3 + 0,1636 s^2 + 0,009742 s + 0,0009088} e^{-0,5s}$	0,9779	157,0
$GCOE82 = \frac{1,269 \cdot 10^{-5} s^4 + 0,004954 s^3 + 0,01632 s^2 + 0,004691 s + 0,000576}{s^5 + 2,669 s^4 + 0,3834 s^3 + 0,1018 s^2 + 0,004428 s + 0,0006207} e^{-0,5s}$	0,9281	271,0

Controlador cascata alternativo

Neste caso, o projeto do controlador da malha interna utiliza a temperatura da água de resfriamento para ser controlada pela manipulação da válvula. Com isso foram feitas perturbações tipo degrau no *setpoint* da temperatura da água de resfriamento para cada um dos quatro pontos de operação selecionados, conforme pode ser visto na Figura 6.7. Os parâmetros dos controladores, projetados pelo método SIOM-MMA (Faccin e Trierweiler, 2004a,b), são mostrados na Tabela 6.6. Este método está descrito no Apêndice D.

Tabela 6.6: Parâmetros (K_C e T_I) do controlador projetado para a malha interna do controlador cascata alternativo.

	K_C	T_I (min)	T_D (min)
CCA	0,5	0,67	0

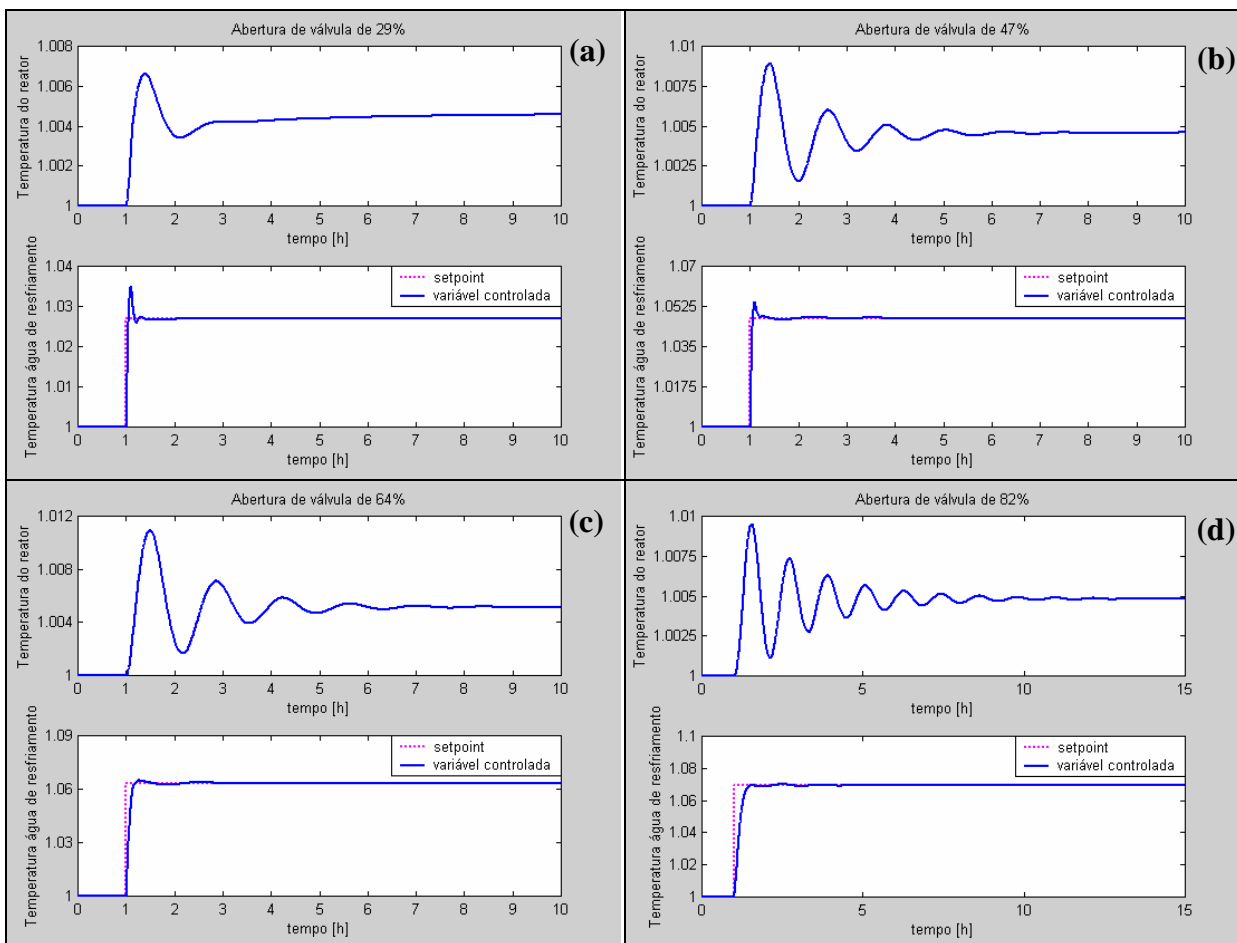


Figura 6.7: Resposta da temperatura do reator a uma perturbação no valor do *setpoint* da temperatura da água de resfriamento para uma condição de operação com 29% (a), 47% (b), 64% (c) e 82% (d) de abertura de válvula.

Os modelos discretos do *Identification Toolbox* do software Matlab® usados na identificação de cada relação entre o *setpoint* da temperatura da água de resfriamento (variável manipulada) e a temperatura do reator (variável controlada) para cada um dos quatro pontos de operação estudados estão apresentados na Tabela 6.7. O modelo que apresentou o melhor ajuste para representar os modelos linear dos dados considerados foi o ARX (*autoregression with extra input*).

Tabela 6.7: Funções de transferência e modelos discretos usados na identificação da resposta da temperatura do reator, frente a uma perturbação no *setpoint* da temperatura da água de resfriamento.

Região	Função de transferência	Modelo discreto
29% de abertura de válvula	GCAE29	ARX 441
47% de abertura de válvula	GCAE47	ARX 441
64% de abertura de válvula	GCAE64	ARX 441
82% de abertura de válvula	GCAE82	ARX 551

As funções de transferência, obtidas pela conversão de modelos discretos em modelos contínuos, são mostradas na Tabela 6.8. As condições são as mesmas apresentadas para a Tabela 6.2.

Tabela 6.8: Modelos das entradas e saídas de cada uma das funções utilizados no projeto do controlador para a malha externa da cascata alternativa.

Funções de Transferência	K	ST (min)
$GCAE29 = \frac{6,351 \cdot 10^{-5} s^3 + 0,02739 s^2 + 0,03092 s + 0,001486}{s^4 + 0,475 s^3 + 0,3041 s^2 + 0,02379 s + 0,001788} e^{-0,5s}$	0,8313	83,4
$GCAE47 = \frac{4,722 \cdot 10^{-5} s^3 + 0,02974 s^2 + 0,03593 s + 0,002329}{s^4 + 0,6364 s^3 + 0,3637 s^2 + 0,01572 s + 0,002759} e^{-0,5s}$	0,8441	208,0
$GCAE64 = \frac{-3,76 \cdot 10^{-5} s^3 + 0,01363 s^2 + 0,01794 s + 0,0009004}{s^4 + 0,7078 s^3 + 0,1777 s^2 + 0,008398 s + 0,0009594} e^{-0,5s}$	0,9385	242,0
$GCAE82 = \frac{2,644 \cdot 10^{-5} s^4 + 0,003648 s^3 + 0,009533 s^2 + 0,002719 s + 0,0003046}{s^5 + 1,755 s^4 + 0,2729 s^3 + 0,06039 s^2 + 0,002608 s + 0,0003407} e^{-0,5s}$	0,8940	387,0

Avaliação da necessidade das malhas cascata

Os modelos lineares obtidos para o caso 1, onde se têm condições operacionais diferentes de abertura de válvula, foram usados na avaliação da necessidade das malhas cascata. Na Figura 6.8 são mostrados gráficos contendo a resposta das funções GCO29, GCA29 e G29 (Figura 6.8(a)), GCO47, GCA47 e G47 (Figura 6.8(b)), GCO64, GCA64 e G64 (Figura 6.8(c)) e, GCO82, GCA82 e G82 (Figura 6.8(d)), frente a uma perturbação do tipo degrau unitário, para os seus respectivos ponto de operação. Pode-se notar que o comportamento das três variáveis de interesse (temperatura do reator, temperatura da corrente gasosa e temperatura da água de resfriamento) é bastante semelhante para todos os pontos de operação, no entanto, cabe ressaltar que a temperatura da água de resfriamento para valores de abertura superiores a 64% apresenta uma característica bem menos oscilatória e consequentemente tempo de assentamento relativamente baixo.

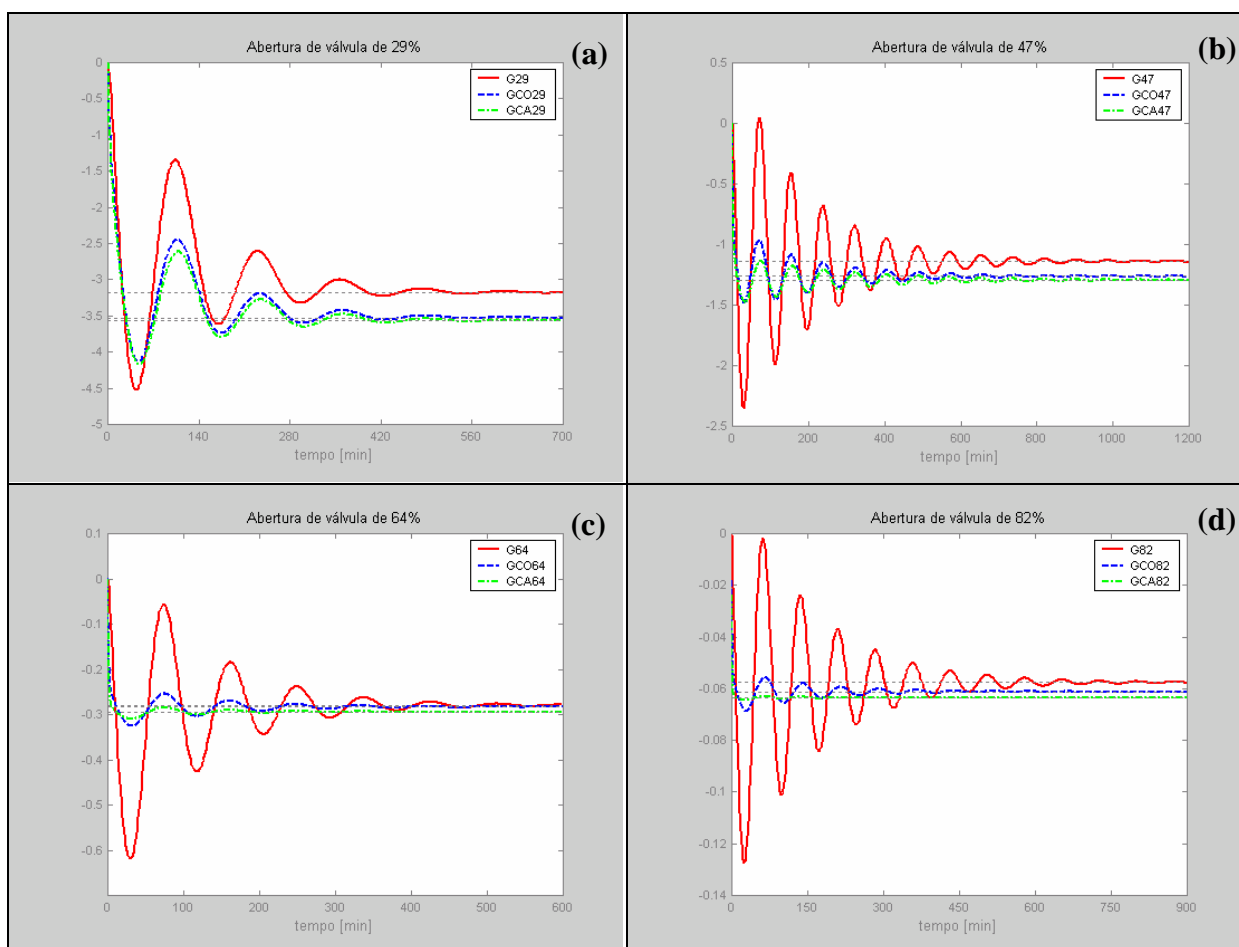


Figura 6.8: Resposta a um degrau unitário dos modelos: (a) G29, GCO29, GCA29 para abertura de válvula de 29%, (b) G47, GCO47, GCA47 para abertura de válvula de 47%, (c) G64, GCO64, GCA64 para abertura de válvula de 64% e (d) G82, GCO82, GCA82 para abertura de válvula de 82%.

Dessa forma, a utilização de uma malha cascata (seja a malha original ou a alternativa) para esta unidade não traria benefícios, pois as dinâmicas são bastante próximas, acarretando problemas no ajuste da malha externa de controle. Adicionalmente, a utilização de malha cascata traria um custo adicional de projeto de uma segunda malha de controle, um atraso adicional no sistema, e ainda uma concorrência entre os dois controladores (mestre e escravo),

devido a grande interação da unidade que apresenta um comportamento oscilatório bastante pronunciado.

Assim sendo, optou-se por fazer o projeto do controlador para a temperatura do reator utilizando a malha direta de controle.

Devido à alta não-linearidade existente entre a temperatura do reator e a abertura da válvula, a relação entre estas variáveis foi caracterizada por um sistema multi-modelos (vários modelos lineares representativos de diferentes regiões de operação). Como visto anteriormente, os modelos lineares foram determinados para os pontos que pertencem à região de instabilidade da abertura da válvula.

Para este sistema de multi-modelos, foi utilizado o método de ajuste SIOM-MMA (Faccin e Trierweiler; 2004a,b). Com este método é possível projetar um único controlador para controlar o sistema em todos os pontos de operação com desempenho robusto, pois todos os modelos são considerados no processo de otimização, podendo-se inclusive alterar os pesos de cada modelo, dando maior importância para o modelo limitante (pior caso).

O controlador utilizado foi na forma padrão ISA (Åström e Hägglund, 1995), com $b = 1$, $c = 0$, $N = 10$ e com três parâmetros de ajuste: K_C , T_I e T_D , dado pela Equação 6.1.

$$C = K_c \left[\left(1 + \frac{1}{T_I s} \right) Y_{SET} - \left(1 + \frac{1}{T_I s} + \frac{T_D s}{1 + 0,1 T_D s} \right) Y \right] \quad (6.1)$$

O método é baseado em um problema de otimização multi-objetivo que minimiza simultaneamente a diferença entre o desempenho de todos os sistemas (modelos representativos de diferentes regiões de operação) em malha fechada e uma única função desempenho alcançável, frente a uma mudança de *setpoint* do tipo degrau unitário, através de uma aproximação no domínio da frequência. A função desempenho alcançável é escolhida de acordo com o desempenho desejado para o sistema, devendo possuir o mesmo tempo morto das funções do modelo, que é considerado como restrição de desempenho. Maiores detalhes sobre este método são descritos no Apêndice D.

Utilizando a metodologia SIOM-MMA, foi projetado um único controlador com desempenho robusto para os quatro modelos representativos dos diferentes pontos de operação (G29, G47, G64 e G82). Para tanto, foi escolhida uma função desempenho alcançável de segunda ordem (compatível com a resposta do sistema) com tempo de assentamento de 20 minutos, dada pela Equação 6.2.

$$DA = \frac{0,021}{s^2 + 0,2s + 0,021} \cdot e^{-0,5s} \quad (6.2)$$

No projeto do controlador robusto C , foi utilizado um peso de 0,05 (20 vezes maior), para o modelo G29 (modelo limitante) e peso unitário para os demais modelos, na função

objetivo deste método (detalhada no Apêndice D). Assim, este modelo foi o que teve maior importância para este projeto. Adicionalmente, também foi projetado um controlador para cada modelo, considerando a mesma função desempenho alcançável. Os parâmetros dos controladores projetados são mostrados na Tabela 6.9.

Tabela 6.9: Parâmetros (K_C , T_I e T_D) dos controladores projetados, C, C29, C47, C64 e C82.

	K_C	T_I (min)	T_D (min)
C	0,33	1,12	80,0
C29	0,42	12,28	8,90
C47	0,18	1,94	108,8
C64	0,66	1,94	114,4
C82	3,43	1,95	94,5

Testes com os Modelos Lineares

Para comparar o desempenho dos controladores projetados, foi realizado um teste simulado de mudança de *setpoint* com os modelos lineares e a resposta do sistema nos quatro pontos de operação para os cinco controladores projetados é mostrada na Figura 6.9.

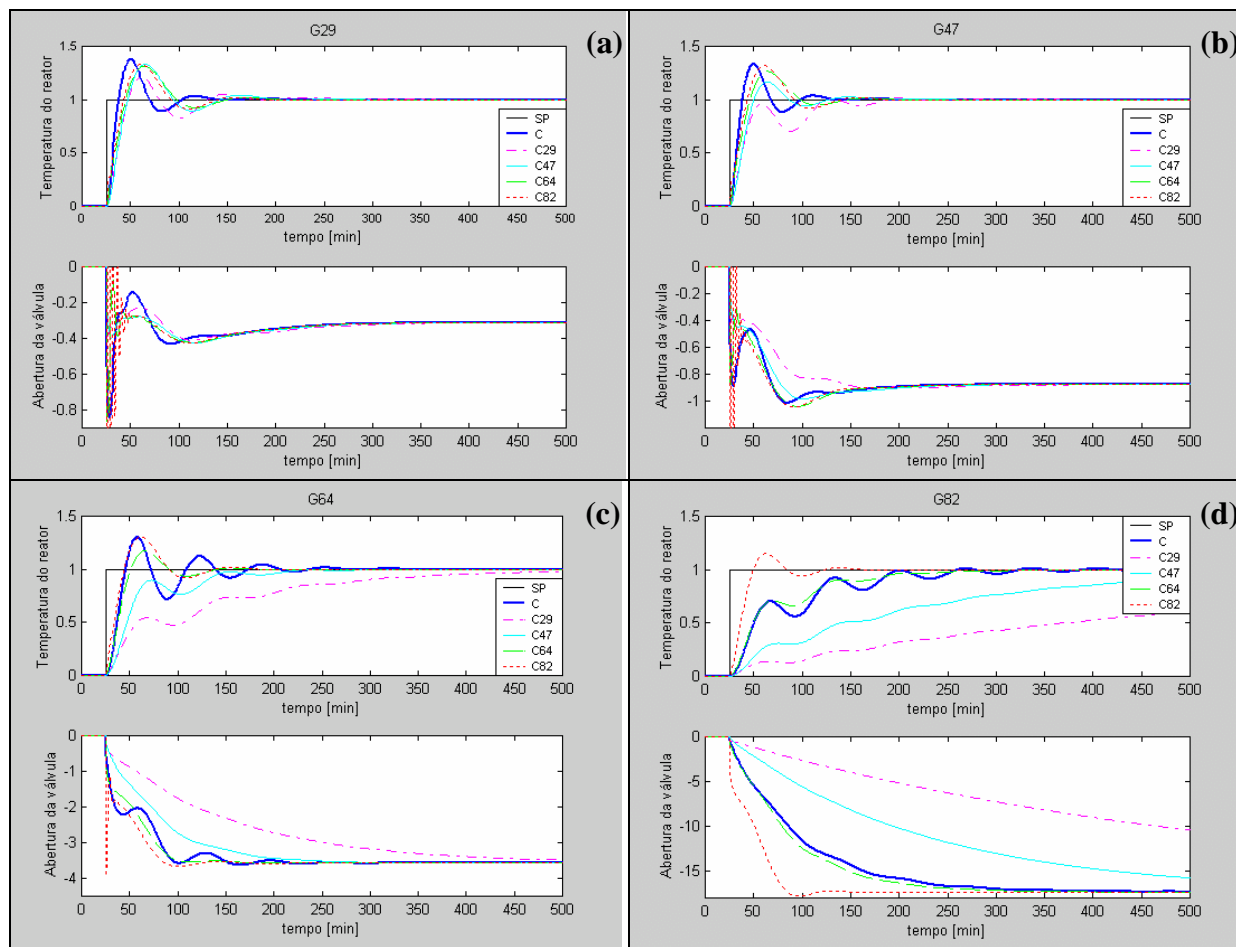


Figura 6.9: Resposta dos modelos G29 (a) G47 (b), G64 (c) e G82 (d.), frente a uma mudança de *setpoint* unitária dada em 25 minutos, para os controladores C, C29, C47, C64 e C82.

Na Tabela 6.10 são mostrados os critérios de robustez e desempenho utilizados para comparação dos controladores projetados: MS (máxima sensibilidade), GM (margem de ganho), PM (reserva de fase), IAE (integral do erro absoluto), ITAE (integral do erro absoluto ponderado no tempo), ST (tempo de assentamento - 5%) e OV (*overshoot*).

Tabela 6.10: Critérios de robustez e desempenho dos controladores C, C29, C47, C64 e C82, projetados para os testes com os modelos lineares.

	Controladores	Modelos de planta			
		G29	G47	G64	G82
MS	C	2,24	1,67	1,30	1,38
	C29	1,15	1,13	1,04	1,00
	C47	1,63	1,36	1,08	1,02
	C64	4,44	2,58	1,29	1,04
	C82	2,50	3,16	3,48	1,18
GM	C	3,80	5,33	18,19	249,05
	C29	12,34	12,96	34,22	226,54
	C47	7,02	9,80	33,41	456,7
	C64	1,89	2,65	9,06	124,46
	C82	0,38	0,53	1,78	24,03
PM	C	31,97	47,09	45,23	59,69
	C29	70,93	71,97	104,91	92,53
	C47	49,30	61,15	79,96	93,70
	C64	14,64	27,89	71,82	81,19
	C82	-23,84	-19,46	21,59	78,18
IAE	C	17,57	16,72	29,83	59,70
	C29	24,18	27,61	101,73	300,25
	C47	26,40	19,46	38,52	456,7
	C64	22,54	19,98	19,71	124,46
	C82	21,20	20,68	20,62	24,03
ITAE	C	918,97	842,53	2312,5	5827,0
	C29	1835,4	2005,0	14495,2	68302
	C47	1755,3	1046,6	2875,5	29800
	C64	1425,7	1147,5	1023,0	4278,5
	C82	1320,1	1265,2	1233,3	835,85
ST* (min)	C	71,41	67,11	140,04	222,29
	C29	126,92	143,04	359,07	1564,4
	C47	107,60	85,75	167,45	584,53
	C64	107,14	94,36	95,43	166,18
	C82	101,01	99,02	98,36	81,21
OV (%)	C	37,54	33,44	30,13	1,0
	C29	21,15	1,57	0	0
	C47	33,18	16,80	0	0
	C64	31,42	26,45	17,37	0
	C82	33,18	32,18	30,47	15,19

* Já descontados os 25 minutos (tempo da mudança de *setpoint*).

Sabendo-se que um bom projeto de controlador possui máxima sensibilidade (MS) entre 1,2 e 2,2, sendo que para valores menores, o controlador é mais robusto e tem menor desempenho. Reserva de fase (PM) e margem de ganho (GM) inferiores a 30° e 1,7,

respectivamente, são indicadores de projetos muito sensíveis a incertezas, portanto pouco robustos. Menores valores nos critérios de erro (IAE e ITAE) são desejados para obter um maior desempenho do sistema. Conclui-se, através da Figura 6.9 e dos dados constantes na Tabela 6.10, que a utilização da abordagem multi-modelos é capaz de obter um controlador com desempenho robusto em todos os pontos de operação. O projeto para o pior caso, C29, (que nem sempre é de fácil identificação) foi obviamente o mais conservativo, porém os critérios de robustez para o controlador C são adequados, e os critérios de erro e tempo de assentamento são bem menores, apesar do *overshoot* um pouco pronunciado em alguns casos.

