

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

**Modelagem da Cinética de Polimerização
em Lama de Eteno**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Adriano Giraldi Fisch

Porto Alegre

2004

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

Modelagem da Cinética de Polimerização em Lama de Eteno

Adriano Giraldi Fisch

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

Orientadores:

Prof. Dr. Argimiro Resende Secchi

Prof. Dr. Nilo Sérgio Medeiros Cardozo

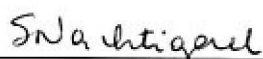
Porto Alegre

2004

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

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação, elaborada por Adriano Giraldi Fisch, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia.

Comissão Examinadora:



Prof.ª. Dra. Sônia Marli Bohr Nachtigall



Prof. Dr. João Henrique Zimnoch dos Santos



Prof. Dr. Nilson Romeu Marcílio

Agradecimentos

A todos os amigos do Departamento de Engenharia Química da UFRGS pelo incentivo dado para o término deste trabalho e que de forma alguma me negaram ajuda quando pedi.

Aos professores do departamento, em especial aos meus orientadores, Argimiro e Nilo, que deram a oportunidade de complementar meus conhecimentos e que com paciência me auxiliaram nesta tarefa.

À minha família pelo apoio e torcida, em especial a minha esposa, Paula, que sempre esteve a meu lado me dando forças e auxiliando para o sucesso deste trabalho.

À empresa Braskem S.A. e seus colaboradores pela oportunidade de desenvolver o trabalho e, um obrigado especial ao Eng. Gustavo Neumamm.

Também, um obrigado aos órgãos de fomento a pesquisa – CAPES e FAPERGS.

Resumo

A modelagem matemática é uma ferramenta que apresenta diversas vantagens no estudo de processos industriais como, por exemplo, entender e desenvolver tecnologias, avaliar o impacto de variáveis nas propriedades do produto, estudos de redução de custos de produção e de impacto ambiental. O objetivo deste trabalho é desenvolver e validar um modelo matemático para um reator de bancada de polimerização em lama de eteno, enfatizando o desenvolvimento do modelo cinético.

O modelo do reator contemplou: 1) modelo de troca térmica; 2) modelo termodinâmico; 3) modelo de transferência de massa gás-líquido e 4) modelo cinético. Para uma melhor predição do modelo foi realizada a estimação de alguns dos seus parâmetros conforme uma metodologia que compreendeu a análise de sensibilidade paramétrica e das variáveis de entrada do modelo e os efeitos de um planejamento de experimentos para a geração dos dados experimentais.

A metodologia utilizada mostrou-se eficiente na avaliação do modelo quanto as suas características de predição, ajudando na identificação de possíveis falhas e evidenciando as vantagens de uma adequada metodologia experimental. Uma etapa determinante para o processo de estimação dos parâmetros é a escolha dos dados de saída a utilizar para a estimativa de determinado parâmetro. A modelagem do reator experimental mostrou-se satisfatória em todos os aspectos do processo (troca térmica, cinética, termodinâmica e transferência de massa), pois o modelo prediz com precisão as características encontradas nos experimentos. Assim, este pode ser utilizado para avaliar o mecanismo reacional envolvido de forma a aproximar-se das reais características do processo.

Palavras-chave: modelagem, polimerização, polietileno, Ziegler-Natta, catálise heterogênea, equilíbrio líquido-vapor.

Abstract

Mathematical modeling are tools that have several advantages in the study of industrial process, such as the understanding and the development of technologies, evaluation of the impact of the variables in product properties, studies of cost reduction and environmental impact. This work has the goal of developing and validating a mathematical model for a bench-scale semi-batch reactor of slurry polymerization of ethylene, emphasizing the development of a kinetic model.

The complete model for the reactive system includes equations corresponding to: 1) the kinetic model, 2) the heat exchange process, 3) the phase thermodynamic equilibrium and 4) gas-liquid mass transfer. Some model parameters were estimated to improve the quality of prediction. This was performed through a methodology of parametric and input variable sensitivity analysis and the effects of an experimental design.

The used methodology showed to be efficient to evaluate the predictive characteristics through the identification of faults at the description of process by the model. The choice of output data to use in the parameter estimation was a determinant step in the developing of the estimation process. The resulting model showed to be appropriate to represent the aspects of the process (thermal exchange, kinetic, thermodynamic and mass transfer), predicting accurately characteristics found in the experiments. Thereby, the model can be used to evaluate the reaction mechanism.

Key word: modeling, polymerization, polyethylene, Ziegler-Natta, heterogeneous catalysis, liquid-vapor equilibrium.

Sumário

Sumário	vii
Lista de figuras	ix
Lista de tabelas	xi
Introdução	1
1.1 Estrutura da dissertação.....	4
Revisão Bibliográfica	5
2.1 O polietileno	5
2.1.1 Tipos de polietileno	5
2.1.2 Processos de polimerização.....	7
2.2 Catalisadores Ziegler-Natta (Z-N).....	9
2.2.1 Ligação Ti - suporte	14
2.2.2 Ativação do catalisador	16
2.3 Reação de polimerização com catalisadores Z-N	16
2.3.1 Iniciação e propagação.....	16
2.3.2 Transferência e terminação	19
2.4 O processo de polimerização em lama de eteno com catalisadores Z-N suportados.....	22
Modelagem	25
3.1 Modelo de troca térmica.....	26
3.1.1 Balanço térmico no poço do termopar	27
3.1.2 Balanço térmico no reator	27
3.1.3 Balanço térmico na parede do reator	29
3.1.4 Balanço térmico na camisa.....	29
3.1.5 Coeficientes de troca térmica convectivos.....	30
3.1.6 Propriedades físicas.....	31
3.2 Modelo Reacional.....	34
3.2.1 Modelo cinético de polimerização	35
3.2.2 Balanço de massa	37
3.3 Modelo termodinâmico para equilíbrio líquido-vapor	48
3.4 Implementação do modelo	55
3.5 Parâmetros a estimar	56
Metodologia Experimental	58
4.1 Sistema reacional de bancada.....	58
4.2 Reagentes	59
4.3 Limpeza da vidraria, reator e outros materiais.....	59
4.4 Metodologia para o estudo da ativação do catalisador.....	59
4.5 Metodologia para a polimerização	60

4.6 Planejamento experimental.....	60
4.6.1 Modelo de troca térmica.....	61
4.6.1 Modelo reacional.....	62
Resultados e Discussões	66
5.1 Análise de sensibilidade do modelo e efeitos do planejamento experimental.....	66
5.2 Modelagem da reação de ativação do catalisador	76
5.3 Estimação dos parâmetros do modelo termodinâmico.....	77
5.4 Estimação dos parâmetros do modelo térmico.....	80
5.5 Estimação dos parâmetros do modelo reacional.....	84
5.6 Simulação do modelo.....	91
Conclusões.....	95
Aplicação da Técnica dos Momentos da Distribuição a Modelagem	
Cinética	102
A.1 Equações químicas para as reações.....	102
A.1.1 Reação de iniciação.....	102
A.1.2 Reação de propagação.....	102
A.1.3 Reação de transferência e terminação.....	102
A.1.4 Reação de desativação do catalisador e eliminação de impurezas.....	103
A.2 Equações matemáticas para as reações.	103
A.2.5 Para o sítio ativo.....	103
A.2.6 Para o monômero.....	103
A.2.7 Para o polímero vivo.	103
A.2.8 Para o polímero vivo e morto de tamanho r.	103
A.2.9 Para o hidrogênio.....	104
A.3 Definição e aplicação do momento da distribuição para a solução do sistema de equações diferenciais.....	104
A.3.1 Definições.....	104
A.3.2 Momento de ordem zero.....	105
A.3.3 Momento de ordem 1.	106
A.3.4 Momento de ordem 2.	107
A.3.5 Momento de ordem 3.	107
A.3.6 Balanço de massa envolvendo demais compostos.	108
A.3.7 Médias das massas molares e distribuição das cadeias.....	109
Taxa de Reação Simplificada.....	110
Comparação entre a Predição do Modelo e os Dados Experimentais	112
Considerações Básicas sobre Técnicas de Estimação de Parâmetros.....	119
D.1 Estimação por mínimos quadrados.....	119
D.2 Estimação por máxima verossimilhança	120
Especificações do Reator de Bancada	122
Simbologia	123

Lista de figuras

Figura 1.1:	Principais aplicações do PEAD no Brasil em 1994.	2
Figura 2.1:	Conversão entre as formas cristalinas do $TiCl_3$	12
Figura 2.2:	Estrutura cristalina para a ligação do $MgCl_2:TiCl_4$	15
Figura 2.3:	Ti com coordenação 6(A) e 5(B) sobre superfície (110).	15
Figura 2.4:	Sítios dinucleares sobre superfície (100) (A) e (110) (B). O Ti é indicado pelas bolas claras.	15
Figura 2.5:	Reação de ativação de sítio dada por <i>Nitta et al. (2002)</i>	16
Figura 2.6:	Mecanismo proposto por <i>Sakai (1994)</i> para a adição de unidades monoméricas utilizando-se de um sítio ativo bimetálico.....	17
Figura 2.7:	Mecanismo proposto por <i>Sakai (1994)</i> para a adição de unidades monoméricas utilizando-se de um sítio ativo monometálico.....	18
Figura 2.8:	Perfil de energia potencial para o mecanismo proposto por <i>Sakai (1994)</i>	18
Figura 2.9:	Etapas principais da adição da segunda molécula de monômero à cadeia polimérica segundo <i>Boero et al. (1999)</i>	19
Figura 2.10:	Reações de transferência/terminação por H_2	20
Figura 2.11:	Reações espontâneas de transferência e terminação de cadeia polimérica por <i>Cavallo et al. (1998)</i>	20
Figura 3.1:	Esquema simplificado do sistema de bancada.	26
Figura 3.2:	Detalhe do reator semi-batelada de bancada.....	26
Figura 3.3:	Partição inicial dos sítios ativos em função do parâmetro β	39
Figura 4.1:	Experimentos utilizados para a estimação da variância experimental nas medidas de temperaturas.....	61
Figura 4.2:	Dados da corrida experimental 1 utilizados para a estimação dos parâmetros do modelo de troca térmica – perfil da temperatura do banho e termopar.	62
Figura 4.3:	Dados da corrida experimental 2 utilizados para a estimação dos parâmetros do modelo de troca térmica – perfil da temperatura do banho e termopar.	62
Figura 4.4:	Dados experimentais utilizados para a estimação dos parâmetros do modelo de troca térmica – perfil de velocidade de agitação.	62
Figura 5.1:	Atividade do catalisador para relações diversas de cocatalisador.....	71
Figura 5.2:	Concentração do Cl^1 durante a reação de ativação do catalisador.	77
Figura 5.3:	Concentração do Al^{+3} durante a reação de ativação do catalisador.	77
Figura 5.4:	Erro relativo da predição de Z_G	80
Figura 5.5:	Erro relativo da predição de K_M	80
Figura 5.6:	Erro relativo da predição de K_{hx}	80
Figura 5.7:	Variância experimental das medidas de temperatura do banho termostático e do reator.....	81
Figura 5.8:	Perfis experimental (a), predito (a) e erro absoluto (b) de T_t para a curva de estimação 1.	82
Figura 5.9:	Perfis experimental (a), predito (a) e erro absoluto (b) de T_t para a curva de estimação 2.	83