Quando se compara isoladamente o modelo G29, não se nota diferença significativa entre o desempenho dos controladores, no entanto a medida em que se afasta deste ponto de operação, o desempenho do controlador C29 fica bem mais degradado, tanto que para o modelo G82, a resposta não entrou na faixa de assentamento no tempo do teste (500 min). Isto vem a enfatizar a importância da utilização do método com abordagem multi-modelos (SIOM-MMA) para o caso estudado.

Testes com o Modelo Não-Linear

Um novo teste com o controlador projetado segundo a abordagem multi-modelos (C) foi realizado, porém com o modelo não-linear, para avaliar o comportamento do controlador frente à não-linearidade do sistema.

Nestes testes, os controladores da fase gasosa (Tabela 6.11), necessários para garantir uma simulação estável ao modelo e reproduzir de forma adequada a realidade da planta industrial em estudo, permaneceram perfeitamente controlados, ou seja, as variáveis controladas foram consideradas como entradas do modelo, com valores constantes. O valor das variáveis manipuladas, no caso as vazões dos gases que compõem a corrente de alimentação de gases frescos, foram determinados de forma a manter esta situação.

Tabela 6.11: Controladores da fase gasosa necessários para garantir uma simulação estável ao modelo

Controladores da Fase Gasosa	
Variável Controlada	Variável Manipulada
Pressão total do reator	Vazão de eteno
Pressão parcial de eteno	Vazão de nitrogênio
Razão molar C_4/C_2	Vazão de buteno
Razão molar H_2/C_2	Vazão de hidrogênio

Partindo de um ponto estacionário intermediário, foi realizado um degrau no *setpoint* da temperatura do reator de +2%, e verificado a resposta do sistema. Partindo do mesmo ponto inicial, também foi realizado um degrau de -2% no *setpoint*. Os gráficos destes testes são mostrados na Figura 6.10. Nas Figuras 6.10(c) e 6.10(d) são mostradas os efeitos nas vazões em consequência dessa mudança no *setpoint* de temperatura.

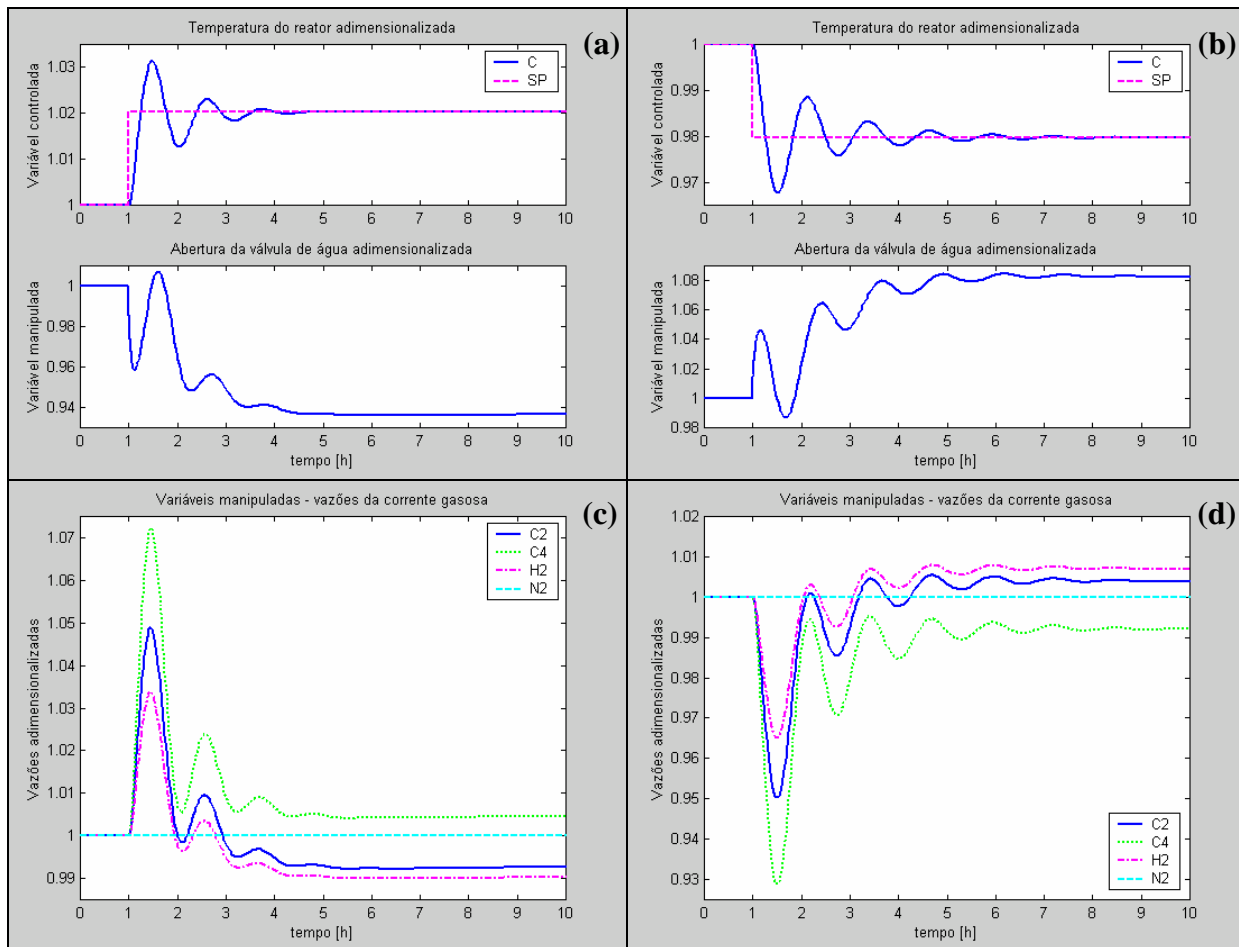


Figura 6.10: Resposta da temperatura do reator e da abertura da válvula adimensionalizadas para uma mudança no *setpoint* da temperatura do reator de +2% (a) e de -2% (b) do seu valor original, realizada em $t = 1$ h, utilizando o modelo não-linear, com as respectivas respostas das vazões da corrente gasosa adimensionalizadas (c) e (d) para manter o controle perfeito da fase gasosa.

Na Tabela 6.12, são mostrados alguns critérios de desempenho do controlador projetado para o degrau positivo (DG+) e para o negativo (DG-).

Pode-se observar, através dos resultados da Tabela 6.12 e dos gráficos da Figura 6.10, que o desempenho do controlador projetado foi satisfatório. Confirma-se que em zonas de abertura de válvula menores, os ganhos são maiores, pois para aumentar a temperatura do reator, a válvula fechou em torno de 6% e para diminuir a mesma amplitude, ela teve que abrir em torno de 8%. Isso indica que em zonas de abertura de válvula elevadas, o sistema se torna menos sensível (ganhos menores).

Tabela 6.12: Critérios de desempenho do controlador C projetado com a abordagem multi-modelos, para os testes com o modelo não-linear.

	DG+	DG-
IAE	1,1	1,6
ITAE	2,1	3,9
ST* (h)	3,0	7,2
OV (%)	1,1	1,2

*Já descontado 1 h (tempo da mudança de *setpoint*).

6.1.2 Caso 2: Controlador de temperatura para condições operacionais com o mesmo valor de abertura de válvula

Em uma outra situação, foi considerado o caso onde a abertura da válvula permanecia no mesmo valor em quatro regiões de operação com valores diferentes na temperatura do reator. A abertura de válvula escolhida foi no valor de 70%, por este ser o valor típico e desejado na operação do reator, já que permite a sua operação em carga alta, onde a retirada de calor de polimerização é bastante requerida e, assim, garantindo uma folga na operação deste instrumento para evitar a sua saturação.

As quatro regiões de temperatura escolhidas são típicas da operação do reator com catalisadores à base de cromo, estudado neste trabalho, caracterizando quatro produtos diferentes produzidos com este tipo catalisador.

A Figura 6.11 mostra a resposta das temperaturas do reator partindo de valores distintos frente a uma perturbação na abertura da válvula de água para resfriamento partindo do valor de 70% de abertura. Observa-se que as respostas são muito semelhantes para as quatro regiões.

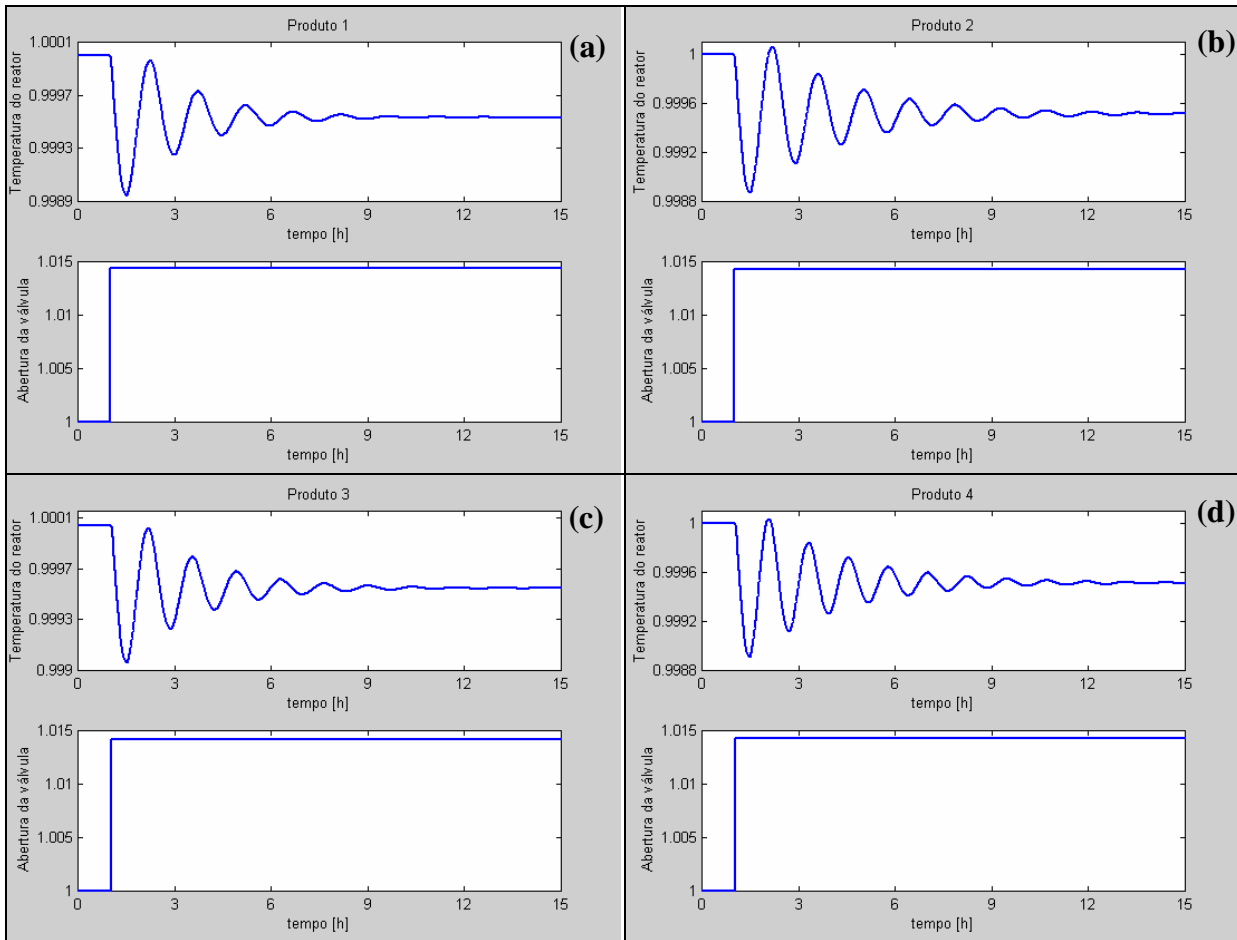


Figura 6.11: Resposta da temperatura do reator para o produto 1 (a), produto 2 (b), produto 3 (c) e produto 4 (d) à uma perturbação tipo degrau na abertura da válvula operando com 70% de abertura.

Os modelos discretos do *Identification Toolbox* do software Matlab® usados na identificação de cada relação entre a abertura de válvula (variável manipulada) e a temperatura do reator (variável controlada) para cada um dos quatro pontos de operação estudados estão apresentados na Tabela 6.13.

Tabela 6.13: Funções de transferência e modelos discretos usados na identificação da resposta de diferentes temperaturas do reator, frente a uma perturbação na abertura de válvula, partindo de 70%.

Região	Função de transferência	Modelo discreto
Produto 1 $T = 93,7 \text{ }^\circ\text{C}$	GP1	ARX 551
Produto 2 $T = 95,2 \text{ }^\circ\text{C}$	GP2	ARX 440
Produto 3 $T = 98,2 \text{ }^\circ\text{C}$	GP3	ARX 551
Produto 4 $T = 100,4 \text{ }^\circ\text{C}$	GP4	ARX 550

As funções de transferência, obtidas pela conversão de modelos discretos em modelos contínuos, são mostradas na Tabela 6.14. As condições são as mesmas apresentadas para a Tabela 6.2.

Tabela 6.14: Modelos das entradas e saídas de cada uma das funções utilizados no projeto do controlador robusto.

Funções de Transferência	K	ST (min)
$GP1 = \frac{-2,734 \cdot 10^{-4} s^4 - 1,621 \cdot 10^{-2} s^3 - 1,045 \cdot 10^{-1} s^2 - 1,05 \cdot 10^{-2} s - 3,202 \cdot 10^{-4}}{s^5 + 6,594 s^4 + 5,665 s^3 + 4,923 \cdot 10^{-1} s^2 + 3,404 \cdot 10^{-2} s + 1,869 \cdot 10^{-3}}$	$-1,7127 \cdot 10^{-1}$	431
$GP2 = \frac{-1,658 \cdot 10^{-4} s^7 - 4,995 \cdot 10^{-3} s^6 - 7,332 \cdot 10^{-2} s^5 - 6,164 \cdot 10^{-1} s^4 - 2,915 s^3 - 6,137 s^2 - 0,462 s - 1,25 \cdot 10^{-2}}{s^7 + 15,99 s^6 + 129 s^5 + 408,4 s^4 + 298,1 s^3 + 18,3 s^2 + 1,738 s + 6,992 \cdot 10^{-2}}$	$-1,7883 \cdot 10^{-1}$	626
$GP3 = \frac{-1,011 \cdot 10^{-4} s^4 - 1,604 \cdot 10^{-2} s^3 - 6,626 \cdot 10^{-2} s^2 - 6,96 \cdot 10^{-3} s - 2,417 \cdot 10^{-4}}{s^5 + 4,608 s^4 + 3,779 s^3 + 3,36 \cdot 10^{-1} s^2 + 2,572 \cdot 10^{-2} s + 1,507 \cdot 10^{-3}}$	$-1,6039 \cdot 10^{-1}$	445
$GP4 = \frac{-1,989 \cdot 10^{-4} s^5 - 4,198 \cdot 10^{-3} s^4 - 3,774 \cdot 10^{-2} s^3 - 1,437 \cdot 10^{-1} s^2 - 1,78 \cdot 10^{-2} s - 7,547 \cdot 10^{-4}}{s^5 + 7,66 s^4 + 6,803 s^3 + 7,029 \cdot 10^{-1} s^2 + 5,499 \cdot 10^{-2} s + 4,153 \cdot 10^{-3}}$	$-1,8173 \cdot 10^{-1}$	585

Também utilizando a metodologia SIOM-MMA (Faccin e Trierweiler; 2004a,b), com os mesmos critérios propostos para o caso 1, foi projetado um único controlador robusto para os quatro modelos representativos dos diferentes pontos de operação (GP1, GP2, GP3 e GP4).

A função desempenho alcançável de segunda ordem, para este caso, com tempo de assentamento de 25 minutos é dada pela Equação 6.3:

$$DA = \frac{0,0135}{s^2 + 0,16s + 0,0135} \quad (6.3)$$

No projeto deste controlador foi utilizado o mesmo peso para todos os modelos. Os parâmetros calculados são mostrados na Tabela 6.15 .

Tabela 6.15: Parâmetros (K_C , T_I e T_D) do controlador projetado CP.

	K_C	T_I (min)	T_D (min)
CP	0,99	2,07	132,9

Devido ao subamortecimento observado nos modelos lineares (Figura 6.11) usados no projeto do controlador CP, obteve-se uma constante de tempo da ação derivativa bem maior do que a constante de tempo da ação integral, conforme pode ser visto na Tabela 6.15. Porém,

conforme evidenciado através de simulações, esta ação derivativa não amplifica o efeito do ruído.

Na Figura 6.15 estão os gráficos que demonstram o desempenho do controlador para os quatro modelos. Observa-se que não há muita diferença entre a resposta dos modelos lineares.

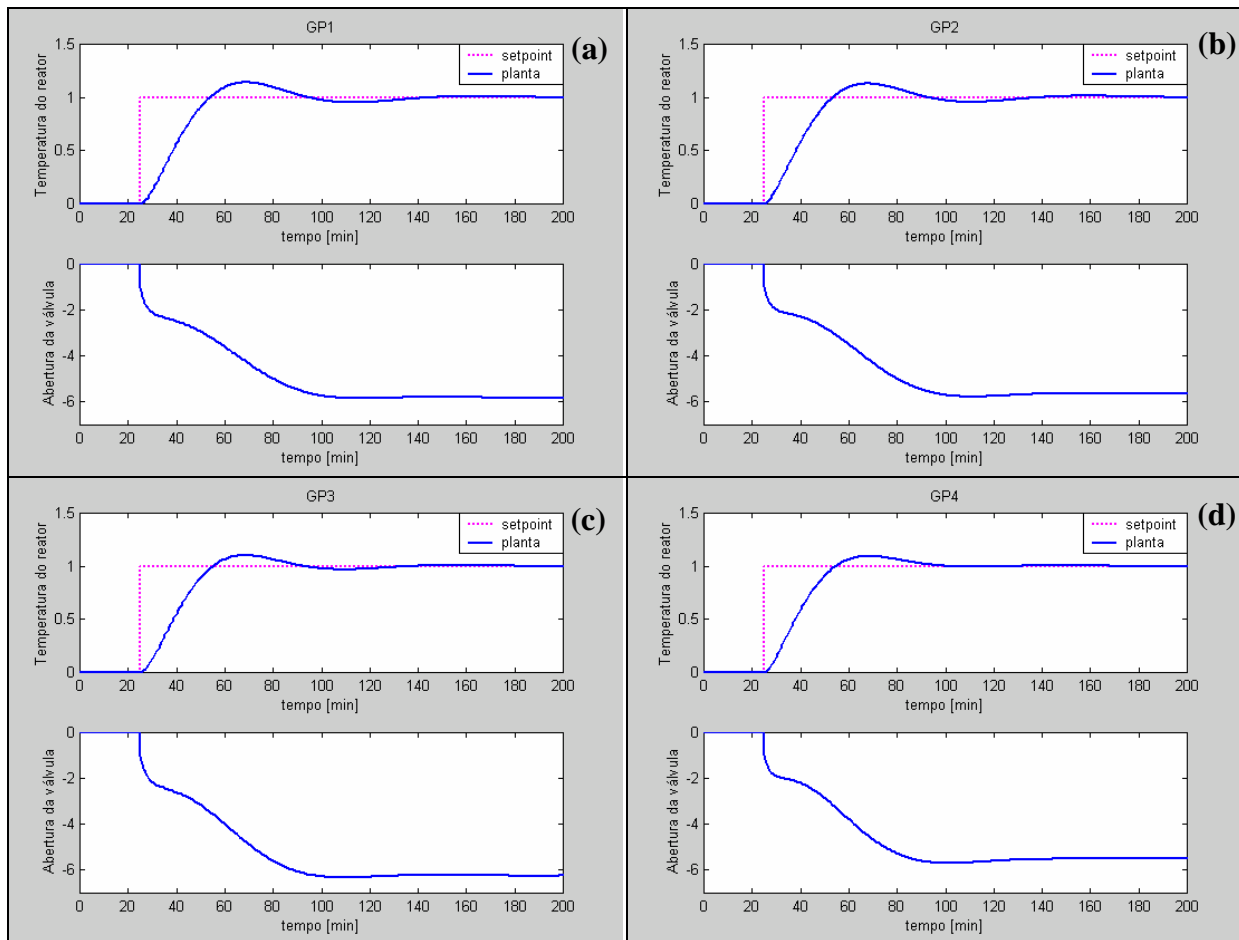


Figura 6.12: Resposta dos modelos GP1 (a) GP2 (b), GP3 (c) e GP4 (d.), frente a uma mudança de *setpoint* unitária dada em 25 minutos, para o controlador CP.

Na Tabela 6.16 são mostrados os critérios de robustez e desempenho utilizados para comparação dos controladores projetados: MS (máxima sensibilidade), GM (margem de ganho), PM (reserva de fase), IAE (integral do erro absoluto), ITAE (integral do erro absoluto ponderado no tempo), ST (tempo de assentamento - 5%) e OV (*overshoot*).

Tabela 6.16: Critérios de robustez e desempenho do controlador CP projetado para os testes com os modelos lineares.

	GP1	GP2	GP3	GP4
MS	1,27	1,26	1,25	1,28
GM	9,4	11,5	9,9	11,0
PM	71,5	70,4	71,2	68,1
IAE	19,3	18,4	17,7	16,1
ITAE	963	903	796	664
ST* (min)	61,6	59,9	57,6	58,2
OV (%)	13,9	12,9	10,3	9,4

* Já descontados os 25 minutos (tempo da mudança de *setpoint*).

Testes com o Modelo Não-Linear

Assim como para o caso 1, foram feitos testes com o controlador projetado segundo a abordagem multi-modelos (CP) no modelo não-linear, para avaliar o comportamento do controlador frente à não-linearidade do sistema, considerando o controle perfeito da fase gasosa. Partindo de um ponto estacionário intermediário, foi realizado um degrau no *setpoint* da temperatura do reator de +2°C, e verificado a resposta do sistema. Partindo do mesmo ponto inicial, também foi realizado um degrau de -2% no *setpoint*. Os gráficos destes testes são mostrados na Figura 6.13.

Pelos gráficos da Figura 6.13, observa-se que o desempenho do controlador projetado foi satisfatório. Confirma-se, assim como para o controlador projetado para o caso 1, que em zonas de abertura de válvula menores, os ganhos são maiores. Na Tabela 6.17, são mostrados alguns critérios de desempenho do controlador projetado para o degrau positivo (DG+) e para o negativo (DG-).

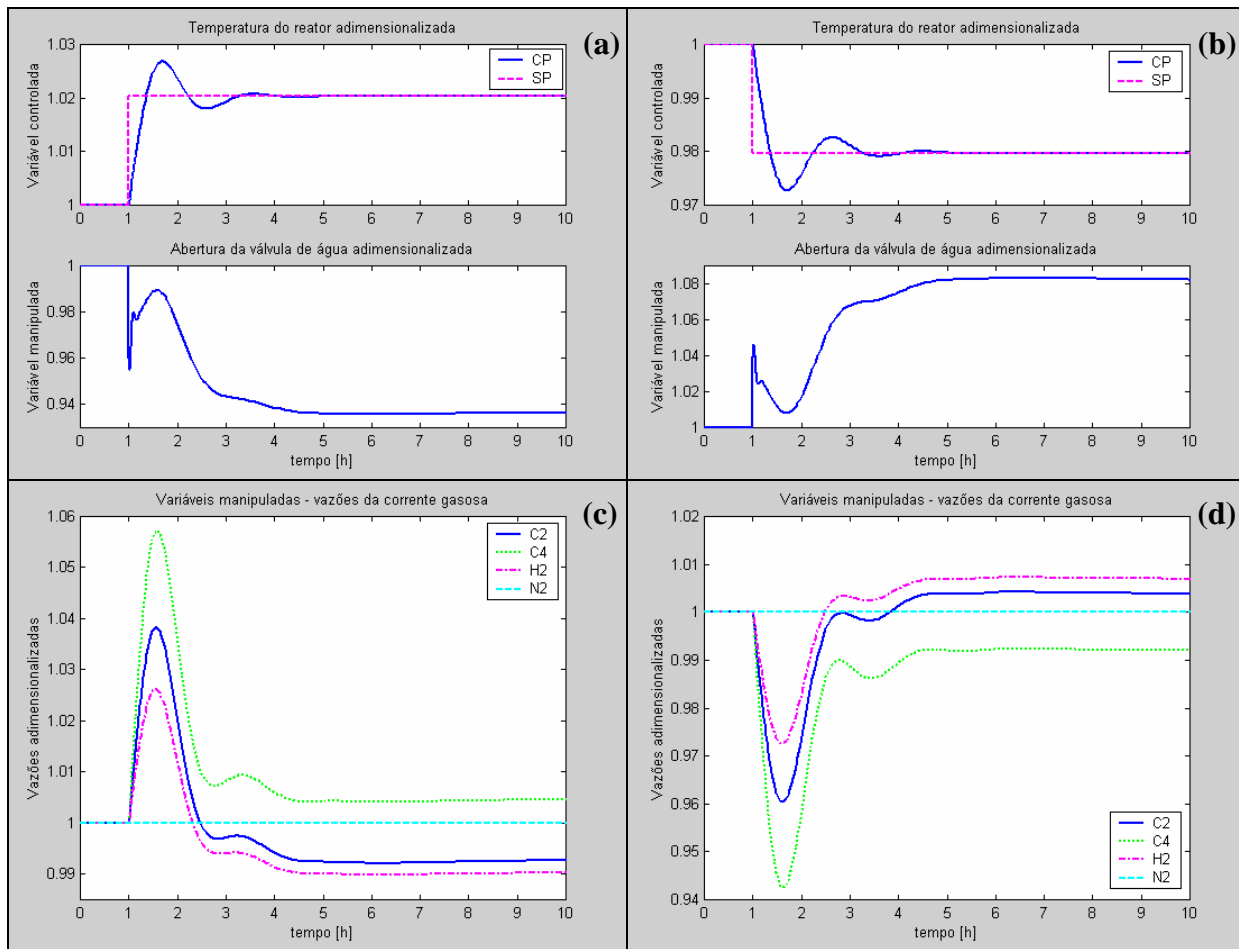


Figura 6.13: Resposta da temperatura do reator e da abertura da válvula adimensionalizadas para uma mudança no *setpoint* da temperatura do reator de +2% (a) e de -2% (b) do seu valor original, realizada em $t = 1$ h, utilizando o modelo não-linear, com as respectivas respostas das vazões da corrente gasosas adimensionalizadas (c) e (d) para manter o controle perfeito da fase gasosa.

Tabela 6.17: Critérios de desempenho do controlador CP projetado com a abordagem multi-modelos, para os testes com o modelo não-linear.

	DG+	DG-
IAE	0,9	1,0
ITAE	1,5	1,8
ST* (h)	2,8	4,0
OV (%)	0,6	0,7

*Já descontado 1 h (tempo da mudança de *setpoint*).

6.1.3 Comparação entre os controladores projetados

Os dois controladores robustos, C e CP, projetados respectivamente, para o caso 1 e para o caso 2, foram testados com os modelos lineares representantes das quatro diferentes

regiões de abertura de válvula (caso 1) e para os modelos lineares representantes das quatro diferentes regiões de temperatura do reator (caso 2).

Os gráficos que apresentam a comparação entre o controlador projetado para aberturas de válvula diferente (C) e o controlador projetado para a mesma abertura de válvula (CP) para o caso 1 podem ser observados na Figura 6.14.

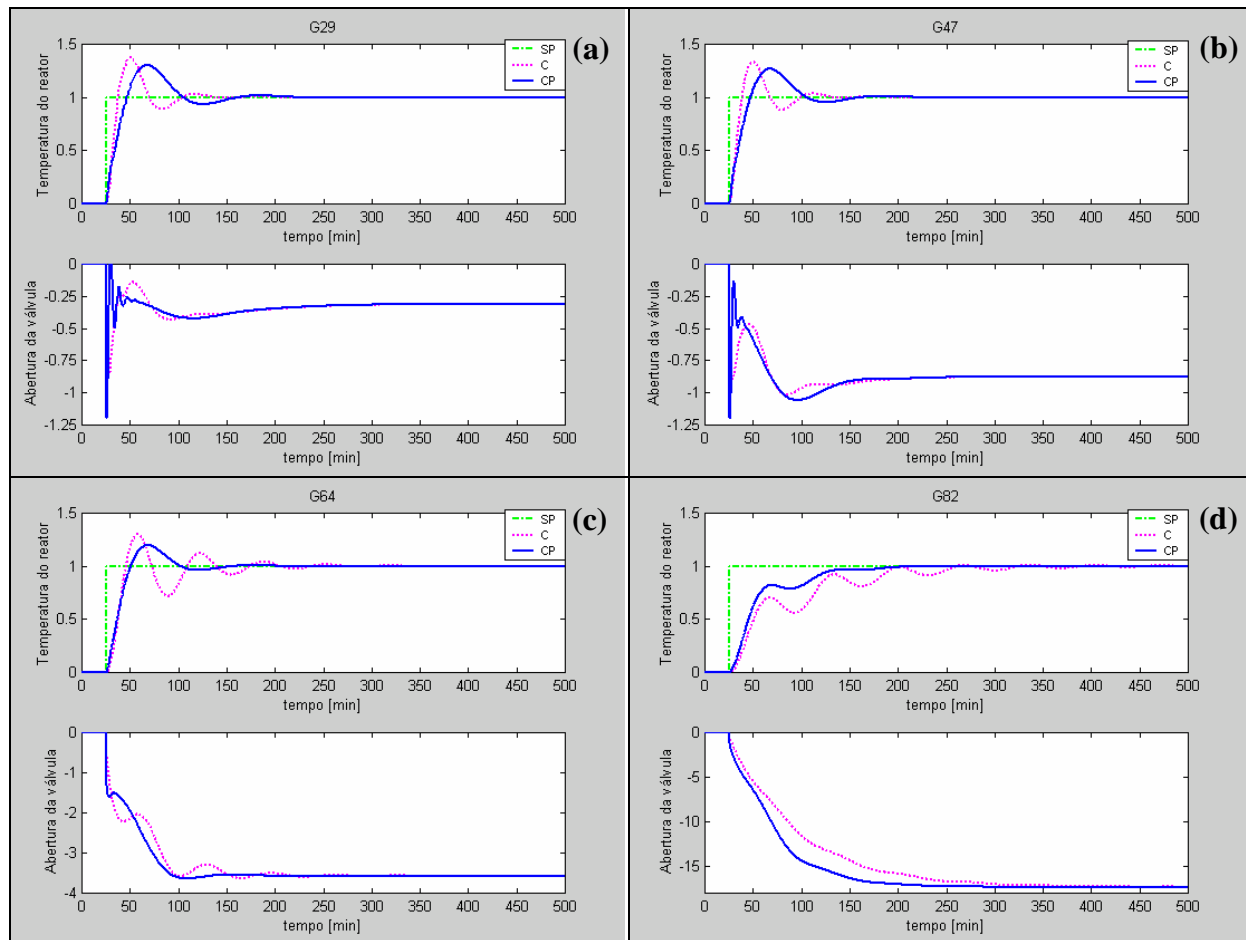


Figura 6.14: Resposta dos modelos G29 (a) G47 (b), G64 (c) e G82 (d), frente a uma mudança de *setpoint* unitária dada em 25 minutos, para os controladores CP e C.

Os testes com os controladores robustos C e CP com os modelos lineares dos casos 1, mostrados nas Figuras 6.14, demonstram que o controlador CP apresenta os melhores resultados. Embora nas regiões de 29% e 47% de abertura, as suas ações de controle (abertura de válvula), para o controlador CP, tenham sido bruscas, o que não é indicado para a implementação na planta industrial, isto não constitui um problema, pois estas não são regiões de operação típica do reator em estudo.

Entretanto, este não era o resultado esperado, uma vez que o controlador C foi projetado a partir dos modelos lineares do caso 1. Durante o projeto do controlador C, o modelo linear para a região de abertura de válvula de 29% (G29) foi o que teve maior importância por representar uma região de maior ganho da planta. Porém, nas regiões de abertura de válvula maior, onde o ganho da planta é menor, esse controlador não apresenta

resultados tão bons quanto o controlador projetado para esta região, ou seja, o caso do controlador CP.

A Figura 6.15 apresenta os gráficos com a comparação entre o controlador projetado para aberturas de válvula diferente (C) e o controlador projetado para a mesma abertura de válvula (CP) para o caso 2.

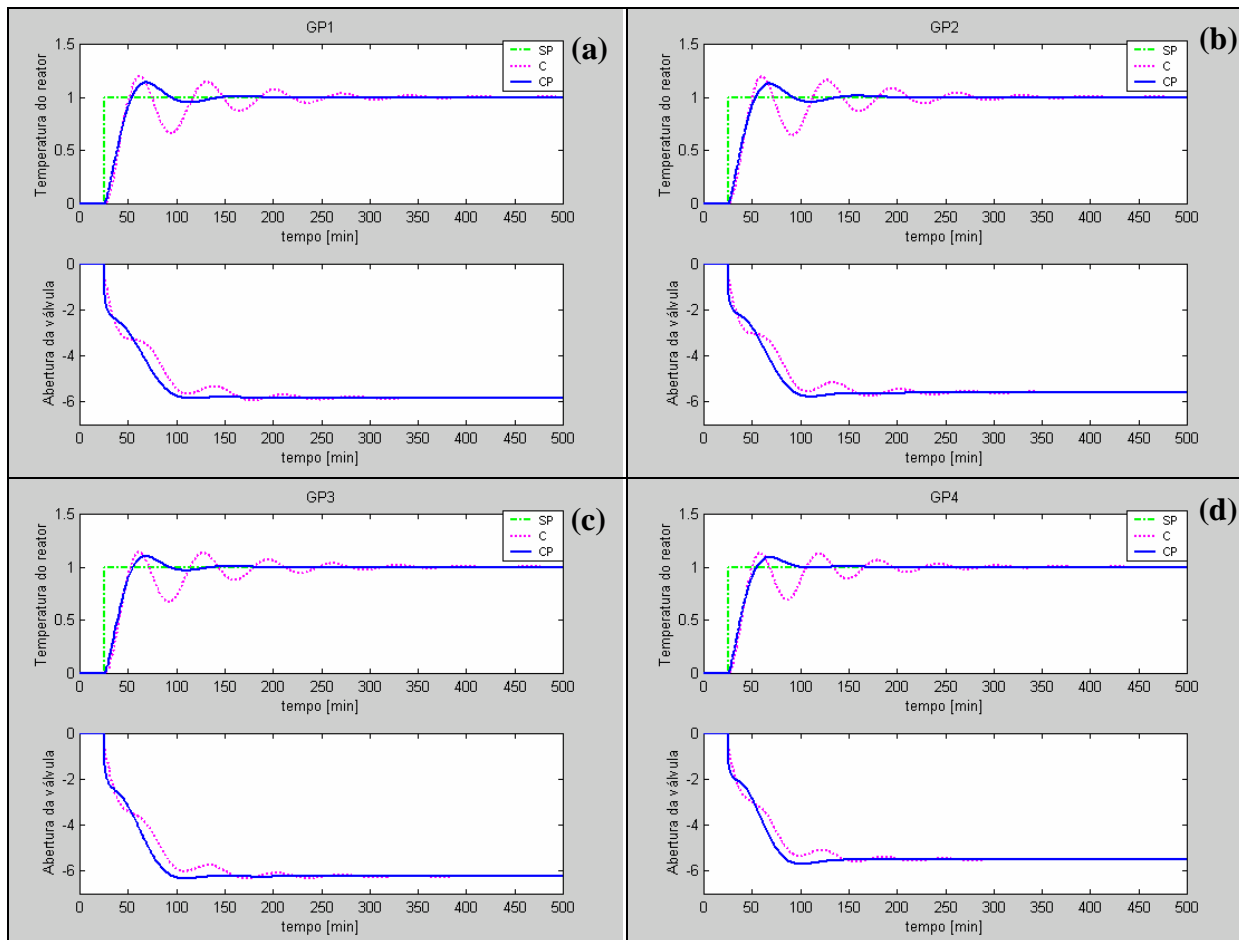


Figura 6.15: Resposta dos modelos GP1 (a) GP2 (b), GP3 (c) e GP4 (d.), frente a uma mudança de *setpoint* unitária dada em 25 minutos, para os controladores CP e C.

Na Figura 6.15 pode ser visto que, conforme esperado, o controlador CP apresentou melhores resultados que o controlador C em todas as regiões operacionais para o qual foi projetado (caso 2).

Os testes dos controladores robustos C e CP com os modelos lineares dos casos 1 e 2, respectivamente mostrados nas Figuras 6.14 e 6.15, demonstram que na região onde a abertura de válvula apresenta os valores típicos de operação da planta industrial, ou seja em torno de 70% de abertura, o controlador CP apresenta os melhores resultados.

Para confirmar o resultado obtido na comparação dos controladores robustos C e CP para os modelos lineares dos casos 1 e 2, comparou-se os testes feitos com estes controladores

no modelo não-linear, conforme visto anteriormente. Nestes testes, partiu-se de um ponto estacionário intermediário, onde foi realizado um degrau no *setpoint* da temperatura do reator de +2%, e verificado a resposta do sistema. Partindo do mesmo ponto inicial, também foi realizado um degrau de -2% no *setpoint*, conforme pode ser observado na Figura 6.17.

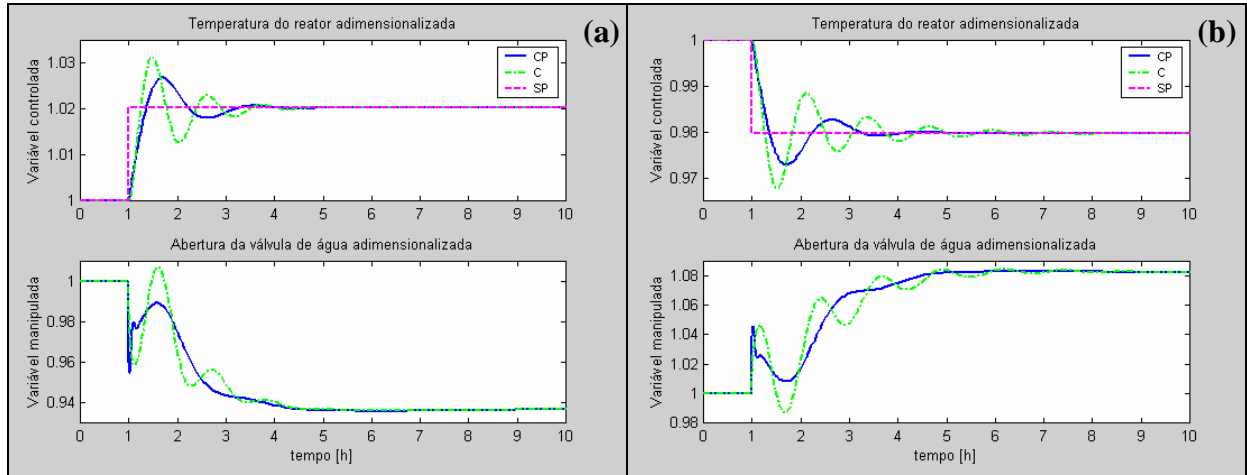


Figura 6.16: Resposta da temperatura do reator e da abertura da válvula adimensionalizadas para uma mudança no *setpoint* da temperatura do reator de +2% (a) e de -2% (b) do seu valor original, realizada em $t = 1$ h, utilizando o modelo não-linear, para os controladores C e CP.

Os resultados obtidos com os testes dos modelos não-lineares confirmam os resultados obtidos com os testes dos modelos lineares. Além disso, pode ser visto na Tabela 6.18, que na comparação dos critérios de erro (IAE e ITAE), o controlador CP apresenta valores menores.

Tabela 6.18: Comparação dos critérios de desempenho do controlador C e CP projetados com a abordagem multi-modelos, para os testes com o modelo não-linear.

	C DG+	C DG-	CP DG+	CP DG-
IAE	1,1	1,6	0,9	1,0
ITAE	2,1	3,9	1,5	1,8
ST* (h)	3,0	7,2	2,8	4,0
OV (%)	1,1	1,2	0,6	0,7

*Já descontado 1 h (tempo da mudança de *setpoint*).

O controlador robusto projetado para o caso 2, CP, foi escolhido para ser utilizado no modelo do sistema, por apresentar melhor desempenho e por ter sido projetado na região operacional desejada.

6.2 Avaliação da necessidade de um controlador multivariável

No modelo não-linear com os controladores projetados (controlador da temperatura do reator e controladores da fase gasosa), foram feitos alguns testes para avaliar a necessidade de

um controlador multivariável da temperatura do reator e a melhor estrutura de controle a ser utilizada.

Na Figura 6.17 são mostradas duas situações onde o *setpoint* da temperatura do reator é reduzido para analisar o comportamento da abertura da válvula.

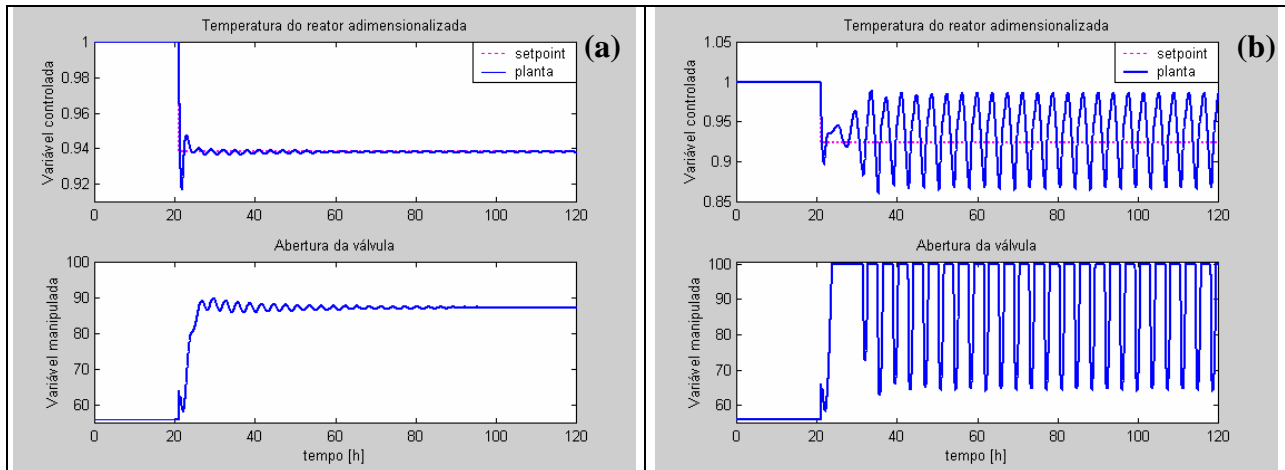


Figura 6.17: Resposta da temperatura do reator adimensionalizada e abertura de válvula para uma mudança de *setpoint* da temperatura do reator de $-6,2\%$ (a) e de $-7,6\%$ (b) do seu valor original, realizada em $t = 20$ h, utilizando o modelo não-linear.

Pela Figura 6.17(a), observa-se que a abertura da válvula de água de resfriamento não atingiu a saturação, levando a temperatura do reator ao valor de *setpoint* desejado. Entretanto, na Figura 6.17(b) observa-se que a abertura da válvula de água de resfriamento atingiu a saturação e o sistema atingiu a condição de estados estacionários instáveis onde são gerados ciclos limite estáveis.

Neste caso, obtém-se a mesma situação da planta real analisada no capítulo 2. Com a saturação da válvula, o calor da reação não pode mais ser retirado do gás de reciclo através da troca térmica com água da torre de resfriamento e, assim, a temperatura do reator aumenta, aumentando a produção e com isso reduzindo a pressão total do reator devido ao aumento na taxa de consumo de eteno. Para manter a pressão total do reator no *setpoint* desejado, uma vazão maior de eteno é injetada no reator, o que contribui ainda mais para o aumento da produção, ou seja, da geração de calor.

Na planta industrial, conforme já visto, o interrompimento na vazão de catalisador é a solução encontrada para este problema. Esta solução, porém, acarreta perdas na produção e na qualidade do produto gerado. Nessa circunstância, fica evidente que certas estratégias de controle precisam ser feitas para evitar a saturação da válvula e, assim, evitar essas perdas.

A fim de demonstrar a limitação da capacidade térmica do sistema, foi feito um teste onde a temperatura da água da torre sofreu um aumento suficiente para saturar a válvula e conduzir o sistema a uma condição de formação de ciclos limites, Figura 6.18.

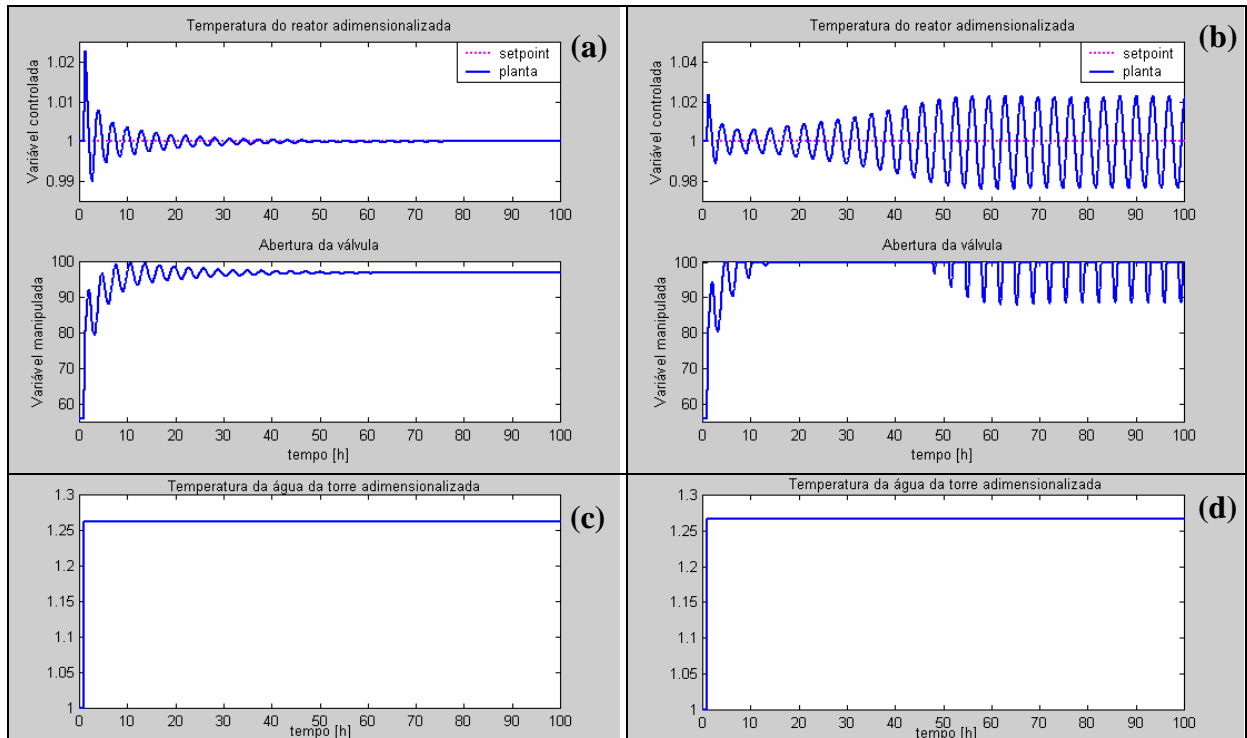


Figura 6.18: Resposta do controlador da temperatura do reator adimensionalizada (a) e (b), frente a uma mudança de +26,2% (c) e de +26,6% (d) na temperatura da água da torre de resfriamento, respectivamente, realizada em $t = 1$ h, utilizando o modelo não-linear.