Figura 5.10: Perfis experimental (a), predito de T_f (a) e erro absoluto (b) para a curva de validação.....	84
Figura 5.11: Atraso no ELV devido a transferência de massa G-L. Dados preditos (linha clara) e experimentais (linha escura).	88
Figura 5.12: Validação com experimento de variação de temperatura do reator.	90
Figura 5.13: Validação com experimento de variação de pressão do reator.	91
Figura 5.14: Principais influências do H_2 sobre a polimerização.....	92
Figura 5.15: Influência da temperatura sobre R_{pol}	93
Figura 5.16: Influência da temperatura sobre monômero na fase líquida.	93
Figura 5.17: Influência da pressão parcial de monômero.....	93
Figura 5.18: Influência da relação Al/Ti.....	94
Figura 5.19: Influência da massa de polímero sobre o h_r	94

Lista de tabelas

Tabela 2.1:	Descrição dos processos de polimerização.....	8
Tabela 2.2:	Características dos catalisadores na polimerização de propeno.	14
Tabela 2.3:	Reações consideradas no modelo proposto por <i>Zacca e Ray (1993)</i>	21
Tabela 2.4:	Valores de constantes cinéticas encontradas na literatura para polimerização de eteno.....	21
Tabela 3.1:	Valores de T_m^{red} para o processo <i>slurry</i> de PEAD.....	49
Tabela 3.2:	Parâmetros que necessitam de estimativas.	57
Tabela 4.1:	Variáveis do modelo de troca térmica.....	61
Tabela 4.2:	Variáveis do modelo reacional.....	63
Tabela 4.3:	Matriz experimental 2^{4-1} para o 1° tipo de experimento.....	64
Tabela 4.4:	Efeitos confundidos com o fracionamento da matriz experimental.	64
Tabela 4.5:	Condições para o 2° tipo de experimento – variação na temperatura do termopar e na pressão do monômero.....	65
Tabela 4.6:	Condições para o 3° tipo de experimento – corridas sem H ₂	65
Tabela 4.7:	Parâmetros estimados com o planejamento experimental proposto.....	65
Tabela 5.1:	Valores encontrados na literatura para os parâmetros do modelo.....	67
Tabela 5.2:	Condições utilizadas na simulação da análise de sensibilidade.	67
Tabela 5.3:	Matriz de sensibilidade dos parâmetros sobre as respostas.....	68
Tabela 5.4:	Influência dos parâmetros nas respostas do sistema através da análise de sensibilidade - simulação sem H ₂	70
Tabela 5.5:	Influência dos fatores de controle nas respostas do sistema através da análise de sensibilidade.	70
Tabela 5.6:	Taxa de reação média para as corridas do planejamento fatorial fracionado.....	73
Tabela 5.7:	Condições para os experimentos segundo o planejamento fatorial.....	73
Tabela 5.8:	Efeitos dos fatores sobre a taxa de reação e significância para 90% de certeza.....	73
Tabela 5.9:	Valores estimados dos parâmetros do modelo termodinâmico para K_{hx}	78
Tabela 5.10:	Matriz de correlação para os parâmetros de K_{hx}	79
Tabela 5.11:	Valores estimados dos parâmetros do modelo termodinâmico para K_M	79
Tabela 5.12:	Matriz de correlação para os parâmetros de K_M	79
Tabela 5.13:	Valores estimados dos parâmetros do modelo termodinâmico para Z_G	79
Tabela 5.14:	Matriz de correlação para os parâmetros de Z_G	79
Tabela 5.15:	Estimação dos parâmetros do modelo térmico.....	82
Tabela 5.16:	Matriz de correlação entre os parâmetros p_c e p_r	82
Tabela 5.17:	Parâmetros estimados e dados experimentais de ajuste.	85
Tabela 5.18:	Parâmetros não estimados do modelo cinético.....	86
Tabela 5.19:	Estimação dos parâmetros do modelo cinético.	86
Tabela 5.20:	Matriz de correlação da estimação relativa as constantes de velocidade.....	87
Tabela 5.21:	Matriz de correlação da estimação relativa ao calor de reação.	87
Tabela 5.22:	Influência da relação Al/Ti sobre k_{tEsp}	94
Tabela C.1:	Fator de atividade do catalisador (f_a).....	112

Tabela C.2: Comparação entre predição do modelo e dados experimentais utilizados na estimação dos parâmetros.....	113
Tabela F.1: Símbolos utilizados.....	123

Capítulo 1

Introdução

A ciência dos polímeros iniciou no século XIX, em 1830, com Charles Goodyear, através do processo de vulcanização. Aproximadamente cem anos se passaram para então, em meados de 1950, ter-se disponível o primeiro catalisador comercial desenvolvido pelos pesquisadores Karl Ziegler, na Alemanha, e Giulio Natta, na Itália. Este fato teve uma grande importância acadêmica e científica na química macromolecular e levou a um ótimo desenvolvimento da indústria de polímeros até os dias atuais (*Cerruti, 1999*). Os pesquisadores, em 1963, acabam por partilhar o Prêmio Nobel de Química.

O polietileno é uma poliolefina originada da polimerização do eteno com um desenvolvimento acentuado correspondendo a aproximadamente 40% dos 60% da demanda mundial de termoplásticos (*Coutinho, Mello e Santa Maria, 2003*). No Brasil, as poliolefinas representam cerca de 65%, dos quais 43% correspondem aos polietilenos, sendo que este mercado brasileiro cresce em um ritmo duas vezes superior ao do Produto Interno Bruto (PIB). Entre 1999 e 2000, as vendas aumentaram em mais de 150 mil toneladas (cerca de 10% da produção nacional). O mercado de polietileno linear avança acentuadamente sobre a resina de baixa densidade convencional, cujas vendas estão estagnadas e a sua produção apresenta tendência de queda. Enquanto o volume de produção do polietileno linear de baixa densidade cresceu 25% entre 1999 e 2000 e o de alta densidade aumentou 17%, o de baixa densidade convencional caiu 2%. Esta situação de crescimento é observada desde o início da produção em escala comercial, aos meados dos anos 50, e o seu excepcional desenvolvimento deve-se principalmente à:

- ótima versatilidade em termos de propriedades possibilitando as mais diversas aplicações;
- o aspecto ambiental – poliolefinas são absolutamente atóxicas e consideradas inertes ao meio ambiente;
- menor consumo de energia de produção com respeito a outros materiais compatíveis na mesma função;

- baixo custo devido a disponibilidade abundante de matéria-prima;
- baixo custo de obtenção, adotando processos muito versáteis e não poluente.

Tendo estas características, sua utilização tornou-se ampla e os polietilenos encontram aplicação nos segmentos de filmes (PEBD) e embalagens (PEAD), inclusive para alimentos e produtos farmacêuticos devido sua não toxicidade. O PEBD ainda tem aplicação em: brinquedos, utilidades domésticas variadas, revestimentos de fios e cabos, tubos, mangueiras (Coutinho, Mello e Santa Maria, 2003). A Figura 1.1 ilustra as aplicações do PEAD no Brasil em 1994, fornecendo uma idéia sobre a ampla aplicação desta poliolefina.

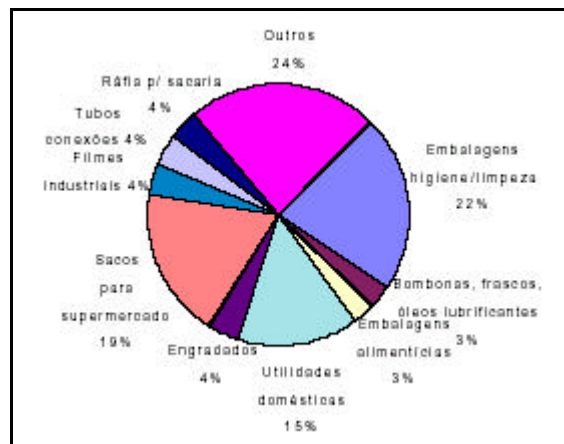


Figura 1.1: Principais aplicações do PEAD no Brasil em 1994 (Montenegro, 2002).

Segundo Montenegro (2002), a indústria petroquímica brasileira apresenta quatro fases de desenvolvimento distintas. A inicial estendeu-se desde o final da década de 40 até 1964. Nesse período, algumas pequenas fábricas foram implantadas por empresas privadas, quase sempre subsidiárias de multinacionais, e lançaram-se os primeiros empreendimentos estatais. A segunda fase, de 1965 a meados da década de 70, ocorreu após as definições políticas e legislativas tomadas pelo governo federal entre 1965 e 1967, tendo como empreendimento mais importante a implantação do primeiro pólo petroquímico, em Mauá (SP), inaugurado em 1972. A fase seguinte, que pode ser situada entre meados da década de 70 e o ano de 1990, foi marcada por extraordinária expansão e descentralização da indústria. Durante esse período, construíram-se, num único decênio, os pólos de Camaçari (BA) e Triunfo (RS), implantadas respectivamente em 1978 e 1982, e ainda foram ampliadas, no final do período, as capacidades de todos os pólos. Finalmente, desde 1990, vem transcorrendo a fase de reestruturação como um todo, por via de privatizações, aquisições, parcerias, fusões, etc., para iniciar um novo período de expansão.