Nas figuras a seguir são mostradas algumas alternativas para serem usadas nas estratégias do controlador multivariável da temperatura do reator, onde o aumento da temperatura da água da torre que conduziria o sistema a uma situação de ciclo limite é compensado, evitando a saturação da válvula. Estas alternativas são: a redução da vazão de catalisador para reduzir a produção (Figura 6.19), o aumento da vazão do inerte saturado de calor específico e massa molar altos que aumenta a troca térmica do gás de reciclo (Figura 6.20) e a redução do *setpoint* da pressão parcial de eteno (monômero) para evitar que uma quantidade maior desse gás seja injetada ao reator (Figura 6.21).

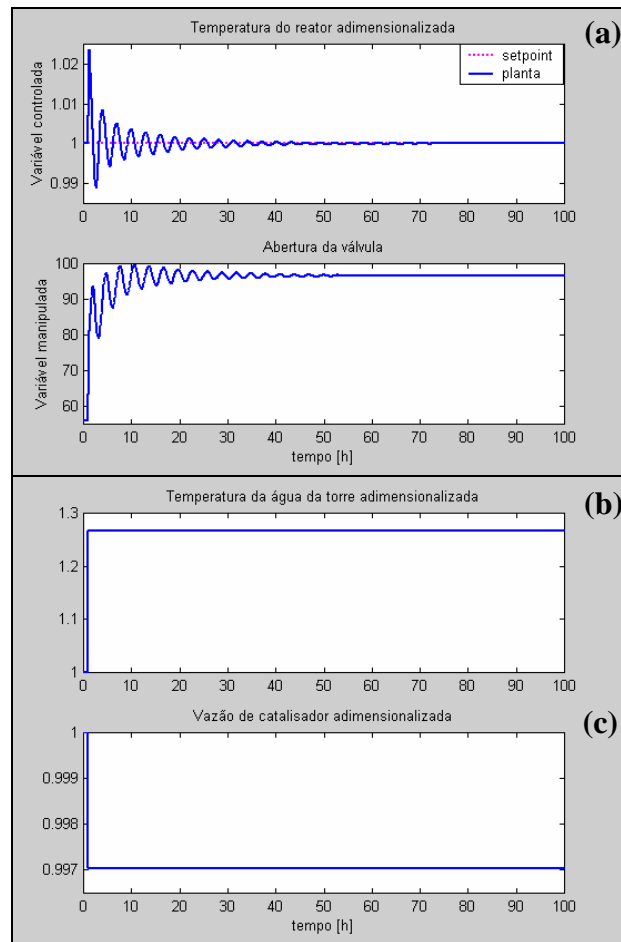


Figura 6.19: Resposta do controlador da temperatura do reator adimensionalizada (a), frente a uma mudança de +26,6% na temperatura da água da torre de resfriamento (b) e a uma mudança de -0,3% na vazão de catalisador (c), realizada em $t = 1$ h, utilizando o modelo não-linear.

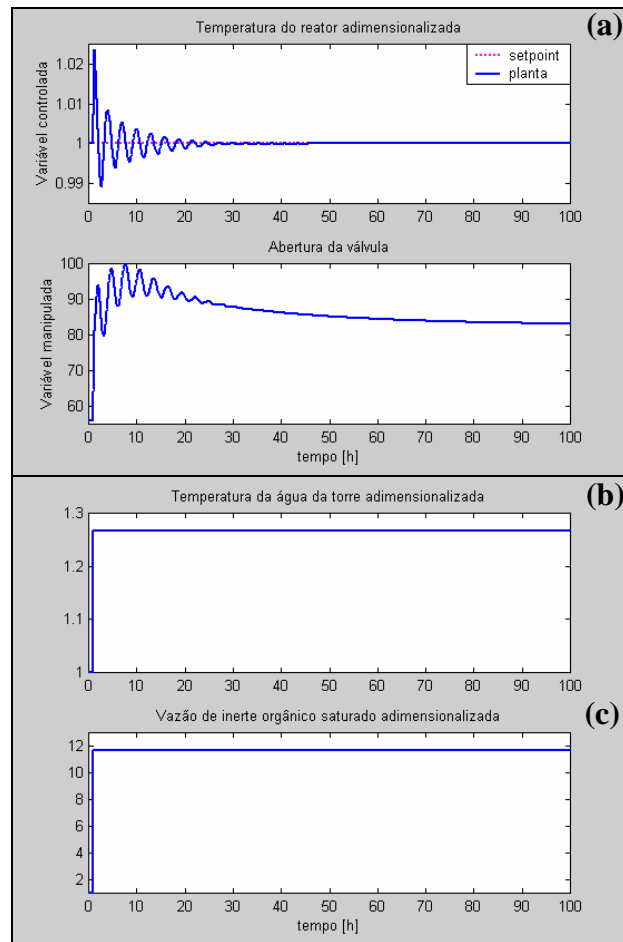


Figura 6.20: Resposta do controlador da temperatura do reator adimensionalizada (a), frente a uma mudança de +26,6% na temperatura da água da torre de resfriamento (b) e a uma mudança de +1066% na vazão do inerte orgânico saturado (c), realizada em $t = 1$ h, utilizando o modelo não-linear.

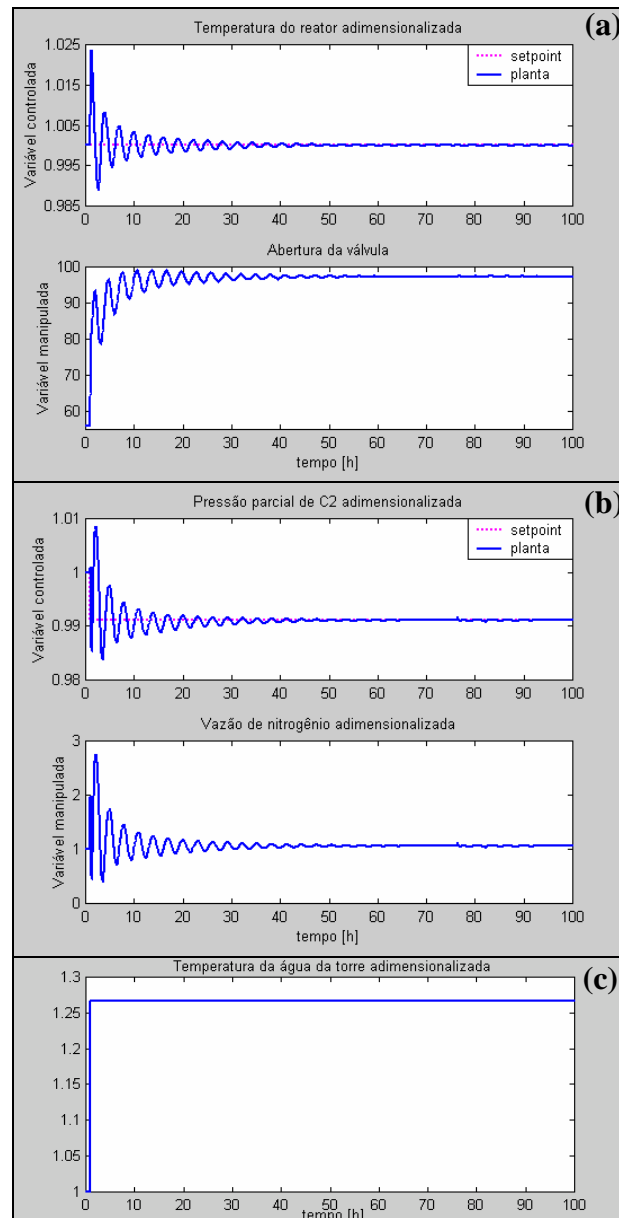


Figura 6.21: Resposta do controlador da temperatura do reator adimensionalizada (a), frente a uma mudança de +26,6% na temperatura da água da torre de resfriamento (b) e a uma mudança de -0,9% no *setpoint* da pressão parcial de eteno, cuja variável manipulada é a vazão de nitrogênio (c), realizada em $t = 1$ h, utilizando o modelo não-linear.

Pela análise das figuras 6.19 a 6.21, fica evidente o potencial de um controlador multivariável para o controle de temperatura envolvendo, além da abertura da válvula de água para resfriamento, variáveis como a vazão de catalisador, a vazão de inerte orgânico saturado e o *setpoint* da pressão parcial de eteno.

Além disso, estudos quanto à implementação do controlador da pressão parcial de eteno (monômero) mostram-se necessários, uma vez que a análise feita na Figura 6.21, comprova que o *setpoint* da pressão parcial de eteno constitui um importante grau de liberdade, podendo ser manipulado em um controlador multivariável da temperatura do reator. Lembrando que na planta industrial em estudo esta variável é mantida em malha aberta para

evitar a concorrência com o controlador da pressão total do reator, devido à forte correlação existente entre estas pressões.

6.3 Conclusão

A partir do estudo realizado das estratégias de controle possíveis de serem adotadas para a unidade, concluiu-se que a utilização de malha cascata não é adequada, pois não traria benefícios em termos de controle, visto que as dinâmicas são bastante semelhantes, e portanto a utilização de uma malha direta é mais indicada. Para o caso da rejeição de distúrbios ocorridos na água de resfriamento, poderia ser adotada uma estratégia do tipo *feedforward*.

Com relação ao controlador projetado, o desempenho para mudanças de *setpoint* foi bastante, conseguindo obter um desempenho robusto para todos os pontos de operação. Adicionalmente, conclui-se que o método SIOM-MMA é flexível, de fácil utilização e apresenta resultados satisfatórios para sistemas representados por multi-modelos, pois todos os modelos são considerados no projeto do controlador, sendo assim, adequado para o sistema estudado.

Cabe ressaltar que o método de ajuste SIOM-MMA foi empregado devido a sua capacidade única de trabalhar com modelos de ordem e estrutura diversas, características apresentadas pelos modelos que descrevem o comportamento dinâmico da planta. Além disso, a abordagem multi-modelos foi de suma importância para se atingir um desempenho robusto em todos os pontos de operação, tornando viável e simples a sua aplicação na planta industrial e evitando a necessidade de se realizar freqüentes ajustes e a constante modificação no sistema de controle dos parâmetros do controlador visando adequá-lo a região de operação.

As estratégias do controlador PID de temperatura do reator projetado apresentaram bons resultados na simulação do modelo não-linear do sistema. Concluiu-se que este controlador proporciona variações menores na temperatura do leito do reator, melhorando a qualidade do polímero gerado. Para manter o valor da temperatura do reator no *setpoint* desejado, não há necessidade de fazer bruscas variações na abertura da válvula de água para resfriamento, como ocorre atualmente na planta industrial em estudo, devido à estratégia do controlador de temperatura existente.

Com o uso de algumas variáveis, tais como a vazão de catalisador, a vazão de inerte orgânico saturado e o *setpoint* da pressão parcial de eteno, nas estratégias do controlador multivariável da temperatura do reator, é possível melhorar a operabilidade do reator e evitar a saturação na troca térmica do sistema. A melhor estratégia do controlador multivariável será definida a partir de testes que serão realizados na planta industrial real.

6.4 Bibliografia

Åström, K. J.; Hägglund, T., "PID Controllers: Theory, Design and Tuning", Research Triangle Park: Instrument Society of America, 1995.

Faccin, F. e Trierweiler, J. O., "A novel tool for multi-model PID controller design", 7th *DYCOPS Symposium*. Cambridge, 2004a.

Faccin, F. and Trierweiler, J. O., "Performance Limitations of Some Industrial PID Controllers", 14th *ESCAPE Symposium*. Lisboa, 2004b.

Faccin, F., Salau, N. P. G., Secchi, A. R., Trierweiler, J. O., Neumann, G. A. e Toledo, A. M., "Análise da estrutura de controle de temperatura de um reator de polimerização de polietileno em leito fluidizado", 15^o *CBA*, Brasil, 2004.

Capítulo 7

Conclusões e Sugestões

O presente trabalho comprovou que o controle de reatores de polimerização constitui em uma difícil tarefa devido à alta não-linearidade das reações envolvidas e da forte interações entre as variáveis do processo. Estes problemas de controle de temperatura são mais significativos em períodos de alta produção, devido a limitação da capacidade de troca térmica do sistema.

Como as unidades de polimerização estudadas são idênticas e foi observado, no capítulo 2, que o problema de temperatura em ambas as unidades ocorre somente após a saturação térmica de uma das unidades, o problema do controle de temperatura foi estudado para cada unidade individualmente. Verificou-se que, em decorrência do problema do controle de temperatura do leito e da atual estrutura de controle da planta industrial, era necessária que a injeção de catalisador nos reatores fosse interrompida para diminuir a taxa da reação de polimerização e, conseqüentemente, diminuir a geração de calor, uma vez que este não poderia mais ser removido do gás de reciclo devido à saturação do sistema de troca térmica. Esta diminuição na taxa da reação de polimerização conduzia a perdas na produção. Além disso, o problema do controle de temperatura do reator gerava uma quantidade significativa de produtos fora de especificação devido às variações de temperatura na zona de reação e, até mesmo, paradas indesejáveis da planta industrial quando a temperatura do leito atingia a temperatura de fusão do polímero gerado na reação, para evitar a aglomeração das suas partículas nas paredes do reator.

No capítulo 3, foi feita a modelagem do sistema completo de polimerização, partindo do modelo da zona de reação desenvolvido por Gambetta (2001). Neste modelo, as variáveis de entrada que eram obtidas por dados industriais, como as concentrações dos gases e a temperatura do reator, passaram a ser previstas por meio da implementação de balanços de massa e energia no reator. A partir desta implementação estabeleceu-se o modelo do reator do processo UNIPOL®. Entretanto, apenas com o modelo do reator não seria possível o estudo detalhado do comportamento dinâmico e a localização dos pontos de bifurcação. Em função disto, foi feita a adição do sistema de recirculação do gás e do sistema de troca térmica ao

modelo do reator. A interação do modelo do reator e do modelo do sistema térmico através do gás de reciclo, proporcionou que todo o processo de polimerização UNIPOL® da planta industrial em estudo fosse reproduzido, permitindo os estudos referentes ao controle de temperatura do reator, através da análise da geração e de retirada de calor nas condições operacionais do reator.

Entre os modelos de troca térmica apresentados no capítulo 3 e validados no capítulo 4, o modelo térmico com força motriz não-linear, que utiliza a média logarítmica da variação da temperatura (LMTD) e estágios de troca térmica, apresentou dados de predição compatíveis com os dados de planta e uma melhor dinâmica para ambas as linhas de produção. Este modelo não precisou de ajuste nos parâmetros para obter uma predição compatível com os dados de planta, além de necessitar de apenas um estágio de troca térmica, o que simplificou o sistema por reduzir o número de estados.

Através da análise dos resultados apresentados no capítulo 4, observou-se que o modelo completo do sistema UNIPOL®, apresentado no capítulo 3, conseguiu representar a planta por longos períodos de tempo. As comparações entre as simulações dinâmicas do modelo e os dados industriais mostraram a boa qualidade do modelo para prever o comportamento da planta e das propriedades finais do polímero gerado.

Os resultados obtidos na análise dos comportamentos dinâmicos, realizada no capítulo 5, demonstraram que ao operar com a temperatura do leito em malha aberta, o reator industrial de polimerização em fase gasosa em estudo está propenso a estados estacionários instáveis, a ciclos limite e a estados estacionários inaceitáveis de altas temperaturas. Entretanto, a observação desses fenômenos no reator industrial real não é possível, pois este precisaria operar com a temperatura do seu leito em malha aberta, o que acarretaria em uma baixa produtividade do catalisador e em significativas mudanças nas propriedades do polímero produzido, as quais dependem de que não haja grandes variações de temperatura na zona de reação. Além disso, o ciclo limite, mesmo que estável, possui picos de valor máximo em um valor muito elevado de temperatura e não seria possível operar o reator nessa faixa, uma vez que durante o aumento na temperatura para atingir este pico, ocorreria a fusão do polímero que está sendo produzido e a posterior aglomeração de suas partículas nas paredes desse reator, implicando em paradas e perda de produção. Porém, mesmo que os ciclos não possam ser observados durante a operação do reator industrial real, esses comportamentos podem ser comprovados devido às perdas no controle de temperatura originadas mesmo durante uma situação de operação estável, em que nenhum aumento de carga tenha ocorrido.

No projeto do controlador de temperatura, concluiu-se que através de estratégias adequadas de controle, um controlador do tipo PID, projetado via otimização no domínio da frequência com abordagem multi-modelos, devido à não-linearidade existente entre a temperatura do reator e a abertura da válvula de água para resfriamento, que é a variável manipulada deste controlador, é suficiente para garantir um controle mais estável desta temperatura.

A estratégia de controle de temperatura do reator proposta apresentou bons resultados na simulação do modelo não-linear do sistema, observada no capítulo 4. Concluiu-se que este controlador proporciona variações menores na temperatura do leito do reator, melhorando a qualidade do polímero gerado. Para manter o valor da temperatura do reator no *setpoint* desejado, não há necessidade de fazer bruscas variações na abertura da válvula de água para resfriamento, como ocorre atualmente na planta industrial em estudo.

Entretanto, concluiu-se que o controle de temperatura não depende apenas da retirada do calor de polimerização do leito através do resfriamento do gás do reciclo, é preciso que a geração deste calor também seja controlada. Isto ocorre porque a torre de resfriamento possui limitação térmica e porque existe uma forte interação entre a temperatura do reator e variáveis tais como a pressão total do reator, a pressão parcial de eteno (monômero) e a produção, que não permitem que o controle de temperatura do reator via manipulação da retirada de calor do gás de reciclo, por melhor que o controlador esteja projetado, seja suficiente para manter a temperatura no valor desejado. Este fato também pode ser comprovado na análise dos comportamentos dinâmicos não-lineares do capítulo 5 e na análise dos dados da planta industrial do capítulo 2, onde se observa a forte influência das variáveis citadas, principalmente quando há limitação térmica do sistema. Estas variáveis proporcionam o aumento das regiões operacionais de estados estacionários instáveis, conduzindo o reator a comportamentos dinâmicos não-lineares, tais como pontos de bifurcação Hopf e ciclos limite estáveis, observados no capítulo 5.

A fim de prever a influência destas variáveis, seria interessante o desenvolvimento de um controlador multivariável para este sistema com o uso de algumas variáveis, tais como a vazão de catalisador, a vazão de inerte orgânico saturado e o *setpoint* da pressão parcial de eteno, nas estratégias de controle. Neste caso, quando a abertura da válvula de água para resfriamento tendesse à saturação e não fosse mais possível a retirada de calor do gás de reciclo para reduzir a temperatura do reator, pode-se: diminuir a vazão de catalisador para reduzir a produção; ou aumentar a vazão de inerte orgânico saturado, de massa molar e calor específico isobárico altos, para melhorar a troca térmica do gás de reciclo; ou reduzir o *setpoint* da pressão parcial de eteno (monômero), através da manipulação da vazão de nitrogênio (gás inerte à reação), para evitar que uma quantidade maior de eteno fosse injetada ao reator para compensar a queda na pressão, caso o nitrogênio não fosse injetado. Injetando uma quantidade maior de eteno ao reator, ocorre o aumento da produção e, conseqüentemente, da geração do calor de reação, o que leva o sistema a uma condição de estados estacionários indesejáveis de altas temperatura do reator, com o comportamentos dinâmicos não-lineares, conforme observado no capítulo 5.

Com isso, o objetivo deste trabalho de propor melhorias para o desempenho do controlador PID de temperatura do reator industrial, a fim de melhorar a operabilidade processo e, conseqüentemente, proporcionar boa qualidade do produto final e possível otimização do processo, elevando seus resultados econômicos, foi cumprido. Para comprovar os resultados obtidos via simulação, este controlador será implementado e testado na planta industrial.

Para se ter uma noção melhor da limitação térmica da torre, seria interessante realizar um levantamento da carga térmica requerida pelos demais equipamentos que utilizam a água resfriada provinda desta torre. Desta forma, seria possível identificar a máxima carga térmica desta torre que pode ser requerida pelos trocadores de calor do processo UNIPOL®, nas diversas condições operacionais do reator industrial. Conhecendo os demais equipamentos que utilizam a torre de resfriamento, é possível fazer a sua modelagem e, com isso, fazer a interação entre as duas unidades similares de polimerização do processo UNIPOL®, que foram modeladas individualmente neste trabalho.

O modelo das duas unidades de polimerização com a interação feita via torre de resfriamento possibilitaria a análise da quantidade de calor que pode ser retirado do gás de reciclo nos trocadores de calor através da troca térmica com a água resfriada, tendo em vista a operação em carga alta pelos dois reatores, inclusive com variações na carga das duas unidades e com o uso de catalisadores diferentes nestas unidades, já que o modelo pode ser estendido para as operações com outros tipos de catalisadores a base de cromo e para catalisadores Ziegler-Natta, sendo para isso necessário apenas a estimativa de novos parâmetros cinéticos.

Os parâmetros do modelo cinético do reator utilizado neste trabalho foram obtidos pela área de modelagem e simulação da empresa onde se localiza o reator industrial em estudo e validados por Gambetta (2001). Para utilizar o modelo completo desenvolvido por Gambetta (2001) e validado na planta piloto do processo UNIPOL®, seria preciso fazer a estimativa de alguns parâmetros cinéticos não considerados na planta piloto para o caso industrial. Isto, entretanto, não fazia parte do projeto do controle de temperatura, onde optou-se pelo uso de um modelo pronto e validado. Seria interessante a retomada do trabalho desenvolvido por Gambetta (2001) a fim de obter um modelo cinético que utiliza apenas um leito fluidizado e apresenta boa qualidade na predição da produção e das propriedades de índice de fluidez e de densidade do polímero produzido neste processo.

Apêndice A - Modelo Cinético

A.1 Equações cinéticas

A seguir são listadas todas as equações cinéticas incluídas na modelagem do reator, cada uma com sua respectiva taxa de reação (R), onde o primeiro índice subscrito representa o tipo de reação ou as espécies envolvidas na reação (no caso da iniciação e propagação) e o segundo sempre representará as espécies envolvidas na reação. O primeiro índice sobrescrito se refere ao tipo de sítio (k) e o segundo quando existir se refere ao vetor que indica o número de monômeros de cada tipo incorporados a uma molécula de polímero (\bar{n}). A mesma notação é utilizada nas constantes cinéticas (k) e para a ordem de reação (O).

O primeiro índice subscrito pode se referir a ativação de sítios (a), iniciação de cadeia com monômero tipo i (P_{oi}), propagação de cadeia de polímero terminado em monômero i com monômero j (P_{ij}), transferência de cadeia (c), desativação de sítios (d), transformação de sítios (t), reativação de sítios (r) e reações com alquil-alumínio (e).

Os componentes gasosos que aparecem nas taxas de reação são aqueles presentes no reator os monômeros (M), hidrogênio (H), nitrogênio (N) e oxigênio (O). Os demais se referem a componentes existentes na fase sólida, sítios potenciais (C_p), sítios ativos de tipo k (P_o^k), sítios mortos (C_d), sub-produto (B), polímero vivo de comprimento de cadeia \bar{n} com sítios ativos do tipo k e terminado em monômero tipo i ($P_{\bar{n},i}^k$) e polímero morto de comprimento de cadeia \bar{n} com sítios ativos do tipo k ($D_{\bar{n}}^k$), alquil-alumínio (A).