Com a abertura da economia e a redução de barreiras à entrada no mercado brasileiro, é preciso que as empresas do país tenham competitividade internacional, mantendo custos compatíveis com o mercado globalizado. Atualmente, o aspecto ambiental também está orientando indústrias químicas a desenvolverem seus processos em termos de tecnologias limpas, além da competitividade econômica oriunda da gestão de blocos comerciais e a globalização. Assim, o melhor caminho para as corporações é o desenvolvimento de seus processos de produção contribuindo com soluções para uma

produção mais limpa e com baixos custos. Para tanto é necessário um conhecimento total e amplo de seu processo, oriundo de pesquisas e desenvolvimentos de tecnologia (*Albizzati e Galimberti, 1998*).

O estudo do processo pode ser traduzido em um modelo matemático do mesmo, o qual servirá para entender e desenvolver através de simulações novas propostas de tecnologias, avaliando seu impacto nas propriedades do produto, custo de produção e no meio ambiente, por exemplo. Para os processos de polimerização, a obtenção de modelos que descrevam com precisão as suas reações é de suma importância para a análise de processos industriais, tendo aplicação em desenvolvimento de novos produtos, novos processos, controle, supervisão e otimização do processo.

Na engenharia de controle, muitas vezes é necessário conhecer o comportamento do processo quando sofre alguma perturbação. Neste caso, pode-se experimentar variações em correntes do processo e analisar sua resposta diretamente na planta em operação. Experimentos deste tipo são economicamente e operacionalmente dispendiosos. Modelos matemáticos, quando disponíveis, podem responder questões deste tipo com rapidez e custo quase zero e, dependendo da qualidade do modelo, sem perda de informações. Modelos destinados a aplicações de controle precisam estar fenomenologicamente corretos, mas, em geral, não precisam ser extremamente precisos pois neste caso, há mais interesse nas não linearidades do modelo, no seu comportamento dinâmico e nos ganhos em relação às entradas do que na precisão do resultado.

A engenharia de processos está interessada em modelos matemáticos principalmente para otimização das condições de operação e compreensão do processo. Modelos destinados a esta aplicação devem, além de ser fenomenologicamente corretos, prever com relativa precisão as saídas de interesse.

O desenvolvimento de produtos envolve a exploração de novas condições de operação e portanto o modelo deve prever corretamente extrapolações para regiões não utilizadas na validação do modelo, em geral baseada em dados de processo existentes. Nesta aplicação é interessante que o modelo tenha previsão de propriedades do produto que, em muitos casos, não são parâmetros de controle do processo produtivo mas são de importância ímpar para a caracterização e formulação de produtos específicos a um mercado consumidor.

O presente trabalho tem o objetivo de elevar o nível de conhecimento sobre o processo de produção de polietileno com catalisadores Ziegler-Natta, através do desenvolvimento e da validação de um modelo cinético para o processo de polimerização de eteno em fase líquida (hexano) com catalisador Ziegler-Natta, considerando os avanços obtidos nos mecanismos de reação e seus efeitos sobre o processo de polimerização e sobre o polímero.

1.1 Estrutura da dissertação

No capítulo 2 descreve-se os processos de produção de polioleofinas, propriedades importantes do polímero e, também, é realizada uma revisão bibliográfica sobre: catalisadores tipo Ziegler-Natta, mecanismo e cinética da reação e modelagem do processo *slurry* de polimerização.

No capítulo 3 é realizada a modelagem do reator incluindo: modelo térmico, modelo termodinâmico e reacional.

No capítulo 4 é descrito a metodologia experimental utilizada para disponibilizar dados para avaliação e ajuste do modelo.

No capítulo 5 é realizada uma discussão sobre os resultados obtidos.

No capítulo 6 é concluído o trabalho com sugestões a futuros estudos.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

2.1 O polietileno

O polietileno é constituído basicamente de carbono e hidrogênio e suas propriedades estão relacionadas diretamente com sua distribuição de massa molar e a configuração das cadeias, que podem apresentar insaturações e ramificações. A grande variedade de produtos deve-se basicamente às ramificações existentes nas cadeias que modificam as propriedades do polímero como a cristalinidade, empacotamento e densidade do polímero.

O polietileno é classificado de acordo com suas propriedades químicas e físico-químicas e de acordo com os processos produtivos. Estes processos podem ser classificados quanto à natureza da espécie ativa e quanto ao meio reacional envolvido, sendo que define-se como espécie ativa aquela espécie química com capacidade de gerar novas cadeias de polímeros e promover o crescimento destas. Uma descrição dos tipos de polietilenos, seus processos de produção e propriedades pode ser encontrado em *Peacock (2000)* sendo descrita a seguir.

2.1.1 Tipos de polietileno

Os polietilenos são classificados agrupando-se, segundo suas características químicas e físico-químicas, como:

Polietileno de alta densidade: o polietileno de alta densidade (PEAD) caracteriza-se, estruturalmente por apresentar poucas ramificações ou defeitos na rede cristalina. Isso faz com que essa resina apresente alto grau de cristalinidade, que se reflete nos seus valores de densidade, normalmente entre 0,94-0,97 g/cm³. Também pode ser chamado de polietileno linear (PEL).

Polietileno de baixa densidade: por apresentar uma substancial concentração de ramificações, o polietileno de baixa densidade (PEBD) apresenta um grau de cristalinidade mais baixo em relação ao PEAD, o que resulta numa densidade mais baixa, entre 0,90-0,94 g/cm³. Esse tipo de produto é normalmente obtido em reatores de alta pressão, tendo como característica a obtenção de ramificações longas de cadeia.

Polietileno linear de baixa densidade: as resinas de polietileno linear de baixa densidade (PEBDL) consistem de moléculas de cadeia linear ligadas a grupos alquil, obtidos empregando-se comonômeros como buteno e hexeno. A separação normal entre esses grupos é normalmente entre 25 e 100 átomos de carbono. O resultado da adição do comonômero é a redução da densidade com relação ao PEL, que nesse caso fica entre 0,90-0,94 g/cm³.

Polietileno de baixíssima densidade: o polietileno de baixíssima densidade (PEUBD) é obtido utilizando o mesmo método do PEBDL, só que para concentrações de ramificações muito mais altas, com separação típica entre as ramificações de 7 e 25 átomos de carbono. Como resultado são obtidas densidades entre 0,86-0,90 g/cm³.

Copolímeros de ésteres vinílicos e eteno: dos copolímeros de ésteres vinílicos e eteno, o mais utilizado é o copolímero de eteno e acetato de vinila (EVA), produzido em processos de alta pressão como o PEBD, contendo também ramificações curtas e longas. A inclusão do grupo polar acetato faz com que o polímero forme aglomerados. Em pequenas quantidades a resina obtida tem fisicamente o mesmo comportamento do PEBDL, e em maiores níveis de incorporação a resina apresenta comportamento elastomérico. Devido à incorporação do oxigênio, essas resinas apresentam densidades, para uma dada cristalinidade, superiores às das resinas contendo apenas carbono e hidrogênio.

Ionômero do polietileno: os ionômeros são copolímeros de eteno e ácidos acrílicos que foram neutralizados (total ou parcialmente) formando sais fundidos. As condições para essa polimerização são as mesmas que as do PEBD e, por isso, além dos grupos polares eles ainda apresentam todos os tipos de ramificações existentes no PEBD. As interações entre os cátions metálicos e os grupos de diferentes cadeias tendem a formar aglomerados. A combinação desses fatores e a alta massa atômica do oxigênio e dos átomos de metal fazem com que a densidade dessa resina seja a mais alta entre os polietilenos.

Polietileno entrecruzado: o polietileno com ligações cruzadas é um tipo de polietileno modificado quimicamente pela ligação entre átomos de carbono de diferentes moléculas de polímeros ou através do emprego de siloxanos. Essas ligações podem ocorrer de intervalos de dezenas até milhares de átomos de carbono, e o resultado dessa modificação é um aumento da densidade do polímero.

Polietileno de alta densidade de altíssima massa molar: sua massa molar está na faixa de 3.000.000 a 6.000.000 g/mol e densidade entre 0,93 e 0,94 g/cm³. Ele apresenta alta resistência ao desgaste, baixo coeficiente de fricção, é fisiologicamente inerte, auto lubrificante e possui alta resistência a produtos químicos corrosivos, exceto a ácidos oxidantes.

2.1.2 Processos de polimerização

Os processos classificados quanto à natureza da espécie ativa são:

Polimerização via radicais livres: São aquelas reações nas quais a espécie ativa é um radical livre. Nas polimerizações por radical livre, no mínimo 4 etapas ocorrem durante a polimerização: 1) reação de iniciação, a qual gera continuamente radicais durante a polimerização; 2) reação de propagação, a qual é responsável pelo crescimento da cadeia polimérica por adição de monômero ao radical; 3) reação de terminação bimolecular entre 2 radicais e 4) reação de transferência de cadeia. Radicais livres podem ser gerados pela decomposição química de azo compostos e peróxidos, termicamente ou por radiação gama. A polimerização é altamente exotérmica e a viscosidade pode aumentar significativamente a baixas conversões em processos *bulk*.

Polímeros produzidos via radical livre são predominantemente atáticos e, no caso do polietileno, altamente ramificados. Neste processo a microestrutura da cadeia do polímero e sua distribuição de massas molares são muito independentes do mecanismo de iniciação e do iniciador.

Polimerização por coordenação: Neste tipo de polimerização as espécies ativas são os centros ativos presentes no catalisador, os quais consistem de um composto organometálico de um metal do grupo I-III e um haleto ou outro derivado do grupo IV-VIII (metais de transição). Diferentes tipos de sítios ativos existem onde cada um possui uma constante de propagação diferente, produzindo uma ampla distribuição de massas molares. O tempo de vida destes sítios são da ordem de $100-10^6$ s (Kiparissidis, 1996). Neste tipo de polimerização o catalisador influencia toda a adição de monômero durante a etapa de crescimento da cadeia polimérica e como consequência influencia os mecanismos de propagação, terminação e transferência. Com o advento deste tipo de processo através da utilização de catalisadores Ziegler-Natta, tem sido possível produzir polímeros altamente isotáticos e polietileno linear de alta densidade. Muitos sistemas catalíticos tipo Ziegler-Natta tem sido desenvolvidos para produzir polímeros com α -olefinas com alta massa molar e microestrutura altamente regular.

Quanto ao meio reacional os processos são classificados como:

Lama (slurry): É caracterizada pela existência de uma fase líquida (solvente e gases dissolvidos), uma fase gás (monômero, co-monômero, H_2 e O_2 , por exemplo) e uma fase sólida (polímero + catalisador). O excelente controle de temperatura é o maior atrativo deste processo, por outro lado, o inchamento do polímero, devido ao solvente, é o maior problema uma vez que reduz a taxa de polimerização. A polimerização *slurry* é um processo comum para a produção comercial de homopolímeros, copolímeros aleatórios e em bloco com catalisadores Ziegler-Natta. A homopolimerização pode ser feita em um ou mais reatores em série sendo que suas condições operacionais podem ser diferentes, permitindo obter polímeros com diferentes propriedades e aplicações comerciais. Embora o processo *slurry* possua um custo alto quando comparado a processos mais modernos, ainda existem diversas plantas operando, devido as características diferenciadas do polímero formado, como a alta

polidispersão. O processo *slurry* será abordado no item 2.4 deste capítulo em maiores detalhes devido a ser este o processo que será modelado em escala laboratorial neste trabalho.

Solução: Neste processo existe apenas uma única fase, consistindo de uma solução homogênea de monômero e polímero em um dado solvente, operando acima de 140°C para permitir a solubilização do polímero cristalino nos hidrocarbonetos alifáticos utilizados como solvente. Este processo foi utilizado na produção de polipropileno com propriedades físicas muito específicas que não eram possíveis de serem obtidas nos processos *slurry*. O processo em solução tem a vantagem que a viscosidade pode ser reduzida, facilitando a remoção do calor de reação. Entretanto, a separação do polímero da solução é freqüentemente uma operação dispendiosa. Atualmente não é utilizado.

Massa (bulk): Neste processo o agente diluente é o próprio monômero liquefeito sob pressão. A utilização do monômero líquido como meio de polimerização possui 2 vantagens em relação ao uso de solventes ou diluentes: alta taxa de reação devido à alta concentração de monômero e a eliminação da etapa de recuperação do solvente (processo mais simples). É utilizado na produção de polipropileno.

Fase gás: A característica que distingue o processo de polimerização em fase gás é o fato de não haver a presença de fase líquida na reação. O monômero gasoso reage diretamente na superfície do catalisador e também serve como agitador do leito de partículas poliméricas em crescimento.

A Tabela 2.1 mostra um resumo das características dos processos de polimerização.

Tabela 2.1: Descrição dos processos de polimerização

Processo >	Alta pressão convencional	Alta pressão <i>bulk</i>	Solução	Slurry	Fase gás
Tipos reatores	Tubular e Auto clave	Auto clave	CSTR	Loop e CSTR	Leito fluidizado ou agitado
Pressão operação (bar)	1200 – 3000	600 – 800	~ 100	30 – 35	30 – 35
Temperatura (°C)	130 – 350	200 – 300	140 – 200	85 – 110	80 – 100
Mecanismo reação	Radicais livres	Coordenação	Coordenação	Coordenação	Coordenação
Fase reação	Monômero	Monômero	Solvente	Sólido	Sólido
Densidade (g/cm ³)	0,910 – 0,930	0,910 – 0,955	0,910 – 0,970	0,930 – 0,970	0,910 – 0,970
Índice fluidez (g/10 ⁷)	0,10 – 100	0,8 – 100	0,5 – 105	<0,01 – 80	<0,01 – 200

Todos os processos de polimerização, geralmente, requerem um tratamento pós-reator para o polímero, no qual são separadas das partículas substâncias não reagidas (como monômero) e diluentes (como solvente e água). Sua principal função é permitir que este polímero alcance especificações de pureza adequadas às suas utilizações como, por exemplo, embalagem de alimentos e próteses médicas (no caso PEAD de altíssima massa molar) entre outras.

2.2 Catalisadores Ziegler-Natta (Z-N)

Para entendimento da constituição e do funcionamento dos catalisadores Z-N faz-se necessária uma revisão sobre as reações químicas envolvidas e a expressão de suas velocidades.

Uma reação química é o resultado de choques entre moléculas com energia suficiente e orientação apropriada. A velocidade de reação corresponde, portanto, à frequência com que se sucedem os choques eficazes. A quantidade mínima de energia fornecida ao sistema a fim de que ocorram os choques para produzir reação denomina-se energia de ativação. Esta energia deriva da energia cinética das partículas em movimento sendo que a maioria das colisões fornecem menor energia que este mínimo e não produzem reação. Assim, pode-se exprimir a velocidade pelo produto de 3 fatores sendo que qualquer condição que altere um destes, altera a velocidade de reação.

- Fator de probabilidade: número que traduz a probabilidade que uma colisão se dê com a orientação apropriada. Depende da geometria das moléculas e da reação. Em reações do mesmo tipo não varia grandemente;
- Frequência das colisões: depende (1) da proximidade, maior ou menor, entre as moléculas, ou seja, da concentração; (2) do tamanho das moléculas; (3) da velocidade com que se deslocam, a qual está relacionada com a massa e a temperatura;
- Fator de energia: fração do número de colisões suficientemente energéticas relativas ao seu número total. Este fator depende da temperatura e da energia de ativação.

Com o aumento da temperatura cresce a frequência de colisões e também o fator de energia. Este último tem efeito tão marcante que a ação da temperatura sobre a frequência de colisões não tem importância.

A dimensão e a massa das moléculas, em cada reação, são características que não são possíveis de alterar. As moléculas de maior massa correspondem, a cada temperatura, à menor velocidade e, portanto, menor frequência de colisão. Todavia, como as moléculas de maior massa tem, em geral, também maiores dimensões, a maior massa corresponde a maior frequência de colisões. Os dois fatores que variam operam em sentido contrário e tendem a anular-se mutuamente. Assim, a dependência da velocidade de reação com os fatores pode, geralmente, ser expressa da seguinte maneira:

$$v = Ck_0 e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (2.1)$$

onde, C representa o fator de frequência de colisões – relacionado às concentrações dos reagentes, k_0 representa o fator de probabilidade e a expressão, $e^{\frac{-E_a}{RT}}$, representa a relação existente entre a energia de ativação e a fração dos choques com tal energia. Esta última expressão representa a distribuição de moléculas com velocidade suficiente para converter-se na energia de ativação da reação. Esta relação exponencial tem particular importância, pois indica que pequenas diferenças nos valores de E_a exercem efeitos consideráveis sobre a fração

das colisões suficientemente energéticas e, portanto, sobre a velocidade de reação. Analogamente, estes efeitos ocorrem quando do aumento da temperatura.

É importante descrever também o conceito de estado de transição pois este é ligado diretamente a energia de ativação. A estrutura intermediária dos átomos durante o processo de reação (rompimento e formação de novas ligações), cujo teor energético é a energia de ativação, é conhecida como o estado de transição. Assim a energia de ativação é a diferença de energia existente entre o estado de transição e os reagentes, análogo a diferença de entalpia entre produtos e reagentes. No entanto, trata-se apenas de uma configuração espacial momentânea e que está em transição, não podendo ser isolada ou observada. A energia de ativação depende desta configuração no fato de ser mais próxima à configuração dos reagentes ou produtos. A diferença de estrutura corresponde proporcionalmente a energia de ativação, isto é, caso o estado de transição diferir pouco dos reagentes em estrutura eletrônica a E_a será baixa; caso o estado de transição diferir grandemente a E_a será alta.

O conceito formal de catalisador é qualquer substância que com pequena quantidade proporciona notável efeito de aceleração na velocidade de reação sem, ela própria, sofrer alteração química ou ser consumida. Na polimerização, o catalisador Ziegler-Natta tem a função de melhorar o fator de energia, através de efeitos eletrônicos que facilitam o rompimento e a formação das ligações necessárias, e o fator de probabilidade, aproximando os reagentes na posição espacial correta para o desenrolar da reação. Quando a reação de polimerização ocorre, monômero e catalisador, são – ainda que temporariamente – parte da mesma molécula. Isto é uma grande vantagem em relação aos dois compostos em separado pois, para a mesma reação, não há de se esperar até que seus caminhos se cruzem.

O catalisador Ziegler-Natta é um complexo de metal de transição que é constituído pelo metal (Ti) e por seus ligantes (íons Cl^1 e grupos alquil, por exemplo). O arranjo espacial de um complexo metálico depende do metal e de quais e quantos ligantes estão seguros a ele. Estes não participam diretamente na reação que está sendo catalisada, mas sua presença no metal é absolutamente necessária sendo seus efeitos eletrônicos ou estéricos, sua lipofilidade ou quiralidade contribuinte para o curso da reação. Estes componentes ligados ao metal estabilizam o complexo, modificam sua reatividade e podem produzir estereo-seletividade no produto formado. O metal exerce seu efeito catalítico, em primeiro lugar, por trazer os reagentes à proximidade um do outro na posição espacial relativa correta, permitindo que eles atuem um sobre o outro, muitas vezes em passos sucessivos, para formar o produto. Os metais de transição têm as camadas eletrônicas exteriores (d e por vezes f) só parcialmente cheias e são estas *insaturações* que fazem com que estes metais atuem como catalisadores. Para o caso da polimerização o preenchimento desta deficiência eletrônica é realizado pela nuvem eletrônica da ligação π do monômero que é mais fraca que sua ligação σ .

Os catalisadores Ziegler-Natta originaram-se de estudos envolvendo o eteno e sua reação com hidreto de lítio e hidreto de alumínio-lítio, realizados por Ziegler em 1949 na Alemanha, que buscava o crescimento da cadeia carbônica. Os resultados encontrados por Ziegler, quando divulgados em uma reunião científica na Alemanha, atraíram a atenção de outro pesquisador da área, o italiano Natta, que o chamou para uma reunião na Itália sobre o tema e para troca de descobertas. Natta conseguiu sucesso em suas pesquisas aplicando as

descobertas de Ziegler e, como consequência, muitos químicos italianos foram trabalhar na Alemanha.

Em 1952, um candidato a doutorado, Holzkamp, do instituto de Ziegler, estava trabalhando com a reação de crescimento do eteno com etilalumínio em um vaso de aço pressurizado (100°C e 100 atm). Em seus experimentos, ele ficou surpreso com a rápida velocidade de formação do 1-buteno e, após grande investigação, concluiu que era devido a presença do Ni no aço do reator. Começou, então, uma pesquisa sistemática para encontrar substância com efeito similar. Em junho de 1953, investigando o cromo, ele notou que, além do buteno, havia pequena quantidade de material de alta massa molar. Em outubro do mesmo ano, Breil, outro colaborador de Ziegler, polimerizou, rápida e completamente, o eteno com zircônio. Além disso o polímero era linear. Quando os pesquisadores voltaram-se para o titânio, o resultado foi ainda mais surpreendente. A reação foi tão rápida que aqueceu o vaso e o produto foi parcialmente decomposto. A partir deste ponto, ficou claro que o sistema Ti-alquilalumínio era muito reativo, possibilitando polimerizações em pressões mais baixas e sem aquecimento externo.