Ativação de sítios

Apesar dos sítios entrarem na forma ativada, existe um tempo de indução no catalisador de cromo, que pode ser representado pelas reações de ativação de sítios. As reações de ativação de sítios incluídas no modelo são listadas na Tabela A.1.

Tabela A.1: Reações de ativação de sítios.

Por Hidrogênio	$C_p + H_2 \rightarrow P_0^k$	$R_{aH}^k = k_{aH}^k \cdot C_p \cdot [H]^{O_{aH}^k}$
Por Alquil-alumínio	$C_p + A \rightarrow P_0^k + B$	$R_{aA}^k = k_{aA}^k \cdot C_p \cdot [A]^{O_{aA}^k}$
Por Monômero i	$C_p + M_i \rightarrow P_0^k + M_i$	$R_{aMi}^k = k_{aMi}^k \cdot C_p \cdot [M_i]^{O_{aMi}^k}$
Espontânea	$C_p \rightarrow P_0^k$	$R_{aSp}^k = k_{aSp}^k \cdot C_p$

onde o segundo índice subscrito se refere a hidrogênio (H), alquil-alumínio (A), monômero i (M_i) e espontânea (S_p); C_p é a concentração de sítios potenciais.

Iniciação de Cadeia

As reações de iniciação de cadeia (Tabela A.2) representam a primeira ligação entre um sítio ativo e um monômero, a partir do qual o polímero continua a se desenvolver. Os sítios ativos que participam dessa reação são gerados pelas reações de ativações e transferência de cadeia.

Tabela A.2: Reações de iniciação de cadeia.

Por Monômero i	$P_0^k + M_i \rightarrow P_{\delta_i,i}^k$	$R_{P0i}^k = k_{P0i}^k \cdot P_0^k \cdot [M_i]$
------------------	--	---

onde o índice subscrito, P_{0i} , se refere a sítio ativo com monômero i .

Propagação de Cadeia

As reações de propagação de cadeia são aquelas responsáveis pelo crescimento das cadeias de polímero, segundo as reações descritas na Tabela A.3.

Tabela A.3: Reação de propagação de cadeia.

Por Monômero j	$P_{\bar{n},i}^k + M_j \rightarrow P_{\bar{n}+\delta_j,i}^k$	$R_{Pji}^{k,\bar{n}} = k_{Pji}^k \cdot P_{\bar{n},i}^k \cdot [M_j]^{O_{Pji}^k}$
------------------	--	---

onde o segundo índice subscrito, P_{ji} , se refere a polímero de grupo terminal i com monômero j .

Transferência de Cadeia

As reações de transferência de cadeia (Tabela A.4) são responsáveis pela terminação das cadeias em crescimento, liberando o sítio ativo para iniciar uma nova cadeia.

Tabela A.4: Reações de transferência de cadeia.

Para Hidrogênio	$P_{\bar{n},i}^k + H_2 \rightarrow P_0^k + D_{\bar{n}}^k$	$R_{cHi}^{k,\bar{n}} = k_{cHi}^k \cdot P_{\bar{n},i}^k \cdot [H]^{O_{cHi}^k}$
Para Oxigênio	$P_{\bar{n},i}^k + O_2 \rightarrow P_0^k + D_{\bar{n}}^k$	$R_{cOi}^{k,\bar{n}} = k_{cOi}^k \cdot P_{\bar{n},i}^k \cdot [O]^{O_{cOi}^k}$

Espontânea	$P_{\bar{n},i}^k \rightarrow P_0^k + D_{\bar{n}}^k$	$R_{cSpi}^{k,\bar{n}} = k_{cSpi}^k \cdot P_{\bar{n},i}^k$
Para Monômero j	$P_{\bar{n},i}^k + M_j \rightarrow D_{\bar{n}}^k + P_{\bar{\delta}_j,i}^k$	$R_{cMji}^{k,\bar{n}} = k_{cMji}^k \cdot P_{\bar{n},i}^k \cdot [M_j]^{O_{cMji}^k}$

onde o segundo índice subscrito se refere a polímero de grupo terminal i com hidrogênio (H_i), com oxigênio (O_i), espontânea (S_{pi}) ou com monômero j (M_{ji}).

Desativação de sítios

As reações de desativação de sítios (Tabela A.5) faz com que os sítios ativos e cadeias de polímero em crescimento convertam-se, respectivamente, em sítios mortos e cadeias de polímero morto. Considera-se que as velocidade das reações de desativação independem da existência ou não de cadeia de polímero no sítio, assim sendo, os parâmetros cinéticos para as reações envolvendo sítios ativos e polímero vivo são os mesmos.

Tabela A.5: Reações de desativação de sítios.

Por Hidrogênio	$P_{\bar{n},i}^k + H_2 \rightarrow C_d + D_{\bar{n}}^k$	$R_{dHi}^{k,\bar{n}} = k_{dHi}^k \cdot P_{\bar{n},i}^k \cdot [H]^{O_{dHi}^k}$
	$P_0^k + H_2 \rightarrow C_d$	$R_{dH0}^k = k_{dH0}^k \cdot P_0^k \cdot [H]^{O_{dH0}^k}$
Por Alquil-alumínio	$P_{\bar{n},i}^k + A \rightarrow C_d + D_{\bar{n}}^k$	$R_{dAi}^{k,\bar{n}} = k_{dAi}^k \cdot P_{\bar{n},i}^k \cdot [A]^{O_{dAi}^k}$
	$P_0^k + A \rightarrow C_d$	$R_{dA0}^k = k_{dA0}^k \cdot P_0^k \cdot [A]^{O_{dA0}^k}$
Por Oxigênio	$P_{\bar{n},i}^k + O \rightarrow C_d + D_{\bar{n}}^k$	$R_{dOi}^{k,\bar{n}} = k_{dOi}^k \cdot P_{\bar{n},i}^k \cdot [O]^{O_{dOi}^k}$
	$P_0^k + O \rightarrow C_d$	$R_{dO0}^k = k_{dO0}^k \cdot P_0^k \cdot [O]^{O_{dO0}^k}$
Espontânea	$P_{\bar{n},i}^k \rightarrow C_d + D_{\bar{n}}^k$	$R_{dSpi}^{k,\bar{n}} = k_{dSp}^k \cdot P_{\bar{n},i}^k$
	$P_0^k \rightarrow C_d$	$R_{dSp0}^k = k_{dSp}^k \cdot P_0^k$

onde o segundo índice subscrito se refere a polímero vivo de grupo terminal i ou sítio ativo com hidrogênio (H_i ou H_0), com alquil-alumínio (A_i ou A_0), com oxigênio (O_i ou O_0) ou espontânea (S_{pi} ou S_{p0}). Como os parâmetros cinéticos são iguais para os sítios ativos e o polímero vivo, não são escritos os índices i e 0 .

Transformação de Sítios

As reações de transformação de sítios (Tabela A.6) foram incluídas no modelo com o objetivo de capturar efeitos de tempo de residência nas propriedades do produto, utilizando um segundo tipo de sítio.

Tabela A.6: Reações de transformação de sítios.

Espontânea	$P_{\bar{n},i}^k \rightarrow P_0^l + D_{\bar{n}}^k$	$R_{tSpi}^{kl,\bar{n}} = k_{tSp}^{kl} \cdot P_{\bar{n},i}^k$
	$P_0^k \rightarrow P_0^l$	$R_{tSp0}^{kl} = k_{tSp}^{kl} \cdot P_0^k$

onde o primeiro termo sobrescrito kl representa o tipo de sítio consumido (k) e o sítio gerado (l) pela reação. Os termos subscritos S_{pi} e S_{p0} representam, respectivamente, a reação espontânea envolvendo o polímero vivo terminado em grupo i e os sítios ativos.

Reações com Alquil-Alumínio

O alquil-alumínio tem como função a remoção de impurezas que afetam a reação, o oxigênio também pode estar presente como impureza na alimentação das matérias-primas, além de poder ser utilizado para o controle de índice de fluidez. As reações de com alquil-alumínio incluídas no modelo são mostradas na Tabela A.7.

Tabela A.7: Reações com alquil-alumínio.

Com Oxigênio	$A + O_2 \rightarrow B$	$R_{eO} = k_{eO} [A][O]^{O_{eO}}$
--------------	-------------------------	-----------------------------------

onde o segundo índice subscrito se refere a alquil-alumínio (A) e oxigênio (O).

A.2 Taxas de reação por componente

A partir das equações cinéticas descritas acima, é possível escrever as taxas de reação para cada um dos componentes, obtendo equações de balanço de massa mais simples e fáceis de entender.

Hidrogênio

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

Alquil-alumínio

$$R_A = - \sum_{k=1}^{ns} \left(R_{aA}^k + R_{dA0}^k + \sum_{i=1}^{nm} \sum_{\bar{n}=\bar{\delta}_i}^{\bar{\infty}} R_{dAi}^{k,\bar{n}} \right) - R_{eA} - R_{eO} \quad (A.2)$$

Monômero

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

$$R_{M_i} = - \sum_{k=1}^{ns} \left(R_{p0i}^k + \sum_{j=1}^{nm} \sum_{\bar{n}=\bar{\delta}_j}^{\bar{\infty}} (R_{pij}^{k,\bar{n}} + R_{cMij}^{k,\bar{n}}) \right) \quad (A.3)$$

Sítios potenciais

$$R_{Cp} = - \sum_{k=1}^{ns} \left(R_{aH}^k + R_{aA}^k + R_{aSp}^k + \sum_{i=1}^m R_{aMi}^k \right) \quad (A.4)$$

Sítios ativos

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

$$R_{P_0^k} = \left[R_{aH}^k + R_{aA}^k + R_{aSp}^k + R_{rH}^k - R_{dH0}^k - R_{dA0}^k - R_{dO0}^k - R_{dX0}^k - R_{dSp0}^k + \right. \\ \left. + \sum_{i=1}^{nm} \left(R_{aMi}^k - R_{P0i}^k + \sum_{\bar{n}=\bar{\delta}_i}^{\infty} \left(R_{cHi}^{k,\bar{n}} + R_{cOi}^{k,\bar{n}} + R_{cSpi}^{k,\bar{n}} + \sum_{\substack{l=1 \\ l \neq k}}^{ns} R_{tSpi}^{k,\bar{n}} \right) \right) + \sum_{\substack{l=1 \\ l \neq k}}^{ns} \left(R_{tSp0}^{lk} - R_{tSp0}^{kl} \right) \right] \quad (\text{A.5})$$

Sítios mortos

$$R_{C_d} = \sum_{k=1}^{ns} \left[R_{dH0}^k + R_{dA0}^k + R_{dO0}^k + R_{dX0}^k + R_{dSp0}^k - R_{rH}^k + \sum_{i=1}^{nm} \sum_{\bar{n}=\bar{\delta}_i}^{\infty} \left(R_{dHi}^{k,\bar{n}} + R_{dAi}^{k,\bar{n}} + R_{dOi}^{k,\bar{n}} + R_{dXi}^{k,\bar{n}} + R_{dSpi}^{k,\bar{n}} \right) \right] \quad (\text{A.6})$$

Oxigênio

$$R_{O_2} = - \sum_{k=1}^{ns} \left(R_{dO0}^k + \sum_{i=1}^{nm} \sum_{\bar{n}=\bar{\delta}_i}^{\infty} \left(R_{cOi}^{k,\bar{n}} + R_{dOi}^{k,\bar{n}} \right) \right) - R_{eO} \quad (\text{A.7})$$

Sub-produto

$$R_B = \sum_{k=1}^{ns} R_{aA}^k + R_{eA} + R_{eO} \quad (\text{A.8})$$

Polímero vivo

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

$$R_{P_{\bar{n},i}^k} = \left(R_{P0i}^k + \sum_{j=1}^{nm} \sum_{\bar{m}=\bar{\delta}_j}^{\infty} R_{cMij}^{k,\bar{m}} \right) \delta(\bar{n} - \bar{\delta}_i) + \sum_{j=1}^{nm} \left(R_{Pij}^{k,\bar{n}-\bar{\delta}_i} - R_{Pji}^{k,\bar{n}} \right) - \alpha_i^k \cdot P_{\bar{n},i}^k \quad (\text{A.9})$$

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

A variável \bar{n} é um vetor de tamanho igual ao número de monômeros utilizados, e cada uma de suas posições indica a quantidade de moléculas de monômero, daquele determinado tipo, incorporadas no polímero. Um caso especial é $\bar{\delta}_i$ que representa as cadeias de polímero em crescimento que apresentam apenas uma molécula do monômero i .

Na Equação A.9 o primeiro termo representa as reações de formação dos polímeros com comprimento de cadeia $\bar{\delta}_i$, o segundo termo é o que leva em conta as reações de propagação e o terceiro termo é que leva em conta as reações de transferência, desativação e

transformação de sítios, que por comodidade foram agrupadas como $\alpha_i^k \cdot P_{\bar{n},i}^k$. O termo α_i^k é dado pela Equação A.10

$$\alpha_i^k = \left[\begin{array}{l} k_{cHi}^k \cdot [H]^{O_{cHi}^k} + k_{cSpi}^k + \sum_{j=1}^{nm} k_{cMji}^k \cdot [M_j]^{O_{cMji}^k} + k_{cOi}^k \cdot [O]^{O_{cOi}^k} + \sum_{\substack{l=1 \\ l \neq k}}^{ns} k_{tSp}^{kl} + \\ + k_{dH}^k \cdot [H]^{O_{dH}^k} + k_{dA}^k \cdot [A]^{O_{dA}^k} + k_{dSp}^k + k_{dOi}^k \cdot [O]^{O_{dO}^k} \end{array} \right] \quad (\text{A.10})$$

Polímero morto

A taxa de reação para o polímero morto, com comprimento de cadeia \bar{n} e sítio do tipo k , é dada pela Equação A.11.

$$R_{D_{\bar{n}}^k} = \sum_{i=1}^{nm} \alpha_i^k \cdot P_{\bar{n},i}^k \quad (\text{A.11})$$

A.3 Distribuição de momentos

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

Os momentos do polímero são definidos da seguinte forma (Zacca, 1995):

$$\mu_{\bar{f},i}^k = \sum_{\bar{n}=\delta_i}^{\infty} \bar{n}^{\bar{f}} \cdot P_{\bar{n},i}^k \quad (\text{A.12})$$

$$\nu_{\bar{f}}^k = \sum_{\bar{n}=\delta_i}^{\infty} \bar{n}^{\bar{f}} \cdot D_{\bar{n}}^k \quad (\text{A.13})$$

$$\lambda_{\bar{f}}^k = \sum_{i=1}^{nm} \mu_{\bar{f},i}^k + \nu_{\bar{f}}^k \quad (\text{A.14})$$

onde os μ , ν e λ representam, respectivamente, os momentos das cadeias do polímero vivo, morto e *bulk* (soma do vivo e do morto), \bar{f} é um vetor que representa a ordem do momento.

Sendo que o termo $\bar{n}^{\bar{f}}$ é uma notação para indicar a seguinte operação:

$$\bar{n}^{\bar{f}} = n_1^{f_1} \cdot n_2^{f_2} \cdot \dots \cdot n_{nm}^{f_{nm}} \quad (\text{A.15})$$

Momentos de ordem zero

Os momentos de ordem zero do polímero representam a concentração de polímero terminado em um determinado tipo de monômero e originado em um determinado sítio, sendo definido para o polímero vivo, morto e *bulk*, em base molar, resultando nas seguintes equações:

$$\mu_{\bar{n},i}^k = \sum_{\bar{n}=\delta_i}^{\infty} P_{\bar{n},i}^k \quad (\text{A.16})$$

$$\nu_0^k = \sum_{\bar{n}=\delta_i}^{\infty} D_{\bar{n}}^k \quad (\text{A.17})$$

$$\lambda_0^k = \sum_{i=1}^{nm} \mu_{\bar{n},i}^k + \nu_0^k \quad (\text{A.18})$$

As equações para as taxas de reação para os momentos de ordem zero do polímero vivo (sítio tipo k e grupo terminal i), morto (sítio k) e *bulk* (sítio k) são (Gambetta, 2001):

$$R_{\mu_{\bar{n},i}^k} = R_{P0i}^k + \sum_{j=1}^{nm} k_{cMij}^k \cdot \mu_{\bar{n},j}^k \cdot [M_i]^{O_{Pij}^k} + \sum_{j=1}^{nm} \left(k_{Pij}^k \cdot \mu_{\bar{n},j}^k \cdot [M_i]^{O_{Pij}^k} - k_{Pji}^k \cdot \mu_{\bar{n},i}^k \cdot [M_j]^{O_{Pji}^k} \right) - \alpha_i^k \cdot \mu_{\bar{n},i}^k \quad (\text{A.19})$$

$$R_{\nu_0^k} = \sum_{i=1}^{nm} \alpha_i^k \cdot \mu_{\bar{n},i}^k \quad (\text{A.20})$$

$$R_{\lambda_{\bar{n},i}^k} = R_{P0i}^k + \sum_{j=1}^{nm} k_{cMij}^k \cdot \mu_{\bar{n},j}^k \cdot [M_i]^{O_{Pij}^k} \quad (\text{A.21})$$

Momentos de ordem um

Os momentos de ordem um do polímero representam o número de unidades de um tipo de monômero que está presente na cadeia do polímero, podendo esta ser terminada por um determinado tipo de monômero e ser de um determinado tipo de sítio ativo.

Os momentos de ordem um com relação a um determinado monômero, em base molar, para os polímeros vivo, morto e *bulk* são dados, respectivamente, por:

$$\mu_{\bar{n},i}^k = \sum_{\bar{n}=\delta_i}^{\infty} \bar{n}^{\delta_i} \cdot P_{\bar{n},i}^k \quad (\text{A.22})$$

$$\nu_{\bar{n},i}^k = \sum_{\bar{n}=\delta_i}^{\infty} \bar{n}^{\delta_i} \cdot D_{\bar{n}}^k \quad (\text{A.23})$$

$$\lambda_{\bar{\delta}_l}^k = \sum_{i=1}^{nm} \mu_{\bar{\delta}_l, i}^k + \nu_{\bar{\delta}_l}^k \quad (\text{A.24})$$

onde $\bar{\delta}_l$ é um vetor de comprimento igual ao número de monômeros, composto por zeros e um único valor unitário, cuja posição indicará o monômero ao qual o momento de ordem um em questão está relacionado.

As equações para as taxas de reação para os momentos de ordem um do polímero vivo, morto e *bulk*, em relação ao monômero tipo l com sítio tipo k são (Gambetta, 2001):

$$R_{\mu_{\bar{\delta}_l}^k} = \sum_{i=1}^{nm} \left[\begin{aligned} & \delta(i-l) \left(R_{P0i}^k + \sum_{j=1}^{nm} k_{cMij}^k \cdot \mu_{\bar{\delta}_l, j}^k \cdot [M_i]^{O_{Pij}^k} \right) + \\ & + \sum_{j=1}^{nm} \left(k_{Pij}^k \cdot \left(\mu_{\bar{\delta}_l, j}^k + \delta(i-l) \mu_{\bar{\delta}_l, j}^k \right) [M_i]^{O_{Pij}^k} - k_{Pji}^k \cdot \mu_{\bar{\delta}_l, i}^k \cdot [M_j]^{O_{Pji}^k} \right) - \alpha_i^k \cdot \mu_{\bar{\delta}_l, i}^k \end{aligned} \right] \quad (\text{A.25})$$

$$R_{\nu_{\bar{\delta}_p}^k} = \sum_{i=1}^{nm} \alpha_i^k \cdot \mu_{\bar{\delta}_p, i}^k \quad (\text{A.26})$$

$$R_{\lambda_{\bar{\delta}_l}^k} = \sum_{i=1}^{nm} \left(\delta(i-l) \left(R_{P0i}^k + \sum_{j=1}^{nm} k_{cMij}^k \cdot \mu_{\bar{\delta}_l, j}^k \cdot [M_i]^{O_{Pij}^k} \right) + \delta(i-l) \cdot \sum_{j=1}^{nm} k_{Pij}^k \cdot \mu_{\bar{\delta}_l, j}^k \cdot [M_i]^{O_{Pij}^k} \right) \quad (\text{A.27})$$

Momentos de ordem dois

Os momentos de ordem dois do polímero estão relacionados com a variância da distribuição dos pesos moleculares, podendo ser definidos para o polímero vivo, morto e *bulk*, respectivamente, como:

$$\mu_{\bar{\delta}_l + \bar{\delta}_p, i}^k = \sum_{\bar{n} = \bar{\delta}_i}^{\infty} \bar{n}^{\bar{\delta}_l + \bar{\delta}_p} \cdot P_{\bar{n}, i}^k \quad (\text{A.28})$$

$$\nu_{\bar{\delta}_l + \bar{\delta}_p}^k = \sum_{\bar{n} = \bar{\delta}_i}^{\infty} \bar{n}^{\bar{\delta}_l + \bar{\delta}_p} \cdot D_{\bar{n}}^k \quad (\text{A.29})$$

$$\lambda_{\bar{\delta}_l + \bar{\delta}_p}^k = \sum_{i=1}^{nm} \mu_{\bar{\delta}_l + \bar{\delta}_p, i}^k + \nu_{\bar{\delta}_l + \bar{\delta}_p}^k \quad (\text{A.30})$$

O único momento de ordem dois necessário na modelagem do reator é o *bulk*, sua taxa de reação é dada por (Gambetta, 2001):

$$R_{\lambda_2} = \sum_{k=1}^{ns} \sum_{l=1}^{nm} \sum_{p=1}^{nm} \sum_{i=1}^{nm} \left[\left(R_{p0i}^k + \sum_{j=1}^{nm} k_{cMij}^k \cdot \mu_{0,j}^k [M_i]^{O_{p_{ij}}^k} \right) \cdot \delta(i-l) \cdot \delta(i-p) + \right. \\ \left. + \sum_{j=1}^{nm} \left(k_{p_{ij}}^k \cdot [M_i]^{O_{p_{ij}}^k} \cdot \left(\delta(i-l) \cdot \mu_{\delta_{i,j}}^k + \delta(i-p) \cdot \mu_{\delta_{p,j}}^k + \delta(i-l) \cdot \delta(i-p) \cdot \mu_{0,j}^k \right) \right) \right] \quad (\text{A.31})$$

A.4 Bibliografia

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

Zacca, J.J. (1995). *Distributed parameter modeling of the polymerization of olefins in chemical reactors*. Ph.D. Thesis, University of Wisconsin.

Apêndice B - Equações de fluidização

B.1 Porosidade da fase emulsão

A partir da consideração que a fase emulsão se encontra em condições de fluidização mínima, a porosidade da fase emulsão relaciona-se com a fração de sólido existente na mesma.

Segundo Choi e Ray (1985), a correlação abaixo fornece ao modelo a porosidade do leito em condições de fluidização mínima (ε_{mf}).

$$\varepsilon_{mf} = 0,586 \cdot \left[\frac{\mu^2}{\rho_g \cdot g \cdot (\rho_s - \rho_g) \cdot d_p^3} \right]^{0,029} \cdot \left(\frac{\rho_g}{\rho_s} \right)^{0,021} \quad (\text{B.1})$$

onde μ é a viscosidade do gás, g é a aceleração da gravidade, e d_p é o diâmetro da partícula.

McAuley *et al.* (1994) optou por utilizar um valor constante (0,50) para a porosidade do leito, citando que Talbot (1990) obteve valores em torno de 0,38 em estudos utilizando a correlação acima, e que Wagner *et al.* (1981) obteve valores experimentais entre 0,46 e 0,65.

Optou-se por implementar a Equação B.1 no modelo, tendo em vista que a equação deve estar capturando os principais efeitos das variáveis que a compõe.