Na Itália, Natta era constantemente informado sobre os progressos de Ziegler, e realizava polimerizações com propeno, além de outros monômeros, incluindo o estireno. Em 1954, Paolo Chini, colaborador de Natta, fracionou o produto da reação por extração com solvente em ebulição. Ele obteve 3 frações, sendo a última um produto altamente cristalino, de alto ponto de fusão e com a aparência de pó branco.

A partir de junho de 1954 muitas patentes foram publicadas por Natta e em dezembro deste ano, os principais resultados envolvendo cadeias isotáticas foram apresentadas. Os resultados de Ziegler foram apresentados somente em setembro de 1955 quando novos processos para a síntese do polietileno foram completamente descritos. Desde então o catalisador passou a ser conhecido como Ziegler-Natta e tem sido amplamente utilizado na produção de α -olefinas, sofrendo estudos e alterações necessárias ao seu melhor desempenho.

A evolução do catalisador de Ziegler-Natta é dividida em termos de gerações. Estas podem ser 3 para *Tait (1968)*, *Goodall (1986)*, *Whiteley et al. (1992)*, 5 para *Galli (1995)* e 6 para *Schluter (1999)* conforme citado por *Cerruti (1999)*. A descrição das gerações apresentada neste trabalho está baseada nos textos de *Cerruti (1999)* e *Reginato (2001)*. O breve histórico apresentado sobre as primeiras descobertas envolvendo polimerização de olefinas até a formulação característica dos catalisadores tipo Ziegler-Natta, pode ser encontrada em *Cerruti (1999)*.

O primeiro catalisador comercial, ou seja a primeira geração, foi o resultado das pesquisas de Ziegler e Natta, e envolvia o relacionamento entre a estrutura cristalina dos cloretos de titânio, a atividade e a seletividade do catalisador. Consistiam basicamente de tricloreto de titânio sólido (TiCl_3) cocristalizado com um haleto de alumínio (AlCl_3), como resultado da redução do TiCl_4 com um composto organo-alumínio (ex. cloreto de dietil-alumínio (DEAC) - AlCl_2Et_2 - ou cloreto de trietil-alumínio (TEAl - AlClEt_3). Natta e seus colaboradores descobriram que o TiCl_3 era mais estereoseletivo e que somente 3 das 4

possíveis modificações estruturais eram estereoseletivas. Os quatro tipos diferentes de estruturas cristalinas são: **a** (hexagonal), **b** (linear), **g** (cúbica) e **d** (intermediária entre hexagonal e cúbica). Entre estas formas, **a**, **g** e **d** são estereoseletivas segundo estudos de Natta. A conversão entre as formas cristalinas do TiCl_3 é feita através de tratamento térmico e moagem, conforme mostra a Figura 2.1.

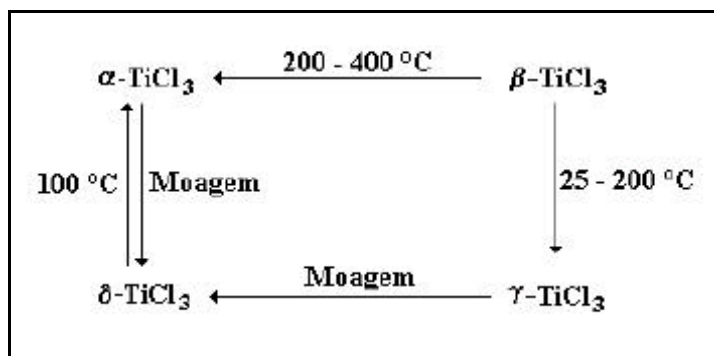


Figura 2.1: Conversão entre as formas cristalinas do TiCl_3 .

Os catalisadores de primeira geração possuem baixa atividade catalítica (0,8 - 1,2 kg PP/g de catalisador) e isotaticidade (em torno de 90%). Estes fatos são importantes na determinação do processo de polimerização. Devido à baixa atividade, o catalisador deve ser removido do polímero no fim do processo para evitar corrosão dos equipamentos que farão a transformação do polímero em bens de consumo. A baixa isotaticidade do polímero exige a separação do polímero atático para que o produto adquira as propriedades mecânicas desejadas. Além disso, a falta de um controle morfológico das partículas de polímero formado exige processos complicados e caros para a separação do polímero formado do meio reacional. A baixa atividade é explicada pelo fato de apenas os átomos da superfície da partícula de catalisador estarem acessíveis à ação do alquil-alumínio para formação de sítios ativos. Estes átomos de Ti representam apenas uma pequena fração do total de átomos presentes na partícula, variando entre 1 e 4% (Zacca, 1995).

Uma importante realização desta geração foi o uso do dietilalumínio como cocatalisador, oriundo das descobertas de Ziegler. A partir de 1964 uma base de Lewis foi adicionada ao catalisador para melhorar a estereorregularidade do polímero. Entretanto, o aumento da estereoespecificidade não correspondeu a um aumento de atividade. Assim, uma variedade de agentes tem sido usados na tentativa de melhorar ambas, atividade e estereoespecificidade, sendo que cada companhia comercial tem seu catalisador modificado com bases de Lewis.

Um progresso real foi obtido mais tarde, quando a Solvay (Cerruti, 1999) apresentou o catalisador de segunda geração, onde o aumento da atividade foi conseguido, através dos procedimentos e conhecimentos da química do estado sólido, com a transformação do **b**- TiCl_3 para **d**- TiCl_3 estereoespecífico a baixas temperaturas (<100°C) e na presença de TiCl_4 que facilita a mudança de fase. A redução de temperatura neste processo de 160-200°C para 65°C previne que partículas do catalisador cresçam. Segundo Reginato (2001), utilizou-se ainda a deposição sobre suportes inertes como SiO_2 , Al_2O_3 e CaO . Este tipo de inovação melhorou a atividade, em no mínimo, 5 vezes e também sua estereoespecificidade que ficou em torno de

95%. O aumento na atividade catalítica observado é atribuído, principalmente, ao aumento no número de sítios, como uma consequência da melhor acessibilidade aos átomos de Ti. A área superficial aumentou para mais de 150 m²/g, enquanto que os catalisadores de primeira geração apresentavam área superficial entre 30 e 40 m²/g. Assim, foi possível evitar a etapa de retirada da fração polimérica atática do produto quando da produção de polipropileno.

É importante observar que o sucesso dos catalisadores desta geração foi devido a nova morfologia das partículas. A morfologia do catalisador Ziegler-Natta é um tópico sensível do ponto de vista industrial pois as propriedades morfológicas do polímero produzido dependem daquelas do catalisador.

O nascimento da terceira geração começou em 1960 quando a Shell patenteou um catalisador para polimerização de propeno com TiCl₄ suportado em MgCl₂, porém, o progresso decisivo aconteceu em 1968 quando a Montecotini e a Mitsui, independentemente, patentearam um catalisador preparado com TiCl₄, MgCl₂ e um doador interno de elétrons ativado por uma mistura de trialkilalumínio com um doador externo de elétrons (*Cerruti, 1999*). Plantas industriais baseadas neste catalisador começaram a produzir nos anos 80. A terceira geração trouxe um aumento de 50 vezes na atividade, de forma que eliminou a etapa de remoção do catalisador do produto final. A morfologia pode ser controlada pela forma do suporte. A evolução dos catalisadores Z-N segue com a busca de rotas mais eficientes de produção e combinações mais eficientes de doadores de elétrons.

A quarta geração de catalisadores está baseada em compostos metalocênicos descobertos por Kaminsky e Sinn em 1976. São catalisadores homogêneos de alta especificidade e rendimento e podem ser obtidos combinando metais de transição, como Hf ou Zr com metil-aluminoxano (MAO). Este catalisador oferece um simples sítio catalítico para a polimerização e é capaz de gerar polipropileno tanto isotático como sindiotático com rendimentos e especificidades bastante altos. A aplicação prática dos metalocenos requer sua adsorção em um suporte como alumina ou sílica gel. A descoberta gerou grande interesse da indústria e do meio acadêmico tanto pela motivação científica como pela possibilidade de gerar produtos com propriedades impossíveis de serem obtidas com catalisadores utilizados até então.

Para *Reginato (2001)*, a quarta e quinta geração compreendem tipos diferentes de doador interno e externo de elétrons. Somente, a sexta geração é que contempla a inovação pelos metalocenos. A Tabela 2.2 traz as características dos sistemas catalíticos classificando-os segundo as gerações.

Apesar de toda a inovação oriunda das pesquisas sobre os novos sistemas catalíticos, muitas questões estão sem respostas, como: o papel realizado pelos compostos dos sistemas (doador interno e externo de elétrons, suporte e cocatalisador), seus mecanismos de reação, cinética e sua responsabilidade na estrutura de sítios ativos estereoespecíficos. Grande parte das reações que envolvem estes compostos ocorre na etapa de ativação do catalisador. Com estas questões em aberto não há uma descrição correta dos sítios ativos presentes na superfície do catalisador, dificultando a modelagem da cinética de polimerização.

Tabela 2.2: Características dos catalisadores na polimerização de propeno (*Moore, 1996*).

Geração	Sistema catalítico	Produtividade* ¹ kg PP/ g cat	Polímero isotático % massa	Controle morfológico do produto
1°	TiCl ₃ 0,33AlCl ₃ + DEAC	2-4	90-94	impossível
2°	TiCl ₃ + DEAC	10-15	94-97	possível
3°	TiCl ₄ /Éster/MgCl ₂ + Al-R ₃ /Éster	15-30	90-95	possível
4°	TiCl ₄ /Diéster/MgCl ₂ + TEAL/Silano	30-60	95-99	possível
5°	TiCl ₄ /Diéster/MgCl ₂ + TEAL	70-130	96-99	possível
6°	zirconoceno + MAO	5 – 9E3* ²	90-99	em estudo

*¹ - Polimerização *bulk* a 70°C durante 2h com H₂.

*² - Polimerização *bulk* a 70°C durante 1h com H₂.

2.2.1 Ligação Ti - suporte

A aplicação do suporte na composição do catalisador Ziegler-Natta trouxe melhoras para a produtividade de poliolefinas, possibilitando a eliminação da remoção do catalisador do polímero formado. Isto foi possível devido a: 1) maior número e/ou maior vida útil de sítios ativos e 2) taxa de propagação mais elevada (*Nowlin, 1985*). Para *Ivanchev, Baulin e Rodionov (1980)*, citado por *Nowlin (1985)*, o suporte não é inerte, mas exerce uma ação sobre a cinética de polimerização, devido a fatores espaciais e eletrônicos, visto as diferenças entre as constantes de propagação encontradas. Tais influências são oriundas de: 1) íons de Ti são diluídos pelos íons do Mg pela sua penetração na matriz cristalina do sal, formando uma solução sólida; 2) os centros ativos formados pela alquilação do haleto de titânio são estabilizados pela presença dos íons Mg e 3) processos de transferência de cadeia são mais elevados na presença do Mg (*Greco, 1980*, citado por *Nowlin, 1985*).

Como ilustrado na Figura 2.2, a estrutura cristalina do MgCl₂ e TiCl₄ são semelhantes, e os metais, que tem raios atômicos semelhantes (0,65Å), ficam enclausurados dentro dos espaços intersticiais entre os ânions em todas as camadas. Na preparação do catalisador, se esta for feita apenas com a mistura dos dois sais, o TiCl₄ é fracamente fixado e pode ser removido com lavagem de solventes orgânicos como o hexano, por exemplo. Isto é devido a baixa área superficial. Entretanto, se o MgCl₂ for moído na presença do TiCl₄, a área superficial é amplamente melhorada, juntamente com a desordem e a criação de defeitos na interface Cl:Cl, tal que o TiCl₄ pode ser ligado mais firmemente e não é possível sua extração por ação de solventes. Isto melhora a produtividade do catalisador pela distribuição e estabilização dos átomos de Ti sobre uma área superficial ampla (*Nowlin, 1985*).

Segundo *Boero et al. (2001)* a ligação MgCl₂:TiCl₄ é influenciada, principalmente, pela face cristalográfica do suporte (representada através dos índices de Miller) podendo esta ser (100), (104) ou (110). A principal diferença encontra-se na valência do Mg superficial que é pentavalente para os casos (100) e (104) e tetravalente no caso (110) sendo que, quanto menor for esta valência, mais instável é a face em questão. Esta estabilidade influi diretamente sobre a estrutura de ligação do TiCl₄ podendo gerar sítios mononucleares (TiCl₄) ou dinucleares (Ti₂Cl₆). Sítios mononucleares são encontrados estáveis em superfície (110), onde o Mg superficial apresenta-se com 4 coordenações (4 ligações) mas, sobre superfícies

(100) e (104) não são estáveis. A coordenação que o Ti pode assumir para este tipo de superfície (110) é 5 ou 6 (Figura 2.3). Destes o Mg com coordenação 6 tem a necessidade de cocatalisador para a polimerização enquanto o com 5 não necessitaria de alquilação. Isto é explicado considerando a carga da nuvem eletrônica do Ti que na configuração 6 é inferior a 5, não conseguindo assim compartilhar sua nuvem com a do monômero. A substituição de um cloro por um grupo alquil traz um aumento da carga na nuvem eletrônica (o alquil desloca menos a nuvem eletrônica para o seu lado em relação ao cloro). Ainda segundo *Boero et al. (2001)*, sítios dinucleares são possíveis em superfícies onde o Mg tem coordenação 4 e 5, ou seja, em qualquer superfície ((100), (104) ou (110)) (Figura 2.4).

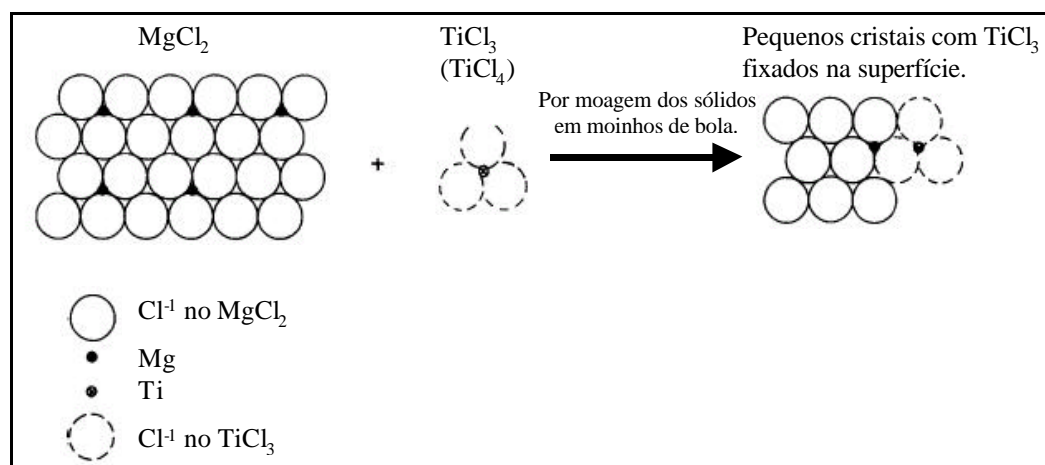


Figura 2.2: Estrutura cristalina para a ligação do $\text{MgCl}_2:\text{TiCl}_4$ (Nowlin, 1985).

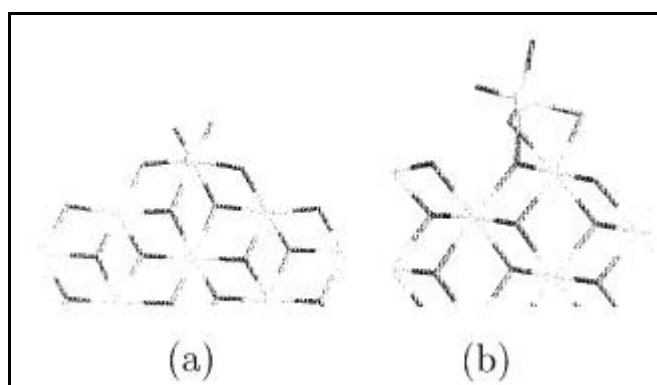


Figura 2.3: Ti com coordenação 6(A) e 5(B) sobre superfície (110).

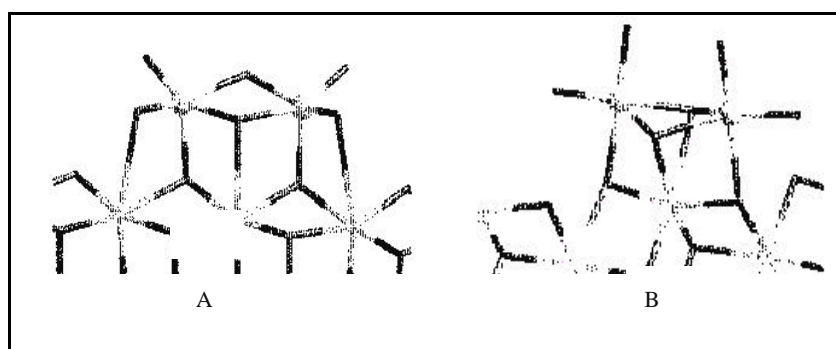


Figura 2.4: Sítios dinucleares sobre superfície (100) (A) e (110) (B). O Ti é indicado pelas bolas claras.

2.2.2 Ativação do catalisador

A reação de ativação objetiva deixar o catalisador em condições energéticas e espaciais favoráveis ao desenvolvimento da reação de polimerização. Isso é realizado substituindo um cloro ligado ao Ti por um radical alquil (metil, etil, propil ou butil), inserindo na esfera do metal de transição um elemento que pode ser considerado um dos reagentes da reação de polimerização, pois este irá ser ligado ao eteno em reação posterior. A reação de ativação foi estudada por *Nitta et al. (2002)* que realizaram experimentos para encontrar um mecanismo plausível para a formação de sítios estereoespecíficos. Seus experimentos comparam vários tempos de contato entre o sítio não ativo, o alquil e a concentração de polímero isotático formado, concluindo que existe um estado de equilíbrio, conforme Figura 2.5, no qual com excesso de alquil e tempo suficiente, há formação de sítios estereoespecíficos.

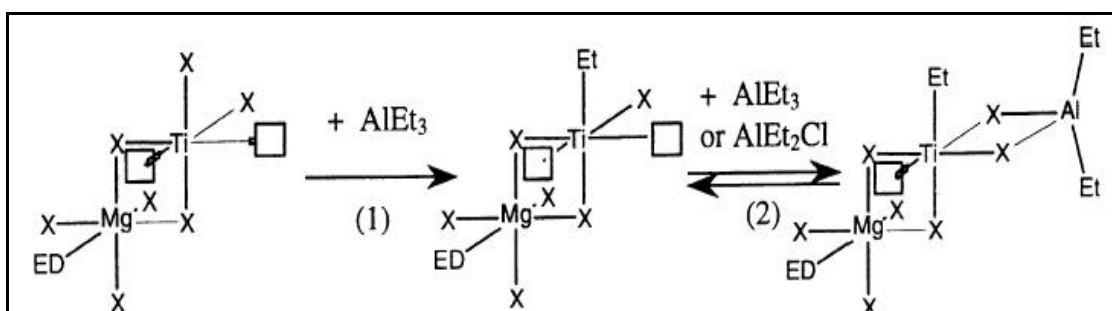


Figura 2.5: Reação de ativação de sítio dada por *Nitta et al. (2002)*.

Esta reação forma dois sítios ativos distintos em sua estrutura. A primeira reação forma um sítio monometálico, que por si só (sem a influência de doadores de elétrons) forma polímero atático. Já com o progresso da reação, tem-se a formação de um sítio bimetalítico, capaz de formar polímero isotático sem a necessidade de doadores de elétrons. A existência destes dois tipos de sítios ativos, um com duas possibilidades de reação e outro com uma, também foi confirmada por *Begley (1966)* de acordo com *Seppälä e Auer (1990)*.

Alguns modelos consideram ainda a ativação sendo realizada com monômero, hidrogênio e espontaneamente, conforme apresentado por *McAuley (1991)* e *Zacca e Ray (1993)*. O objetivo destas considerações é modelar características distintas do processo como o aumento da taxa de reação quando na presença de H_2 , por exemplo.