B.2 Reynolds em condições de fluidização mínima

No cálculo da velocidade mínima de fluidização (U_{mf}) é necessário conhecer o valor do Reynolds nas condições de fluidização mínima (Re_{mf}), que segundo Kunii e Levenspiel (1991) deve satisfazer a Equação:

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

Outra forma, usada por McAuley *et al.* (1994), é a equação acima escrita para ε_{mf} constante, com os parâmetros obtidos de Lucas *et al.* (1986).

$$Re_{mf} = (29,5^2 + 0,0357 \cdot Ar)^{0,5} - 29,5 \quad (B.3)$$

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

A Equação B.2 foi escolhida para ser implementada no modelo.

B.3 Velocidade mínima de fluidização

De modo a obter as vazões de gás entrando em cada uma das fases e consequentemente o volume da fase bolha, é necessário conhecer qual a velocidade mínima para que a fase emulsão permaneça fluidizada (U_{mf}), Kunii e Levenspiel (1991), sendo dada por:

$$U_{mf} = \frac{Re_{mf} \cdot \mu}{d_p \cdot \rho_g} \quad (B.4)$$

B.4 Diâmetros de bolha

Com o objetivo de obter a velocidade de subida das bolhas utilizando a correlação apresentada no trabalho de Choi e Ray (1985), é necessário calcular o diâmetro máximo de bolha (d_{bm}), o diâmetro da bolha acima do distribuidor (d_{bo}) e o diâmetro efetivo de bolha (d_b), dados, respectivamente, pelas equações B.5, B.6 e B.7, também utilizadas por Choi e Ray (1985).

$$d_{bm} = 0,652 \cdot [A \cdot (U_0 - U_{mf})]^{0,4} \quad (B.5)$$

$$d_{bo} = 0,00376 \cdot (U_0 - U_{mf})^2 \quad (B.6)$$

$$d_b = d_{bm} - (d_{bm} - d_{bo}) \cdot \exp\left(\frac{-0,3 \cdot H}{2 \cdot D}\right) \quad (B.7)$$

onde U_0 é a velocidade superficial do gás na entrada do leito, D é o diâmetro do reator e H é altura do leito, definida como $H = \frac{V - V_d}{A}$, onde A é a área da seção transversal do reator.

McAuley *et al.* (1994), em outra abordagem, assume que as bolhas atingem o seu tamanho máximo próximo do distribuidor, sendo esse o tamanho de bolha efetivo, dado pela Equação B.8.

$$d_{bm} = \frac{2.U_T^2}{g} \quad (\text{B.8})$$

onde U_T é a velocidade terminal da partícula, definido como $U_T = \frac{4.d_p \cdot (\rho_s - \rho_g)g}{3 \cdot \rho_g \cdot C_D}$ (Kunii e Levenspiel, 1991), sabendo que:

$$C_D = \frac{24}{Re_p} + 3,3643 \cdot Re_p^{0,3471} + \frac{0,4607 \cdot Re_p}{Re_p + 2682,5}$$

$$Re_p = \frac{d_p \cdot U_0 \cdot \rho_g}{\mu}$$

onde C_D é o coeficiente de arraste para partículas esféricas e Re_p é o número de Reynolds da partícula.

A maior diferença entre as duas abordagens, segundo McAuley *et al.* (1994), é que as equações utilizadas por Choi e Ray (1985) não levam em conta a estabilidade da bolha, portanto estas gerariam bolhas muito maiores que as reais.

B.5 Velocidade de subida das bolhas

A velocidade de subida das bolhas (U_b) indica o fluxo de gás que entra na fase bolha, usada por Choi e Ray (1985), é dada pela Equação B.9.

$$U_b = U_0 - U_{mf} + 0,7111 \cdot (g \cdot d_b)^{0,5} \quad (\text{B.9})$$

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

B.6 Fração de bolhas no leito

A fração de bolhas (δ^*) utilizada por Choi e Ray (1985) é mostrada a seguir:

$$\delta^* = \frac{U_0 - U_{mf}}{U_b} \quad (\text{B.10})$$

Na forma em que foi apresentada a equação acima, verifica-se em Kunii e Levenspiel (1991) que a mesma se aplica para o caso de velocidade intermediária das bolhas com nuvens densas.

B.7 Velocidade do gás na emulsão

A velocidade do gás na emulsão (U_e), segundo Choi e Ray (1985), é dada pela Equação B.11.

$$U_e = \frac{U_{mf}}{\varepsilon_{mf} \cdot (1 - \delta^*)} \quad (\text{B.11})$$

B.8 Bibliografia

Choi, K.Y. e Ray, W.H. (1985). The dynamic behavior of fluidized bed reactors for solid catalyzed gas phase olefin polymerization. *Chemical Engineering Science*, 40, 2261-2279.

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

Kunii, D. e Levenspiel, O. (1991). *Fluidization engineering*. New York: Butterworth-Heinemann.

Lucas, A., Arnaldos, J. e Puigjaner, L. (1986). Improved equation for the calculation of minimum fluidization velocity. *Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development*, 25, 426-429.

McAuley, K.B., Talbot, J.P. e Harris, T.J. (1994). A comparison of two-phase and well-mixed models for fluidized-bed polyethylene reactors. *Chemical Engineering Science*, 49, 2035-2045.

Talbot, J.P. (1990). *The dynamic modeling and particle effects on a fluidized bed polyethylene reactor*. Ph.D. Thesis, Queen's University.

Wagner B. E., Goecke, G. L. e Karol, F. J., "Process for the preparation of high density ethylene polymers in fluid bed reactors", *United States Patent*, 4,303,771, (1981, December, 1).

Zacca, J.J. (1995). *Distributed parameter modeling of the polymerization of olefins in chemical reactors*. Ph.D. Thesis, University of Wisconsin.

Apêndice C - Projeto dos controladores da fase gasosa

O controle da fase gasosa é composto pelos controladores da pressão total do reator, da pressão parcial do eteno (monômero), da razão molar entre buteno (co-monômero) e eteno e da razão molar entre hidrogênio e eteno. Estes controladores, similares aos existentes na planta industrial, juntamente com o controlador da temperatura do reator são necessários para garantir uma simulação estável ao modelo.

Através do uso desses controladores, obteve-se um estado estacionário de referência do sistema, para permitir a simulação do modelo a partir deste estado considerando o controle perfeito das variáveis que precisam ser controladas. Cabe salientar que o valor das variáveis de entrada do modelo e o valor do *setpoint* dos controladores foram obtidos de uma situação operacional real da planta industrial.

C.1 Identificação

A partir do modelo não-linear desenvolvido no capítulo 3, foram feitas perturbações do tipo degrau nas variáveis do modelo que são equivalentes às variáveis manipuladas na planta industrial, para gerar os dados necessários para a identificação dos modelos para o projeto dos controladores da fase gasosa, conforme pode ser visto na Figura C.1.

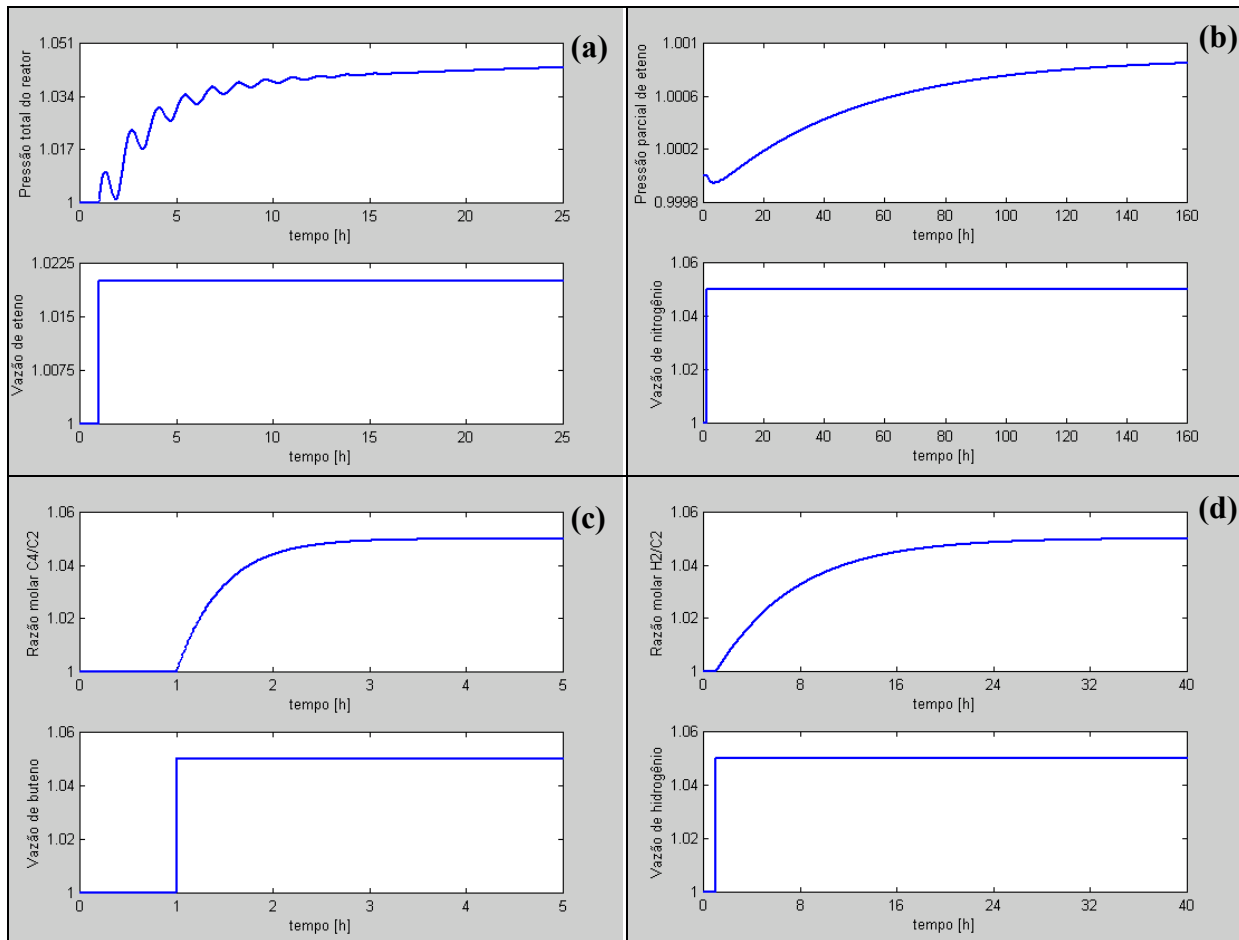


Figura C.1: Perturbações com a malha de temperatura do leito aberta: (a) variação na pressão total do reator frente a uma variação na vazão de eteno; (b) variação na pressão parcial do eteno frente a uma variação na vazão de nitrogênio; (c) Variação na razão molar entre o buteno e o eteno frente a uma variação na vazão de buteno; (d) variação na razão molar entre o hidrogênio e o eteno frente a uma variação na vazão de hidrogênio.

Na Figura C.1(b) observa-se que a pressão parcial de eteno apresenta um comportamento diferente do esperado como resposta a uma perturbação na vazão de nitrogênio. No controle da pressão parcial de eteno, a vazão de nitrogênio (variável manipulada) é injetada ao reator para o seu valor.

Pode se observar na Figura C.1(b), o surgimento da inversão de sinal na variação da pressão parcial de eteno frente a uma perturbação na vazão de nitrogênio. Para melhor entender a razão deste comportamento, na Figura C.2, foram comparadas a resposta da pressão parcial do eteno frente a uma perturbação na vazão de nitrogênio para o caso em que o reator opera com a malha de temperatura aberta e para o caso em que esta malha está fechada.

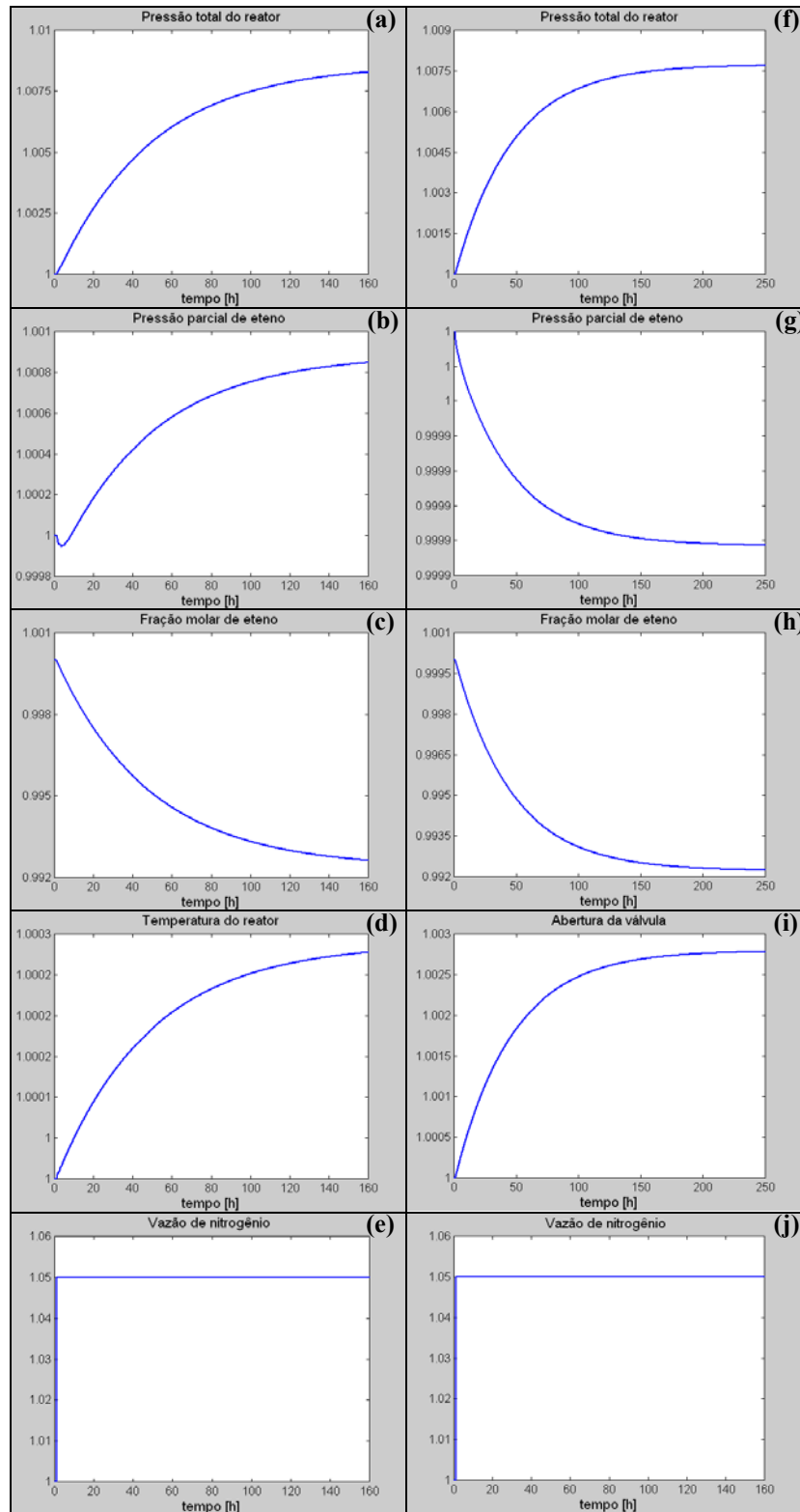


Figura C.2: Perturbação na vazão de nitrogênio com a malha de temperatura do leito aberta (1ª coluna) e fechada (2ª coluna): variação na pressão total do reator (a) e (f), variação na pressão parcial do eteno (c) e (h), variação na fração molar de eteno (e) e (j), variação na temperatura do reator (d), variação abertura da válvula (i) e variação na vazão de nitrogênio (e) e (j).

Pela Figura C.2(b), observa-se que, quando a temperatura do reator está em malha aberta, a resposta da pressão parcial de eteno sofre uma inversão de sinal, o que já não acontece no caso em que a malha da temperatura do reator está fechada, conforme pode ser visto na Figura C.2(g).

A inversão de sinal na pressão parcial ocorre porque, com a injeção de nitrogênio (inerte à reação) no reator com a finalidade de diminuir a pressão parcial de eteno, após um certo período de tempo, o aumento que ocorre na temperatura do reator é maior do que a redução que ocorre na concentração de eteno, já que a injeção de nitrogênio no reator aumenta a temperatura do gás de reciclo, por ter um calor específico isobárico baixo, desfavorecendo a troca térmica. Além disso, neste caso, a abertura da válvula é mantida constante. Com o controlador de temperatura, um aumento na abertura da válvula compensa o aumento que a temperatura do reator sofreria com a injeção do nitrogênio, mantendo seu valor constante (no *setpoint*). Esta situação pode ser observada na Figura C.2(i)

Por fim, para identificar as funções de transferência para o projeto dos controladores da fase gasosa, utilizou-se o modelo do sistema com a temperatura em malha fechada, para que assim não houvesse influência de variações da temperatura nestas funções de transferência, evitando situações como a ilustrada para o controle da pressão parcial de eteno. Na Figura C.3 são mostrados os modelos usados na identificação da funções de transferência para o projeto dos controladores da fase gasosa.

No caso do controlador da pressão parcial de eteno, Figura C.3(b), além da malha de temperatura, a malha da pressão total do reator também foi fechada no modelo. Assim, pode se evitar a influência do aumento da pressão total do reator nesse controlador, devido à forte correlação existente entre essas pressões. Com isso, se reproduziu mais adequadamente a situação da planta industrial, onde a pressão parcial de eteno é mantida em malha aberta, para evitar a concorrência entre estes controladores.

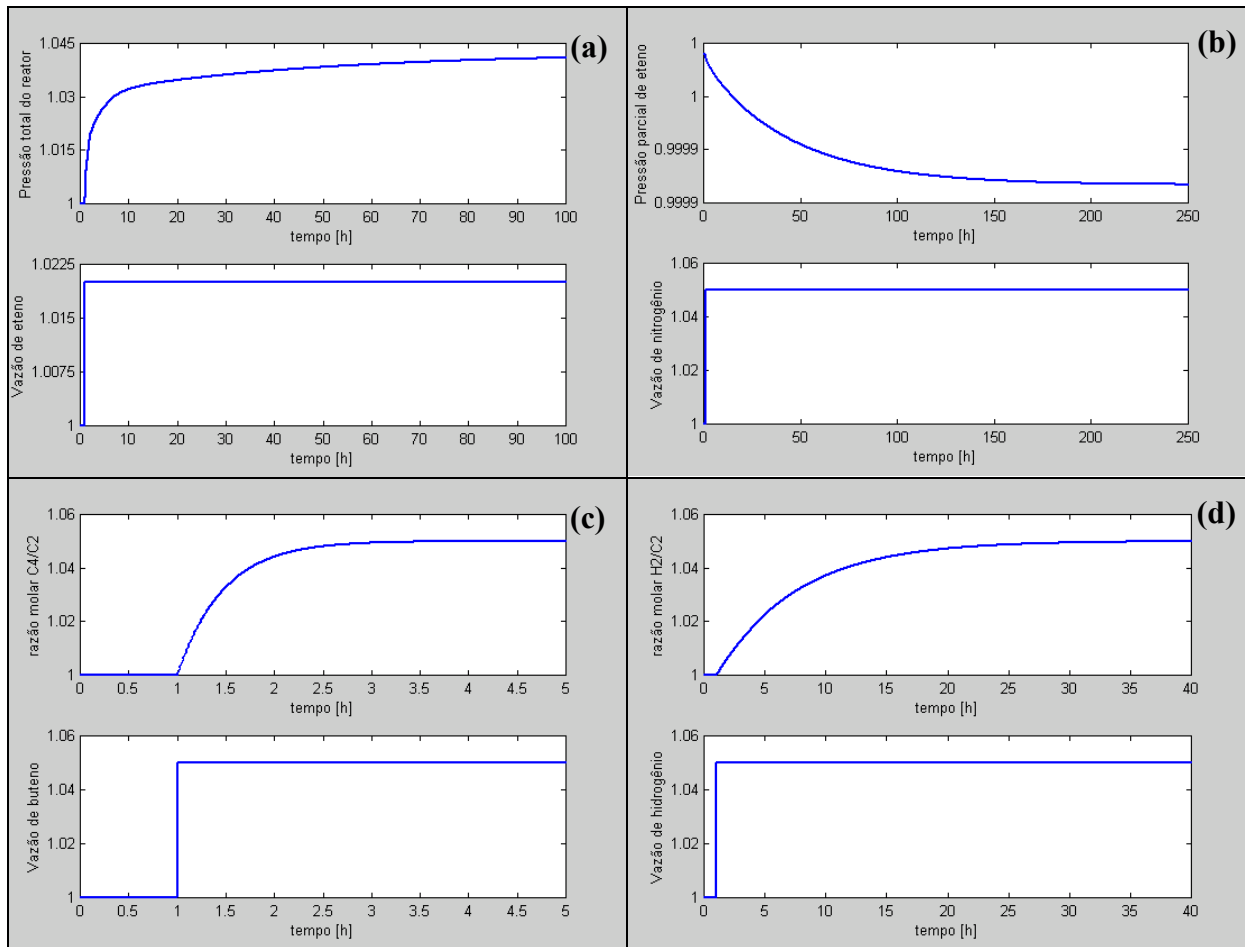


Figura C.3: Perturbações com a malha de temperatura do leito fechada: (a) variação na pressão total do reator frente a uma variação na vazão de eteno; (b) variação na pressão parcial do eteno frente a uma variação na vazão de nitrogênio; (c) variação na razão molar entre o buteno e o eteno frente a uma variação na vazão de buteno; (d) variação na razão molar entre o hidrogênio e o eteno frente a uma variação na vazão de hidrogênio.

Os modelos discretos do *Identification Toolbox* do software Matlab® usados na identificação de cada relação entre as variáveis manipuladas e as variáveis controladas para o projeto dos controladores da fase gasosa estão apresentados na Tabela C.1. O modelo que apresentou o melhor ajuste para representar os modelos linear dos dados considerados foi o OE (output error).

Tabela C.1: Funções de transferência e modelos discretos usados na identificação da fase gasosa.

Variável manipulada	Variável controlada	Funções de transferência	Modelo discreto*
Vazão de eteno	Pressão total do reator	G1	OE 551
Vazão de nitrogênio	Pressão parcial de eteno	G2	OE 331
Vazão de buteno	Razão molar C_4/C_2	G3	OE 221
Vazão de hidrogênio	Razão molar H_2/C_2	G4	OE 111

* OE nmk , onde n e m são as ordens do modelo em relação as saídas e as entradas, respectivamente, e k é o tempo morto.

Os modelos discretos foram convertidos em modelos contínuos para facilitar a comparação. Com isso, obteve-se as funções de transferência desejadas, mostradas na Tabela C.2, bem como os respectivos ganhos estacionários (K) e tempos de assentamento (ST - 5%), que é o tempo em que a resposta a degrau entra em uma faixa menor que 5% do valor do ganho estacionário, e nela permanece.

Tabela C.2: Modelos utilizados no projeto dos controladores da fase gasosa.

Funções de Transferência	K	ST (min)
$G1 = \frac{1,021 \cdot 10^{-4} s^3 + 2,703 \cdot 10^{-5} s^2 - 1,574 \cdot 10^{-7} s + 2,783 \cdot 10^{-8}}{s^4 + 2,943 \cdot 10^{-1} s^3 + 1,029 \cdot 10^{-2} s^2 + 1,644 \cdot 10^{-3} s + 5,515 \cdot 10^{-6}}$	$4,682 \cdot 10^{-3}$	4720
$G2 = \frac{-5,056 \cdot 10^{-6} s^2 - 1,372 \cdot 10^{-6} s - 4,203 \cdot 10^{-9}}{s^3 + 0,3491 s^2 + 0,003418 s + 1,209 \cdot 10^{-6}}$	$-3,4772 \cdot 10^{-3}$	7820
$G3 = \frac{3,367 \cdot 10^{-6} + 2,1 \cdot 10^{-8}}{s^2 + 0,04208 s + 0,000224}$	$9,3741 \cdot 10^{-5}$	81,7
$G4 = \frac{9,368 \cdot 10^{-5}}{s + 0,002508}$	0,0374	1190

C.2 Projeto dos controladores

O projeto dos controladores da fase gasosa é necessário para garantir uma simulação estável ao modelo do processo estudado e para reproduzir de forma coerente a realidade da planta industrial, conforme dito anteriormente.

Os controladores da fase gasosa foram projetados com a temperatura do reator em malha fechada e, no caso do controlador da pressão parcial de eteno, a malha da pressão total também estava fechada, conforme já dito. Na Tabela C.3, são mostrados os parâmetros dos controladores projetados para a fase gasosa.

Tabela C.3: Parâmetros (K_C , T_I e T_D) dos controladores da fase gasosa projetados para o modelo do sistema.

	K_C	T_I (min)	T_D (min)
C1	896,7	15,2	0
C2	-68,5	836,1	0
C3	48655,5	8,6	0
C4	107,9	395,6	0

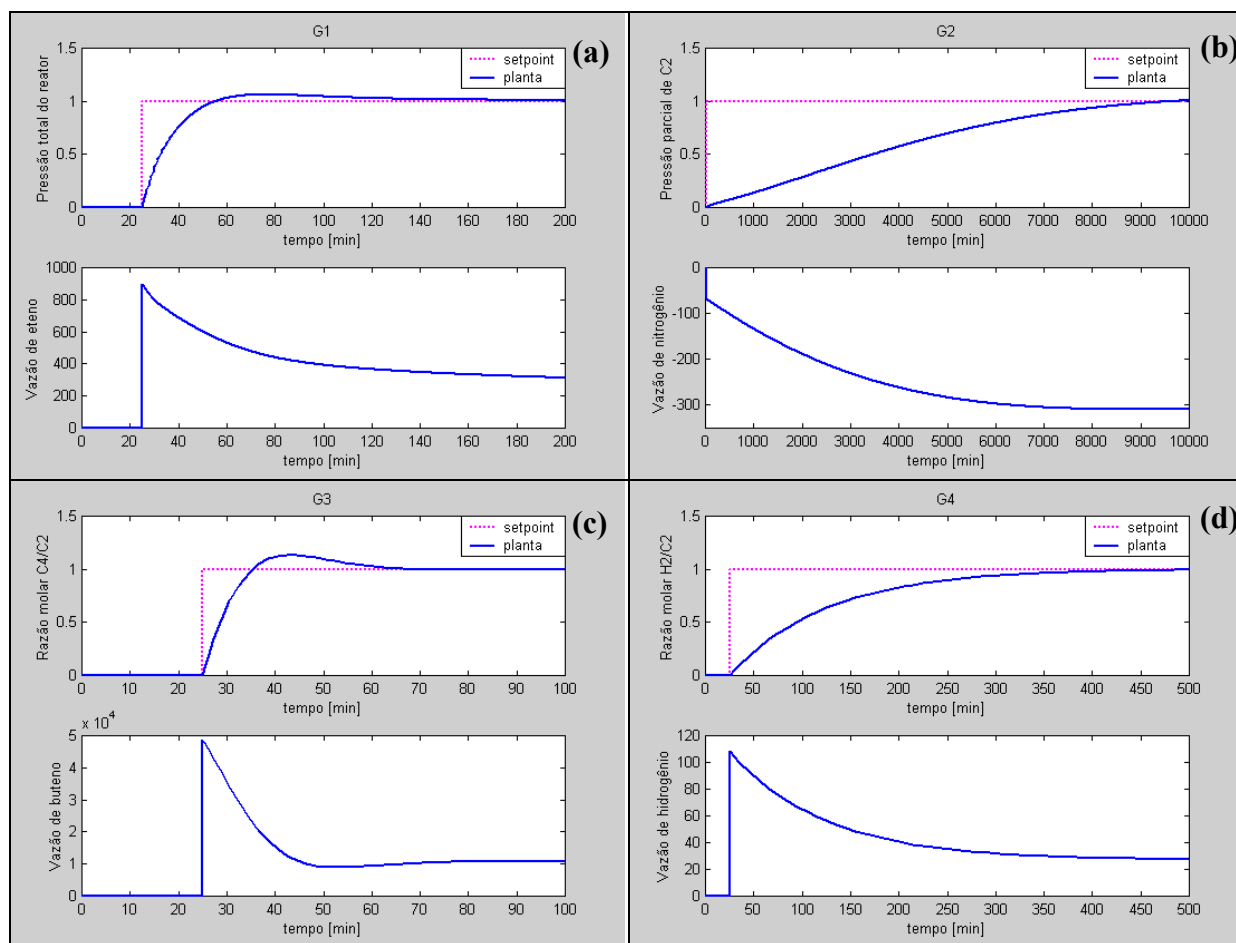


Figura C.4: Resposta dos modelos G1(a), G2(b), G3(c) e G4(d), frente a uma mudança de *setpoint* unitária dada em 25 minutos com seus respectivos controladores.

Na Tabela C.4 são mostrados os critérios de robustez e desempenho utilizados para comparação dos controladores projetados: MS (máxima sensibilidade), GM (margem de ganho), PM (reserva de fase), IAE (integral do erro absoluto), ITAE (integral do erro absoluto ponderado no tempo), ST (tempo de assentamento - 5%) e OV (overshoot).

Tabela C.4: Critérios de robustez e desempenho dos controladores da fase gasosa projetados para os testes com os modelos lineares.

	G1	G2	G3	G4
MS	1,05	1,10	1,09	1,01
GM	31,6	9162	18,7	308,2
PM	81,2	71,1	63,6	89,6
IAE	13,1	3727	6,4	95,0
ITAE	649,3	$1,0 \cdot 10^6$	222,2	10538
ST* (min)	110,5	8275	37,2	301
OV (%)	6,2	0	13,5	0

* Já descontados os 25 minutos (tempo da mudança de *setpoint*).

Testes com o Modelo Não-Linear

Foram feitos testes com os controladores da fase gasosa no modelo não-linear, para avaliar o comportamento destes controladores frente à não-linearidade do sistema e avaliar a influência destes controladores no controle da temperatura do reator, já que os testes, assim como as identificações dos modelos lineares usados no projeto destes controladores, foram feitos com a malha da temperatura do reator fechada.

Na Figura C.5 são vistos às respostas dos controladores da pressão total do reator e da temperatura do reator frente a uma perturbação na vazão de eteno.

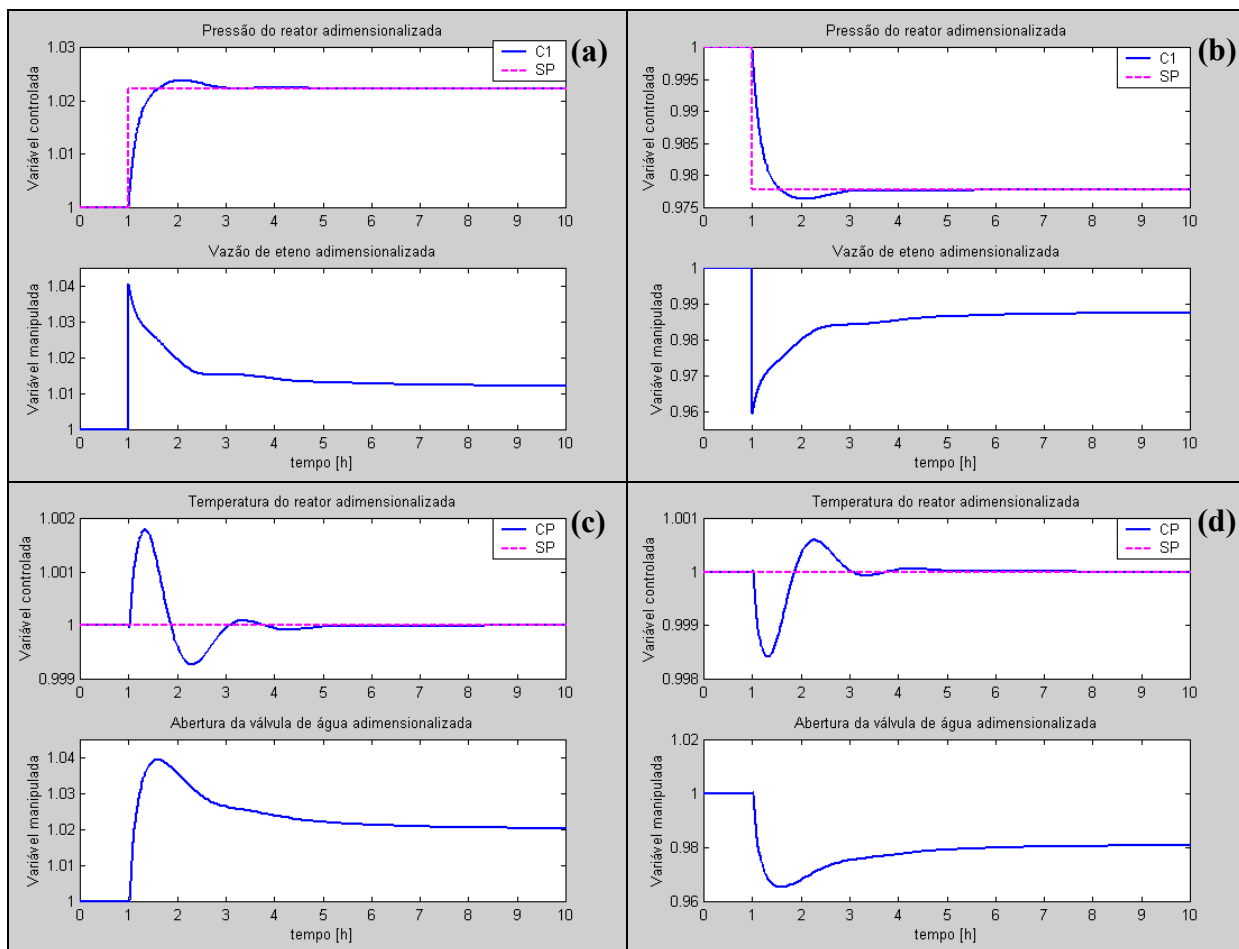


Figura C.5: Resposta da pressão total do reator e da vazão de eteno normalizadas para uma mudança no *setpoint* da pressão total de +2,2% (a) e de -2,2% (b) do seu valor original, realizada em $t = 1$ h utilizando o modelo não-linear, com a respectiva resposta da temperatura do reator e da abertura da válvula de água para resfriamento normalizadas (c) e (d).

Na Figura C.6 são vistos às respostas dos controladores da razão molar C_4/C_2 e da temperatura do reator frente a uma perturbação na vazão de buteno.

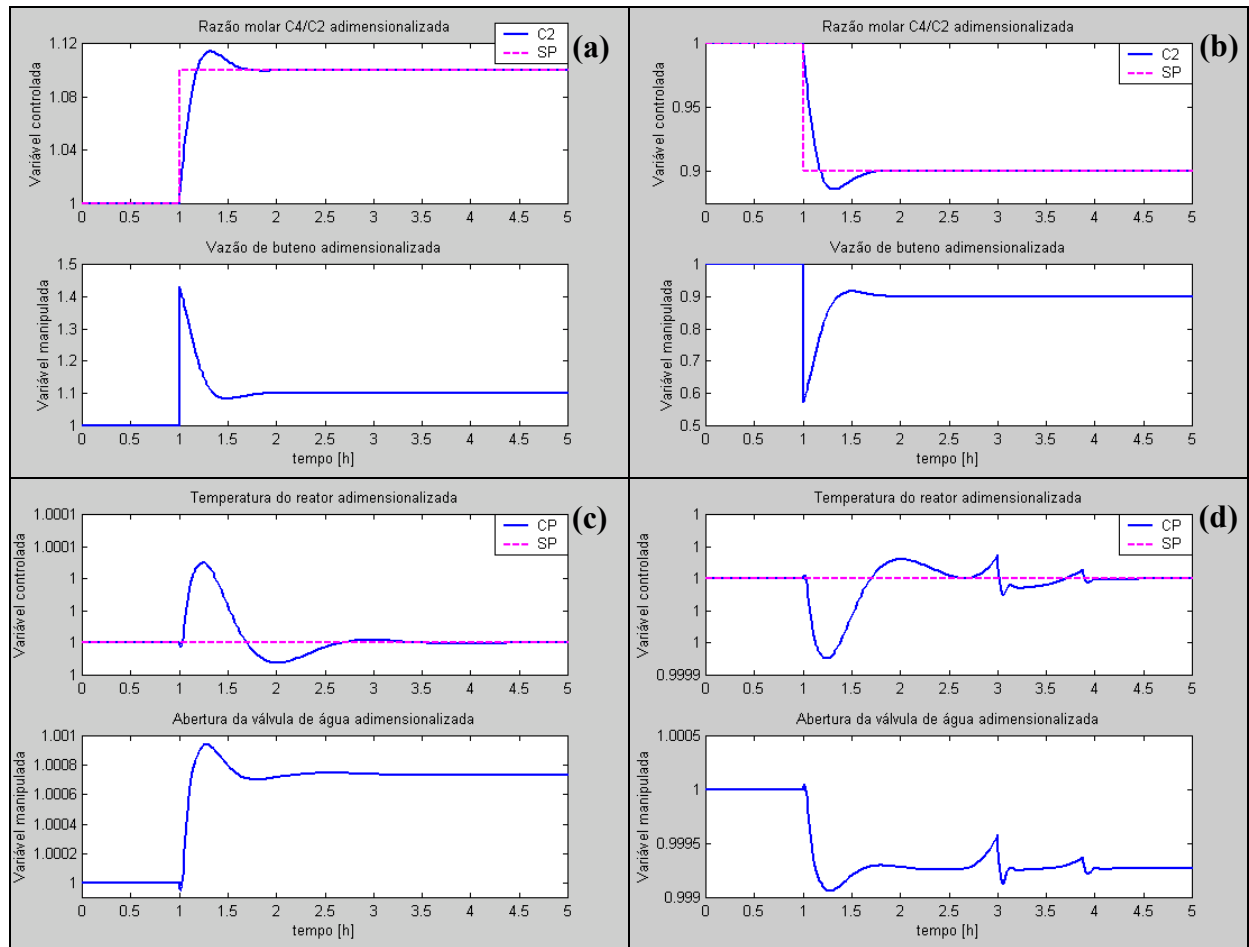


Figura C.6: Resposta da razão molar C_4/C_2 e da vazão de buteno normalizadas para uma mudança no *setpoint* da razão molar C_4/C_2 em +10% (a) e -10% (b) do seu valor original, realizada em $t = 1$ h utilizando o modelo não-linear e a respectiva resposta da temperatura do reator e da abertura da válvula de água para resfriamento normalizadas (c) e (d).

Na Figura C.7 são vistos às respostas dos controladores da razão molar H_2/C_2 e da temperatura do reator frente a uma perturbação na vazão de buteno.

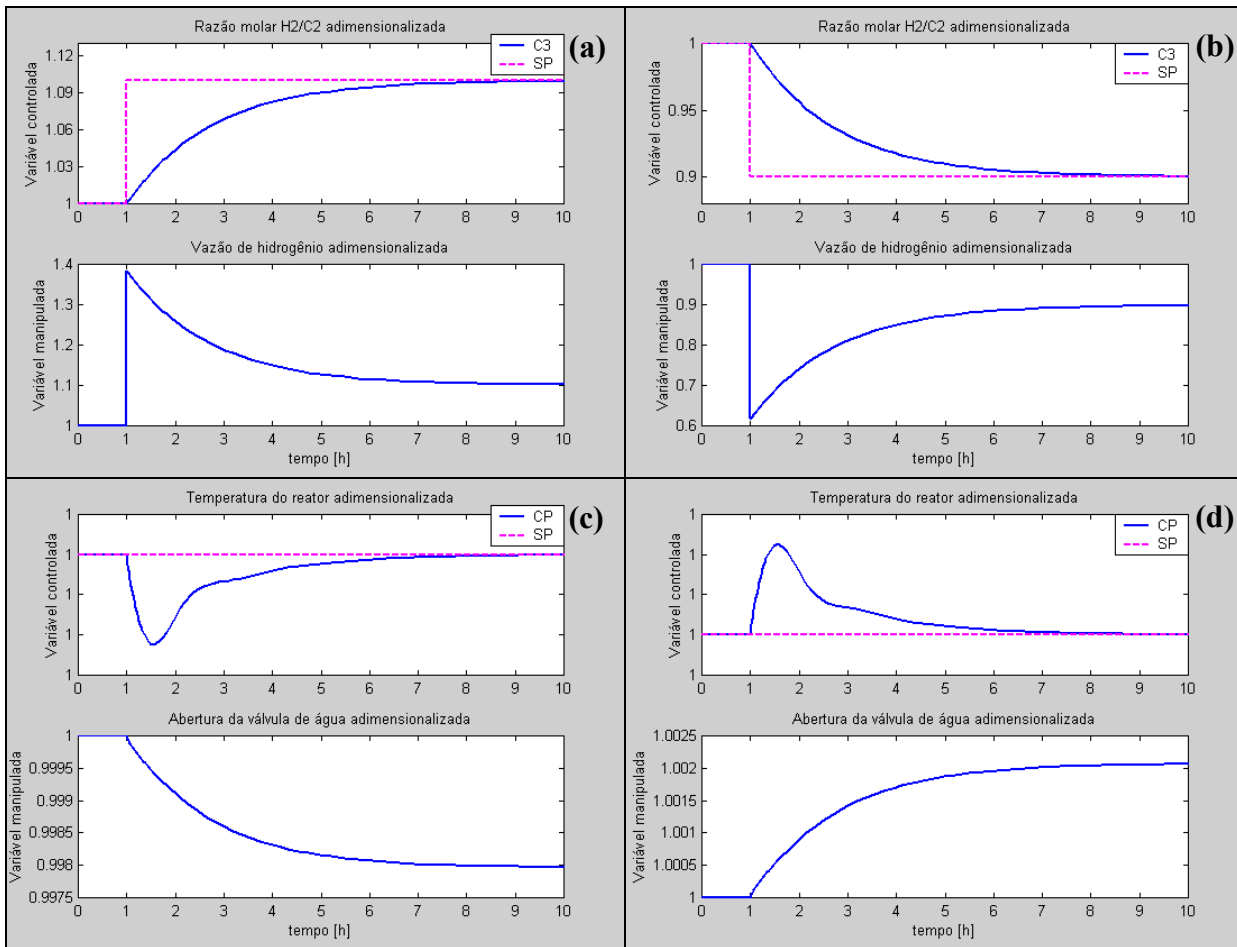


Figura C.7: Resposta da razão molar H_2 / C_2 e da vazão de hidrogênio normalizadas para uma mudança no *setpoint* da razão molar H_2 / C_2 em +10% (a) e -10% (b) do seu valor original, realizada em $t = 1$ h utilizando o modelo não-linear, com a respectiva resposta da temperatura do reator e da abertura da válvula de água para resfriamento normalizadas (c) e (d).

Na Figura C.8 são vistas as respostas dos controladores da pressão parcial de eteno, da temperatura do reator e da pressão total do reator frente a uma perturbação na vazão de nitrogênio.

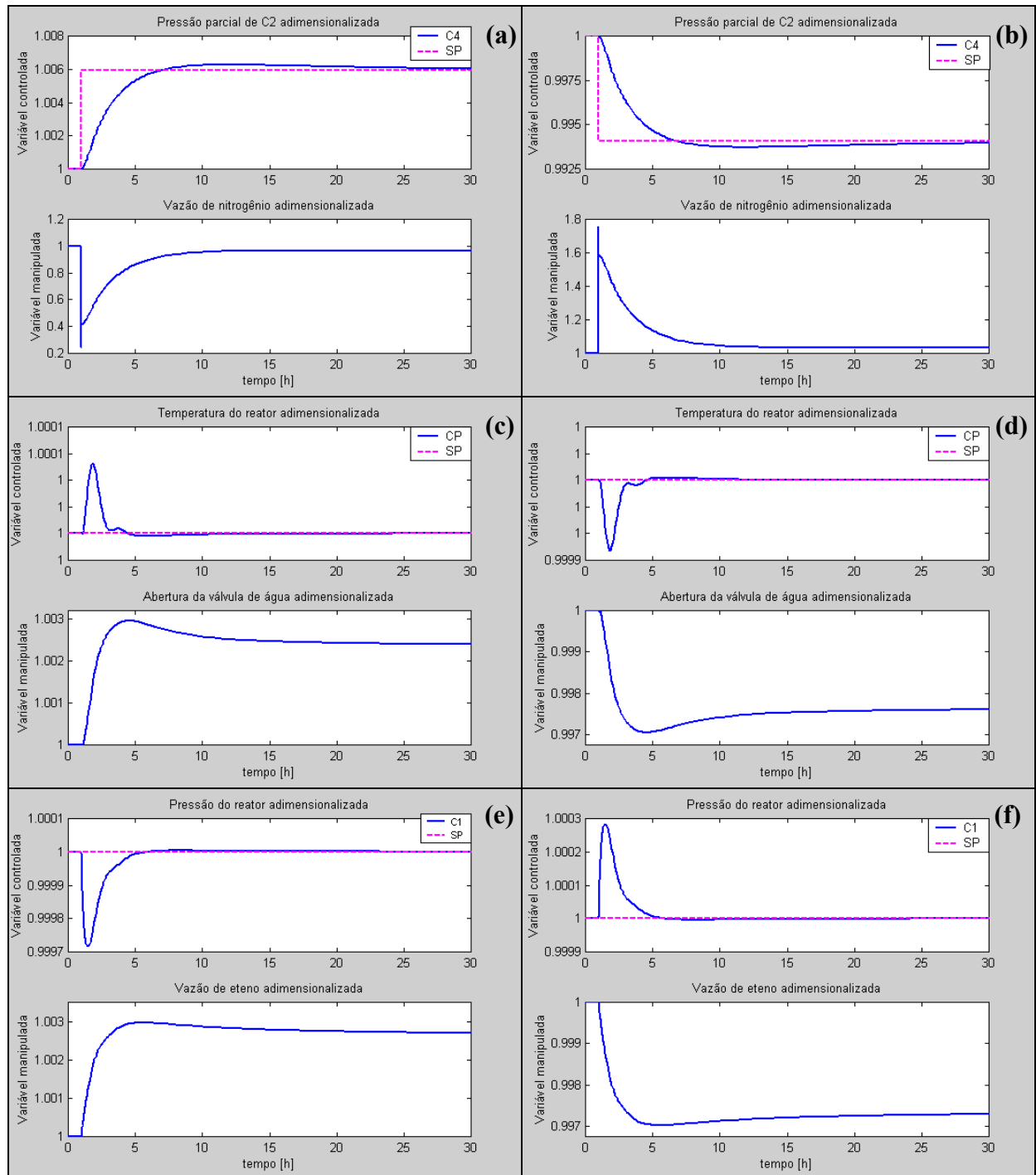


Figura C.8: Resposta da pressão parcial de eteno e da vazão de nitrogênio normalizadas para uma mudança no *setpoint* da pressão parcial de eteno de +0,6% (a) e de -0,6%(b) do seu valor original, realizada em $t = 1$ h utilizando o modelo não-linear, com a respectiva resposta da temperatura do reator e da abertura da válvula de água para resfriamento normalizadas (c) e (d) e com a respectiva resposta da pressão total do reator e da vazão de nitrogênio normalizadas (e) e (f).