2.3 Reação de polimerização com catalisadores Z-N

2.3.1 Iniciação e propagação

A iniciação e propagação da cadeia polimérica considera a aproximação dos elétrons da ligação p do monômero com o Ti e sua inserção na cadeia polimérica em crescimento. O mecanismo da reação foi estudado por diversos autores com o auxílio de métodos envolvendo simulação molecular (*Boero et al., 1998 e 1999, Jensen et al., 1995 e Sakai, 1994*).

A Figura 2.6 mostra o mecanismo proposto por *Sakai (1994)* para a adição de unidades monoméricas ao polímero em crescimento. O autor considera o sítio ativo

bimetálico (semelhante ao proposto por *Nitta et al.*, 2002). O mecanismo é composto de dois estados de transição, sendo o 1° para a formação do complexo (onde ocorre o alinhamento dos elementos presentes) e o 2° na formação do produto final (inserção da unidade monomérica).

Sakai (1994), ainda traz uma comparação com o sítio ativo monometálico (também semelhante ao proposto por *Nitta et al. (2002)*), evidenciando a função do complexo com o alumínio de reduzir a barreira energética para a reação. Esta redução de energia pode ser atribuída aos efeitos do Al sobre a reação, de forma a ajudar a inserção do eteno entre a ligação do metal e o alquil (mencionado anteriormente como um dos reagentes). O mecanismo para o sítio monometálico não tem a formação do 1° estado de transição que aparece para a reação com o sítio bimetálico. A Figura 2.7 mostra o mecanismo de reação para o sítio monometálico.

Segundo este mecanismo, o perfil de energia potencial é dado pela Figura 2.8 e, conforme o autor, a etapa determinante da velocidade da reação é a etapa que envolve a formação do estado de transição de inserção para os dois tipos de sítios ativos.

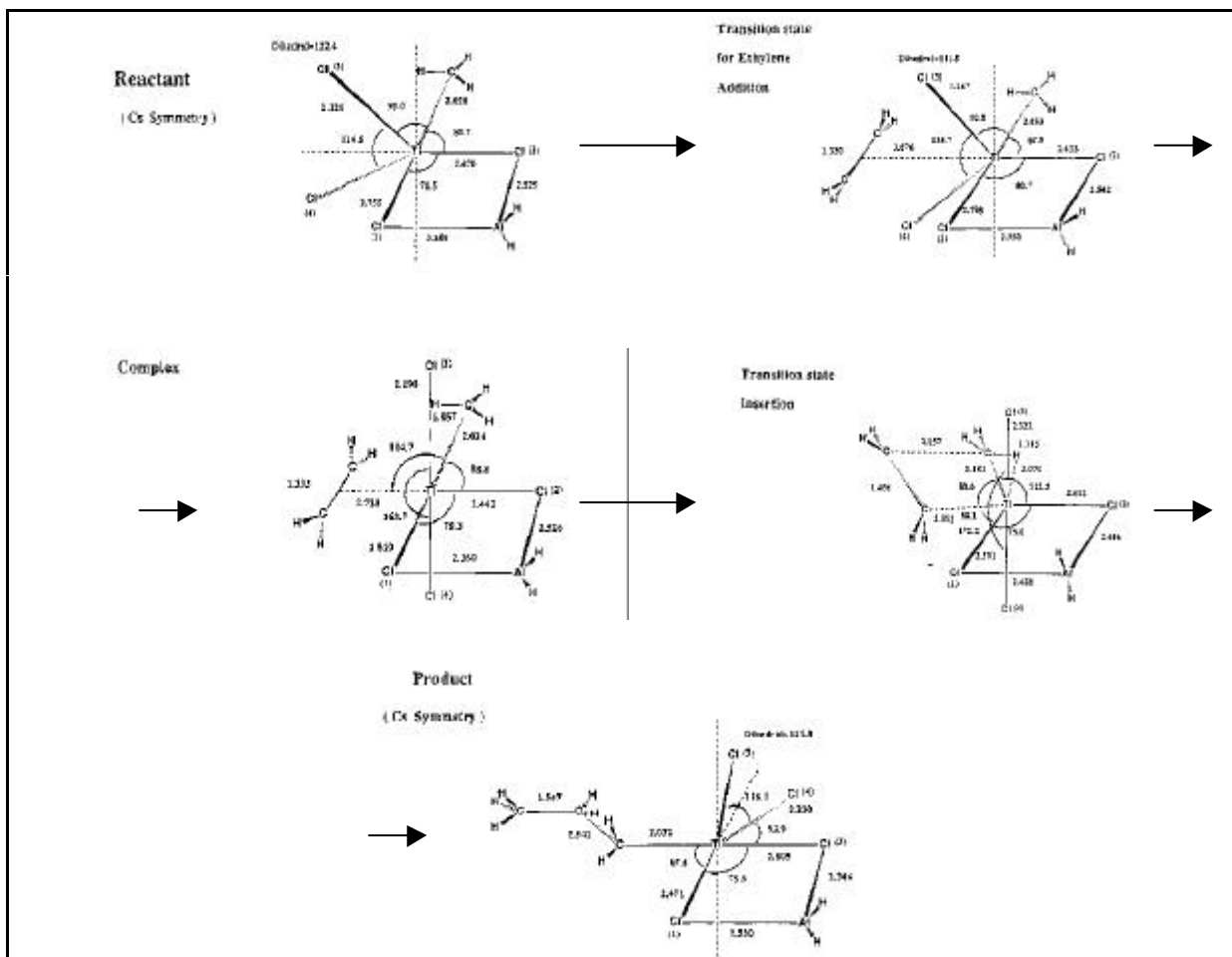


Figura 2.6: Mecanismo proposto por *Sakai (1994)* para a adição de unidades monoméricas utilizando-se de um sítio ativo bimetálico.

As energias de ativação, para os sítios ativos monometálico e bimetálico, são vistas na Figura 2.8 e são, respectivamente, 28,9 kcal/mol e 8,4 kcal/mol. A energia de ativação para o sistema bimetálico é comparável a dados experimentais que são da ordem de 10 kcal/mol. Os calores de reação são comparáveis e têm valores de -20,8 e -20,4 kcal/mol para os sítios monometálico e bimetálico, respectivamente.

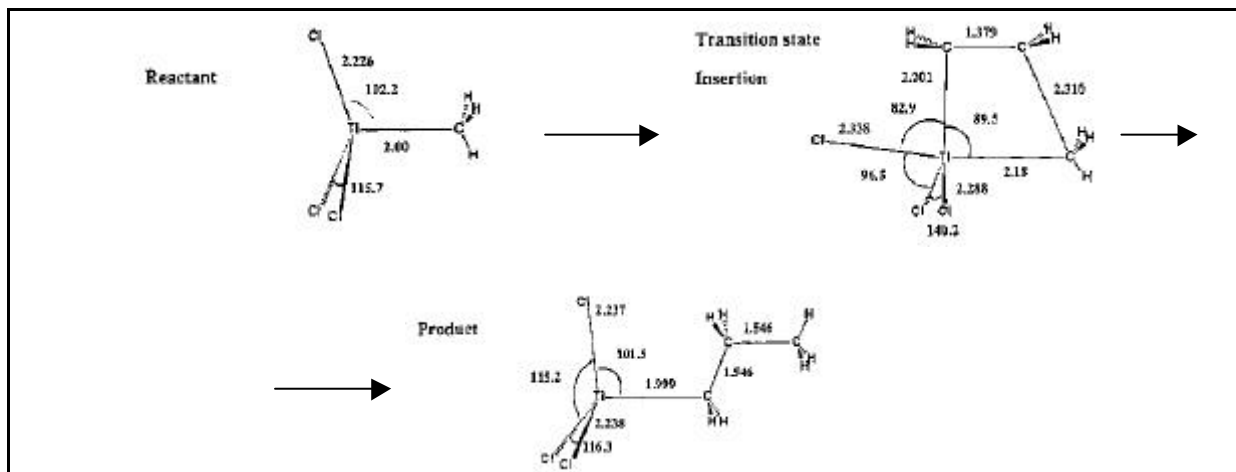


Figura 2.7: Mecanismo proposto por Sakai (1994) para a adição de unidades monoméricas utilizando-se de um sítio ativo monometálico.

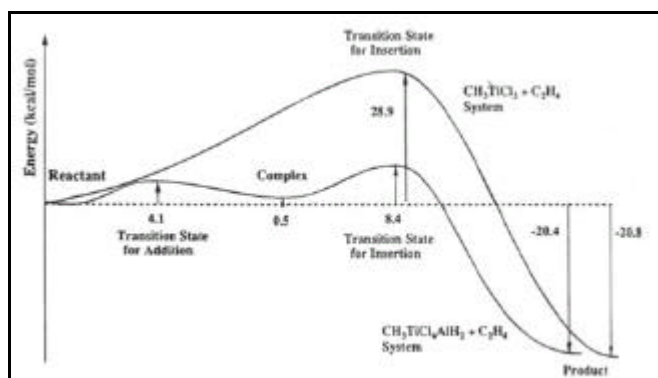


Figura 2.8: Perfil de energia potencial para o mecanismo proposto por Sakai (1994).

Mecanismo similar foi proposto por Boero *et al.* (1998 e 1999) e Jensen *et al.* (1995). Os primeiros trabalharam na simulação com sítio monometálico e encontraram um mecanismo para este semelhante ao proposto por Sakai (1994) para o bimetálico. A etapa limitante da velocidade continua sendo o estado de transição de inserção. A energia de ativação foi estimada em 6,7 kcal/mol e o calor de reação em -23,3 kcal/mol. O segundo trabalho, utilizou o sítio bimetálico e o mecanismo é idêntico ao proposto por Sakai (1994). A energia de ativação e o calor de reação foram estimados pelo autor, que encontrou -1 kcal/mol para a energia de ativação (muito inferior aos resultados experimentais históricos da ordem de 10 kcal/mol) e -21,9 kcal/mol para o calor de reação, respectivamente. Os autores sugerem que a energia de ativação experimental pode ser aumentada por reações competitivas e/ou barreiras difusivas, tentando explicar a diferença encontrada em comparação com o valor predito.