Na Tabela C.5, são mostrados alguns critérios de desempenho dos controladores da fase gasosa, C1, C2, C3 e C4, projetados para o degrau positivo (DG+) e para o negativo (DG-).

Tabela C.5: Critérios de robustez e desempenho dos controladores projetados para os testes com os modelos lineares.

	C1 DG+	C1 DG-	C2 DG+	C2 DG-	C3 DG+	C3 DG-	C4 DG+	C4 DG-
IAE	0,12	0,12	$5,7 \cdot 10^{-5}$	$5,7 \cdot 10^{-5}$	$8,6 \cdot 10^{-3}$	$8,6 \cdot 10^{-3}$	0,28	0,28
ITAE	0,35	0,35	$6,8 \cdot 10^{-5}$	$6,8 \cdot 10^{-5}$	$2,3 \cdot 10^{-2}$	$2,3 \cdot 10^{-2}$	2,4	2,4
ST* (h)	2,9	3	0,2	0,2	10,8	10,8	27,2	27,2
OV (%)	0,15	0,14	1,3	1,5	$8 \cdot 10^{-4}$	$9 \cdot 10^{-4}$	$3,2 \cdot 10^{-2}$	$3,3 \cdot 10^{-2}$

*Já descontado 1 h (tempo da mudança de *setpoint*).

Os controladores da fase gasosa foram projetados apenas para fechar as malhas do modelo necessárias para garantir uma simulação estável e com melhor representatividade do comportamento desta planta industrial e, portanto, não foram propostas melhorias para estes controladores.

O teste no modelo não-linear com todos os controladores projetados neste apêndice (pressão total, pressão parcial de eteno, razão molar C_4/C_2 e razão molar H_2/C_2), juntamente com o controlador de temperatura do reator, projetado no capítulo 6, está detalhado no capítulo 4. A resposta dos controladores projetados foi comparada com a resposta dos controladores da planta industrial, mostrando bons resultados.

Apêndice D - Método de ajuste SIOM-MMA

D.1 Descrição do Método

O método proposto resolve um problema de otimização do tipo min-max, no domínio da frequência. Como o projeto de controladores de baixa ordem para sistemas de alta ordem é não-convexo (Safonov *et al.*, 1994), o problema de otimização original foi dividido em dois subproblemas convexos, que são resolvidos seqüencialmente em um processo iterativo.

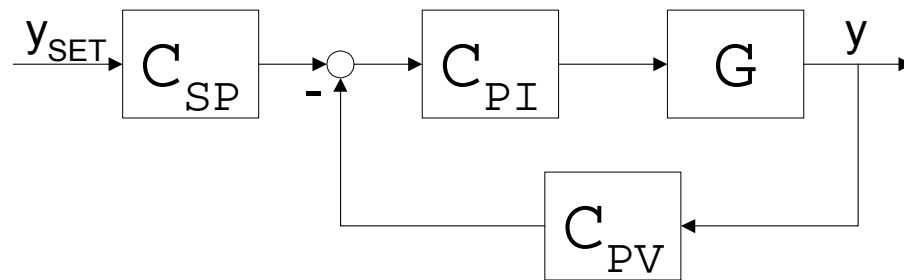


Figura D.1: Configuração de controlador com dois graus de liberdade.

D.2 Configuração de Controle

Os subproblemas de otimização são construídos usando uma configuração genérica de controlador com realimentação, com dois graus de liberdade, mostrada na Figura D.1, onde y é a variável de controle, y_{SET} o seu *setpoint* ou valor de referência, G o modelo da planta, e os blocos C_{SP} , C_{PI} e C_{PV} constituem juntos o controlador PID.

$$C_{PI} = K_c \left(1 + \frac{I}{T_I s} \right) \quad (D.1)$$

O bloco C_{PI} é um controlador do tipo PI, cuja estrutura é sempre fixa e dada pela Equação D.1, enquanto C_{SP} e C_{PV} são dependentes da parametrização do controlador.

O controlador utilizado foi na forma padrão ISA (Åström e Hägglund, 1995), com $b = 1$, $c = 0$, $N = 10$ e com três parâmetros de ajuste: K_C , T_I e T_D , dado pela Equação D.2.

$$C = K_c \left[\left(1 + \frac{1}{T_I s} \right) Y_{SET} - \left(1 + \frac{1}{T_I s} + \frac{T_D s}{1 + 0,1 T_D s} \right) Y \right] \quad (D.2)$$

Para esta parametrização, os blocos C_{SP} e C_{PV} assumem a seguinte forma:

$$C_{SP} = I \quad (D.3)$$

$$C_{PV} = \frac{I, I T_I T_D s^2 + (T_I + 0,1 T_D) s + I}{0,1 T_I T_D s^2 + (T_I + 0,1 T_D) s + I} \quad (D.4)$$

As principais vantagens da utilização de uma configuração de controlador com dois graus de liberdade são:

- O problema original de otimização não-convexo é dividido em dois subproblemas convexos, que podem ser resolvidos aplicando o Método de Otimização Seqüencial Iterativo (*SIOM - Sequential Iterative Optimization Method*), proposto por Faccin e Trierweiler (2004a).

- Consiste em uma base comum, na qual todas as possíveis parametrizações de controladores comerciais podem ser convertidas. Em Faccin (2004), é mostrada esta conversão para diversas parametrizações de controladores PID.

- A ordem do controlador pode ser facilmente aumentada, com fácil implementação nos modernos SDCDs. Por exemplo, filtros para ruídos de processo podem ser projetados e incorporados no bloco C_{PV} .

D.3 Problema de Otimização

Para projetar os parâmetros do controlador PID, foi formulado um problema de otimização multiobjetivo no domínio da frequência (Equação D.5) que considera a resposta de todos os modelos em malha fechada. Este método, inicialmente proposto em Faccin e Trierweiler (2004b), é chamado de MMA (*Multi-Model Approach*).

$$\begin{aligned} & \min_{\gamma, x \in R^+} \gamma \\ & \text{sujeito a : } F_n(x) - w_n \cdot \gamma \leq 0 \\ & n = 1, \dots, N \end{aligned} \quad (D.5)$$

Onde N é o número total de modelos considerados, w_n é o peso do modelo n (como padrão, todos os pesos são iguais a 1), γ é uma variável auxiliar de otimização, x é o vetor das variáveis de decisão (parâmetros a serem otimizados), e $F_n(x)$ é dado por:

$$F_n(x) = \sum_{s=j\omega_0}^{j\omega_1} \left([T_n(s,x) - T_0(s)] \frac{1}{s} \right)^2 \quad (D.6)$$

O problema consiste na minimização da diferença entre a função de transferência em malha fechada de cada modelo (T_n), e uma função desempenho alcançável desejada (T_0), no domínio da frequência ($s = j\omega$) em uma faixa igualmente espaçada em escala logarítmica dada por $\omega = [\omega_0 \ \omega_1]$. Os valores limites, ω_0 e ω_1 , são valores adequados baseados na função desempenho alcançável, e determinados automaticamente no processo. O termo $(1/s)$ é usado para enfatizar que as respostas dos modelos em malha fechada devem coincidir com a função desempenho alcançável para uma mudança de *setpoint*. Considerando a configuração de controlador da Figura D.1, a função de transferência em malha fechada é dada por:

$$T_n(s,x) = \frac{G_n(s) \cdot C_{PI}(s,x) \cdot C_{SP}(s,x)}{1 + G_n(s) \cdot C_{PI}(s,x) \cdot C_{PV}(s,x)} \quad (D.7)$$

Na Equação D.7, G_n representa o modelo n e C_{PI} , C_{SP} e C_{PV} são dados respectivamente pelas Equações D.1, D.3 e D.4. Quando os parâmetros destes blocos são otimizados simultaneamente, o problema é não-convexo. Dessa forma, um processo seqüencial iterativo é proposto, onde o bloco C_{PI} é otimizado separadamente dos demais.

Na primeira iteração, é resolvido um problema de otimização aproximado (Equação D.8) para obter as estimativas iniciais para os parâmetros K_C e T_1 . Com estes parâmetros, o bloco C_{PI} é fixo e uma nova otimização usando a Equação D.6 é realizada para calcular C_{SP} e C_{PV} . Com estes blocos fixos da primeira iteração, determina-se um novo C_{PI} , utilizando o bloco C_{PI} fixo da iteração anterior no denominador da Equação D.7. Na seqüência fixa-se novamente C_{PI} e calcula-se C_{SP} e C_{PV} . Este processo é repetido até a convergência dos três blocos. Como critério de parada, estabeleceu-se 1% de erro relativo entre duas iterações sucessivas, para todos os parâmetros. Este é o procedimento padrão, porém para a forma ISA, o bloco C_{SP} já é fixo, e portanto não possui parâmetros de ajuste.

$$F_n(x) = \sum_{s=j\omega_0}^{j\omega_1} \left\{ \left[G_n(s) \cdot C_{PI}(s,x) \cdot (1 - T_0(s))^2 - T_0(s) \cdot (1 - T_0(s)) \right] \frac{1}{s} \right\}^2 \quad (D.8)$$

A função desempenho alcançável é um fator muito importante do método proposto. Ela deve ser uma função com as seguintes características: estável, robusta, com ganho unitário, rápida convergência ao *setpoint*, sem *overshoot* muito pronunciado e apresentar ordem compatível com a resposta do sistema em malha fechada.

D.4 Função Desempenho Alcançável

Da literatura (Dorf e Bishop, 1998) foram obtidas funções de transferência de várias ordens com os coeficientes otimizados considerando o critério ITAE para respostas a mudanças de *setpoint*. Estas funções são bastante apropriadas pois, além de apresentarem todas as características desejadas citadas, possuem apenas um parâmetro ajustável (w_n).

Quando um modelo com tempo morto é usado, a função desempenho alcançável deve incorporar esta restrição. Isto pode ser feito de duas maneiras. Na primeira, um modelo de alta ordem sem tempo morto aproxima o modelo com tempo morto. Nele, são adicionados pólos que não influenciam na dinâmica do sistema e cuja soma é equivalente ao tempo morto do modelo. Neste caso uma função desempenho alcançável de alta ordem também é necessária para garantir a compatibilidade com os modelos aproximados.

Na segunda, o maior tempo morto dos modelos é simplesmente adicionado à função desempenho alcançável. Este caso gera projetos mais robustos, mas é normalmente mais complexo que o primeiro.

D.5 Bibliografia

Åström, K. J.; Hägglund, T., "PID Controllers: Theory, Design and Tuning", Research Triangle Park: Instrument Society of America, 1995.

Dorf, R. C.; Bishop, R. H., "Modern Control Systems". Menlo Park: Addison-Wesley, 1998.

Faccin, F., "Desenvolvimento e Aplicação de uma Ferramenta para Projeto e Sintonia de Controladores PID", Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil, 2004.

Faccin, F.; Trierweiler, J. O., "Performance Limitations of Some Industrial PID Controllers", *14th ESCAPE Symposium*. Lisboa, 2004a.

Faccin, F.; Trierweiler, J. O., "A Novel Tool for Multi-Model PID Controller Design", *7th DYCOPS Symposium*. Cambridge, 2004b.

Safonov, M. G.; Goh, K. C.; Ly, J. H., "Control System Synthesis via Bilinear Matrix Inequalities", Proc. of American Control Conference, pp. 45-49. Baltimore, 1994.

Apêndice E - Notação

Variável	Descrição	Unidade
$[E]$	Concentração molar do componente E na fase sólida, onde E pode se referir a alquil-alumínio (A), sítio potencial (C_p), sítio ativo (P_0^k), sítios mortos (C_d) ou momentos de ordem zero ($\mu_{0,i}^k$ e $\lambda_{0,i}^k$), um ($\mu_{\delta_i}^k$ e $\lambda_{\delta_i}^k$) ou dois (λ_2).	mol/m ³
$[C_j]$	Concentração molar do componente C no reator, onde j pode ser monômero do tipo i (M_i), hidrogênio (H), nitrogênio (N), oxigênio (O) ou inerte orgânico saturado (I_{os}).	mol/m ³
A	Área da seção transversal do reator.	m ²
A	Número de móis de alquil-alumínio.	mol
α_i^k	Termo que agrupa as taxas de reação de transferência, desativação e transformação de sítios, para cadeias formadas pelo sítio tipo k e terminadas em monômero do tipo i .	s ⁻¹
Ar	Número de Arquimedes.	-
A_t	Área de transferência de calor do trocador.	m ²
C_d	Número de móis de sítios mortos	mol
C_D	Coefficiente de arraste.	-
C_p	Número de móis de sítios potenciais.	mol
c_{p0}	Calor específico isobárico do gás no trocador de calor.	cal/(g.K)
\bar{c}_{p0}	Calor específico isobárico molar do gás no trocador de calor.	cal/(g.K)
c_{pB}	Calor específico isobárico do leito	cal/(g.K)
c_{pf}	Calor específico isobárico da corrente de gases frescos do reator.	cal/(g.K)
c_{pj}	Calor específico isobárico de cada componente gasoso j da corrente de gases frescos do reator.	cal/(g.K)
\bar{c}_{pj}	Calor específico isobárico molar de cada componente gasoso j da corrente de gases frescos do reator.	cal/(mol.K)
c_{pg}	Calor específico isobárico do gás no reator.	cal/(g.K)
\bar{c}_{pg}	Calor específico isobárico molar do gás no reator.	cal/(mol.K)

c_{pgj}	Calor específico isobárico de cada componente gasoso j no reator.	cal/(g.K)
\bar{c}_{pgj}	Calor específico isobárico molar de cada componente gasoso j no reator.	cal/(mol.K)
c_{ppol}	Calor específico isobárico do polímero.	cal/(g.K)
c_{pR}	Calor específico isobárico do metal.	cal/(g.K)
\bar{c}_{pv}	Calor específico molar a volume constante do gás no reator.	cal/(mol.K)
\bar{c}_{pw}	Calor específico isobárico molar da água.	cal/(mol.K)
C_T	Concentração total do gás no reator.	mol/m ³
C_x	Incorporação de co-monômero no polímero.	-
D	Diâmetro do reator na região do leito.	m
$D_{\bar{n}}^k$	Número de móis de polímero vivo, com comprimento de cadeia \bar{n} , com sítio ativo do tipo k .	mol
δ^*	Fração de bolhas no leito.	-
ΔH_c	Varição da entalpia molar no compressor.	cal/mol
ΔH_{reac}	Calor médio da reação de polimerização.	cal/g
ΔP_c	Varição da pressão no compressor.	bar
ΔP_f	Varição da pressão no filtro.	bar
$\Delta T_{am,j}$	Média aritmética da variação da temperatura entre a água e o gás no estágio j do trocador de calor	K
ΔT_c	Varição da temperatura do gás de reciclo no compressor	K
ΔT_j	Varição linear da temperatura entre a água e o gás no estágio j do trocador de calor	K
$\Delta T_{lm,j}$	Média logarítmica da variação da temperatura entre a água e o gás no estágio j do trocador de calor	K
d_b	Diâmetro efetivo de bolha.	m
d_{bm}	Diâmetro máximo de bolha.	m
d_{bo}	Diâmetro de bolha acima do distribuidor.	m
d_p	Diâmetro da partícula.	m
E_{cat}	Número de moles de sítios por grama de catalisador.	mol/g
E_i^j	Energia de ativação da reação i , no sítio j .	cal/mol
ε_{mf}	Porosidade do leito.	-
F_0	Vazão molar do gás de reciclo.	mol/s
$F_{E,i}$	Vazão molar do componente E na zona de reação i do reator, onde E pode se referir a alquil-alumínio (A), sítio potencial (C_p), sítio ativo (P_0^k), sítios mortos (C_d) ou momentos de ordem zero ($\mu_{0,i}^k$ e $\lambda_{0,i}^k$), um ($\mu_{\delta_i}^k$ e $\lambda_{\delta_i}^k$) ou dois (λ_2), o índice i se aplica a zona de reação.	mol/m ³
F_i	Fator de escalonamento dos estados.	variável
$F_{j,i}$	Vazão molar do componente j na zona de reação i do reator, onde j pode ser monômero do tipo i (M_i), hidrogênio (H), nitrogênio (N), oxigênio (O) ou inerte orgânico saturado (I_{os}).	mol/m ³

f_p	Fator de perda global do monômero i no sistema de descarga de polímero.	-
F_w	Vazão molar da água resfriada no trocador de calor.	mol/s
g	Aceleração da gravidade.	m/s ²
H	Altura do leito.	m
H_f	Entalpia associada à corrente de alimentações de gases frescos do reator.	cal/s
H_g	Entalpia associada ao gás de reciclo que retorna ao reator pela sua base	cal/s
H_{reac}	Entalpia associada à reação de polimerização que ocorre no reator	cal/s
H_{top}	Entalpia associada ao polímero e ao gás de reciclo que deixam o reator	cal/s
k_{0i}^j	Constante pré-exponencial da reação i , no sítio j .	s ⁻¹ , cm ³ /(mol.s)
K_C	Ganho do controlador	min
k_i^j	Velocidade da reação i , no sítio tipo j .	s ⁻¹ , cm ³ /(mol.s)
LB_i	Limite inferior do escalonamento dos estados.	variável
$\lambda_{\bar{f}}^k$	Número de moles do momento de ordem \bar{f} do polímero <i>bulk</i> , produzido pelo sítio k .	mol
$\mu_{\bar{f},i}^k$	Número de moles do momento de ordem \bar{f} do polímero vivo, produzido pelo sítio k e terminado em monômero do tipo i .	mol
\bar{M}_0	Massa molar média do gás de reciclo.	g/mol
\bar{M}_A	Massa molar do alquil-alumínio.	g/mol
\bar{M}_f	Massa molar média da corrente de alimentações de gases frescos.	g/mol
\bar{M}_g	Massa molar média do gás no reator.	g/mol
M_{I0}	Inventário total molar no lado do gás no trocador de calor	mol
M_{Iw}	Inventário total molar no lado da água no trocador de calor	mol
\bar{M}_j	Massa molar do componente gasoso j .	g/mol
\bar{M}_w	Massa molecular média em massa do polímero.	g/mol
m_B	Massa do leito.	g
MI	Índice de fluidez do polímero.	g/(10 min)
m_R	Massa metálica do reator.	g
$m_{Sis} \cdot c_{pSis}$	Capacidade térmica do reator associada à estrutura metálica e ao leito.	cal/K
μ	Viscosidade do gás.	g/(m.s)
N	Número de estágios de troca térmica do trocador de calor.	-
\bar{n}	Vetor composto pelo número de unidades repetitivas de cada tipo de monômero incorporada ao polímero em questão	-
nm	Número de monômeros usados na simulação.	-
ns	Número de sítios usados na simulação.	-
$\nu_{\bar{f}}^k$	Número de moles do momento de ordem \bar{f} do polímero morto, produzido pelo sítio k .	mol
mon_{inc}	Taxa de monômero incorporado ou produção.	g/s
O_i^j	Ordem de reação, onde o índice i representa a reação e j o tipo de sítio.	

P	Pressão no reator	bar
P_{cin}	Pressão do gás de reciclo na entrada do compressor	bar
P_{cout}	Pressão do gás de reciclo na saída do compressor	bar
P_o^k	Número de móis de sítios ativos do tipo k .	mol
$P_{\bar{n},i}^k$	Número de móis de polímero vivo, com comprimento de cadeia \bar{n} , com sítio ativo do tipo k e terminada no monômero i	mol
Q	Taxa dinâmica de remoção de calor no trocador.	cal
Q_0	Vazão volumétrica do gás de reciclo.	cm ³ /s
Q_p	Vazão volumétrica retirada de produto.	cm ³ /s
Q_{ss}	Taxa de remoção de calor no estado estacionário no trocador.	cal
Q_v	Vazão volumétrica da purga.	cm ³ /s
R	Constante universal dos gases ideais.	cal/(mol.K)
R_i^j	Taxa de reação, onde o índice i representa a reação e componentes envolvidos e j o tipo de sítio e polímero.	mol/s
ρ_i	Massa específica da fase i , onde i se refere às fases emulsão (g) e sólida (s).	g/m ³
Re_{mf}	Reynolds nas condições de mínima fluidização.	-
Re_p	Reynolds da partícula.	-
$r_{z_{RO}}$	razão molar entre o oxigênio e o monômero 1	-
τ	Constante de tempo associada à taxa de remoção de calor no trocador.	s
T	Temperatura do leito.	K
T_0	Temperatura do gás de reciclo na saída do trocador de calor.	K
$T_{0,ss}$	Temperatura do gás de reciclo no estado estacionário	K
T_D	Constante de tempo da ação derivativa do controlador.	min
T_f	Temperatura ponderada à corrente de alimentações de gases frescos.	K
T_{fi}	Temperatura de cada componente gasoso j na corrente de alimentação de gases frescos.	K
T_{gi} ou	Temperatura do gás de reciclo na entrada do trocador (no estágio N+1 de troca térmica).	K
$T_{g,N+1}$		
T_I	Constante de tempo da ação integral do controlador.	min
T_{ref}	Temperatura de referência do sistema.	K
T_{tw}	Temperatura da água resfriada na saída da torre de resfriamento.	K
T_{wi} ou	Temperatura da água resfriada na entrada do trocador (no estágio 0 de troca térmica).	K
$T_{w,0}$		
U_0	Velocidade do gás na base do leito.	m/s
U_b	Velocidade de subida das bolhas através do leito.	m/s
UB_i	Limite superior do escalonamento dos estados.	variável
U_e	Velocidade do gás na emulsão.	m/s
U_{mf}	Velocidade do gás nas condições de mínima de fluidização.	m/s
U_r	Razão entre a velocidade do gás na base do leito e a de mínima de fluidização.	-

U_T	Velocidade terminal da partícula.	m/s
V	Volume do reator.	m ³
V_i	Volume da fase i , onde i se refere a fases emulsão (g), bolha (b), seção de expansão (d), sólida (s) e gás adsorvida (gs).	m ³
W_0	Vazão mássica do gás de reciclo no reator.	g/s
W_A	Vazão mássica de alquil-alumínio alimentado no reator.	g/s
W_{cat}	Vazão mássica de catalisador alimentada no reator.	g/s
W_f	Vazão mássica da corrente de alimentações de gases frescos.	g/s
W_{fi}	Vazão mássica da corrente de alimentações de gases frescos, onde j pode ser monômero do tipo i (M_i), hidrogênio (H), nitrogênio (N), oxigênio (O) ou inerte orgânico saturado (I_{os}).	g/s
W_{tw}	Vazão mássica da água a ser resfriada na torre de resfriamento.	g/s
W_v	Vazão mássica da purga.	g/s
W_w	Vazão mássica de água na entrada (e na saída) no trocador de calor.	g/s
$x_{E,i}$	Fração molar do componente E na zona de reação i do reator, onde E pode se referir a alquil-alumínio (A), sítio potencial (C_p), sítio ativo (P_0^k), sítios mortos (C_d) ou momentos de ordem zero ($\mu_{0,i}^k$ e $\lambda_{0,i}^k$), um ($\mu_{\delta_i}^k$ e $\lambda_{\delta_i}^k$) ou dois (λ_2), o índice i se aplica a zona de reação.	-
x_i	Estado não escalonado.	variável
x_{ie}	Estado escalonado.	-
x_j	Fração molar do componente gasoso j no reator.	-
$x_{j,i}$	Fração molar do componente gasoso j na zona de reação i do reator, onde j pode ser monômero do tipo i (M_i), hidrogênio (H), nitrogênio (N), oxigênio (O) ou inerte orgânico saturado (I_{os}).	-
γ	Relação entre os calores específicos molares à pressão (\bar{c}_{pg}) e a volume (\bar{c}_{vg}) constante do gás.	-