O trabalho de *Boero et al. (1999)* apresentou, ainda, considerações sobre a adição da segunda molécula de monômero, fazendo projeções sobre a adição de demais moléculas. Assim como no mecanismo de *Sakai (1994)*, este estudo propôs um deslocamento na posição do carbono ligado diretamente ao metal (Ti), contudo, o restante da cadeia em crescimento continua na mesma posição devido ao efeito *b*-agostico presente entre o átomo de hidrogênio do *b*-CH₂ da cadeia. Este efeito é caracterizado pela interação de um átomo de H da cadeia com um metal de transição, devido ao fato que a proximidade entre eles tende a aumentar com o crescimento da cadeia. Esta configuração é frequentemente posta como o ponto inicial para um mecanismo de terminação, consistindo na transferência do *b*-H para o metal. Entretanto, isto só se torna razoável em moléculas de tamanhos consideráveis onde a flexibilidade da cadeia permite configurações que favorecem este mecanismo. A energia necessária para tal, com cadeias pequenas, é estimada em 36 kcal/mol, sendo maior que outros mecanismos, portanto com probabilidade menor de acontecimento. A Figura 2.9 traz a ilustração do mecanismo evidenciando o efeito agostico no hidrogênio identificado por H_a.

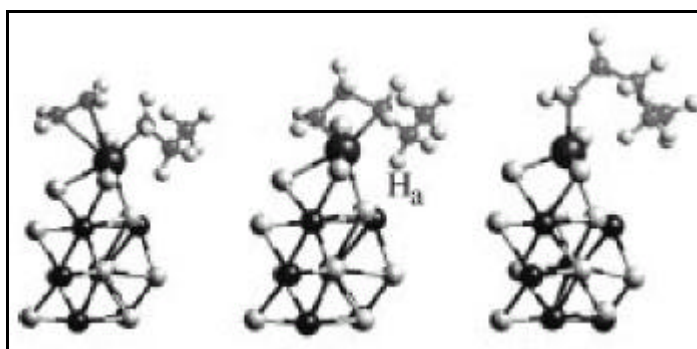


Figura 2.9: Etapas principais da adição da segunda molécula de monômero à cadeia polimérica segundo *Boero et al. (1999)*.

Biesenberger e Sebastian (1983) tratam a velocidade de reação para a polimerização com o princípio da igual reatividade considerando que a reatividade está nos grupos terminais da cadeia (radicais livres, íons ou complexos catalíticos). Disto assumem que a velocidade é determinada apenas pela natureza destes grupos independente do tamanho da cadeia sendo aplicado a etapa de propagação.

2.3.2 Transferência e terminação

Os mecanismos de transferência e terminação da cadeia polimérica são os responsáveis pela geração de polímero morto e são realizados espontaneamente ou através de reação com hidrogênio, cocatalisador ou monômero.

O agente de transferência mais conhecido é o H₂, injetado para controlar a massa molar do polímero gerado, através da competição com as reações de propagação da cadeia polimérica (*Petitjean et al. 2001*). O mecanismo desta reação de terminação está ilustrado na Figura 2.10, com a formação do hidreto metálico, o qual é aceito como um novo sítio de crescimento de cadeia (*Nowlin, 1985*).

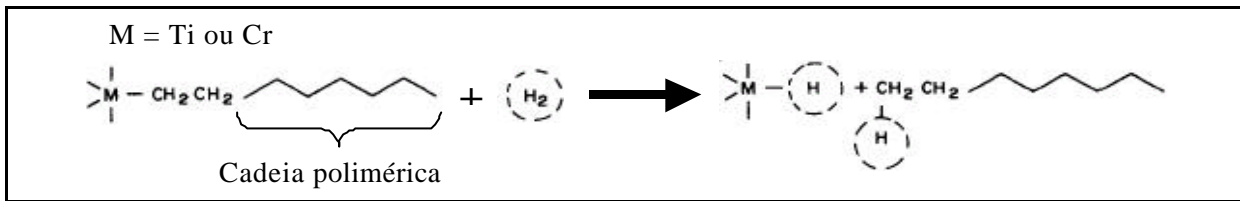


Figura 2.10: Reações de transferência/terminação por H_2 .

A Figura 2.11 mostra os mecanismos propostos por *Cavallo et al. (1998)* para a transferência e terminação de cadeia polimérica que não tem a participação de nenhum agente externo de transferência. Os autores encontraram 3 mecanismos plausíveis envolvendo o hidrogênio presente ou na cadeia polimérica ou no monômero:

- transferência do β -H da cadeia polimérica para o metal;
- transferência do β -H para o monômero;
- ativação da ligação s entre o C e H.

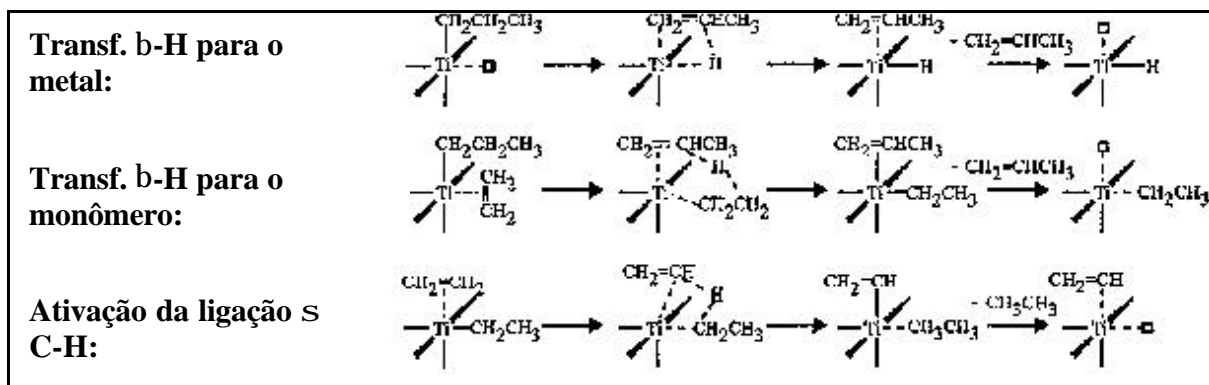


Figura 2.11: Reações espontâneas de transferência e terminação de cadeia polimérica por *Cavallo et al. (1998)*.

A transferência do β -H da cadeia polimérica é um efeito agostico que é intensificado com o crescimento da cadeia devido o aumento de sua flexibilidade. Esta transferência do β -H da cadeia pode se dar para o metal de transição e para o monômero. Tem-se, ainda, um terceiro tipo que envolve a transferência do hidrogênio do monômero para a cadeia polimérica.

A seguir, na Tabela 2.3, tem-se a relação das reações consideradas no trabalho de *Zacca e Ray (1993)*, utilizadas na modelagem de polimerização de olefinas em fase líquida e em reatores tipo *loop*. Devido a relativa complexidade envolvida no processo de polimerização com catalisadores Ziegler-Natta os autores propuseram um modelo cinético com muitos tipos de reações para conseguir modelar todos os efeitos encontrados no processo.

A Tabela 2.4 traz uma relação das constantes cinéticas das reações envolvidas na polimerização encontradas em diversos trabalhos para diferentes tipos de sistemas catalíticos. Fica evidente a grande variedade de valores para as mais diversas reações e a falta de

informação sobre energias de ativação, sendo a maioria dos trabalhos experimentais dedicados a estimar as constantes de reação.

Tabela 2.3: Reações consideradas no modelo proposto por *Zacca e Ray (1993)*.

reagente	ativação	iniciação	propagação	transf. /term.	transf. de sítios*
hidrogênio	X			X	X
cocatalisador	X			X	X
donor interno	X			X	X
monômero	X	X	X	X	
solvente				X	
agente transf.				X	
veneno					X
espontânea	X			X	X

*considera a transformação de sítios geradores de polímero isotático para atático.

Tabela 2.4: Valores de constantes cinéticas encontradas na literatura para polimerização de eteno.

autores	tipo de catalisador/ polimerização	etapa	sítio 1	sítio 2	unidade	observações
<i>Chumaevsii et al. (1976)</i>	d-TiCl ₃ .0,3AlCl ₃ + AlEt ₃	k _p	10000 a 14000		l.mol ⁻¹ .s ⁻¹	348K
<i>Zakharov et al. (1976)</i>	d-TiCl ₃ .0,3AlCl ₃ + AlEt ₃	k _{op}	8×10 ⁵		l.mol ⁻¹ .s ⁻¹	
		E _p	3,10		kcal.mol ⁻¹	
<i>Bukatov et al. (1977)</i>	d-TiCl ₃ .0,3AlCl ₃ + AlEt ₃	k _{tAl}	2,1 a 2,6		l ^{1/2} .mol ^{-1/2} .s ⁻¹	303 a 353K
<i>Escalona e Parada (1979)</i>	TiCl ₃ + AlEt ₃	E _{máxima}	8,4		kcal.mol ⁻¹	Valores correspondem a períodos da taxa de reação
		E _{caíndo}	3,5		kcal.mol ⁻¹	
		E _{estacionária}	5		kcal.mol ⁻¹	
<i>Baulin et al. (1980^a)</i>	TiCl ₄ MgO + AlEt ₃	k _p	2440		l.mol ⁻¹ .s ⁻¹	343K
		k _{tM}	0,0664		l.mol ⁻¹ .s ⁻¹	
		k _{tAl}	0,023		l ^{1/2} .mol ^{-1/2} .s ⁻¹	
		k _{tEsp}	0,00044		s ⁻¹	
<i>Baulin et al. (1980^b)</i>	CH ₃ OTiCl ₃ MgCl ₂ + AlEt ₃	k _p	2020		l.mol ⁻¹ .s ⁻¹	343K
		k _{tAl}	0,0168		l ^{1/2} .mol ^{-1/2} .s ⁻¹	
<i>Kreitser et al. (1984)</i>	TiCl ₄ MgO + AlEt ₃	k _p	5000	2400	l.mol ⁻¹ .s ⁻¹	343K
		k _{tM}	0,2	0,2	l.mol ⁻¹ .s ⁻¹	
<i>Zlotnikov et al. (1988)</i>	TiCl _{4-n} (OPh) _n MgCl ₂ + Al(i-Bu) ₃ H	k _p	1500	10000	l.mol ⁻¹ .s ⁻¹	343K
<i>Bochkin, Pomogailo e Dyachokovskii (1988)</i>	TiCl ₄ PE + AlMe ₃	k _p	12000		l.mol ⁻¹ .s ⁻¹	*1- para 343 a 363K. *2- para 323 a 343K.
		k _{tH}	17		l.mol ⁻¹ .s ⁻¹	
		k _{tM}	2,2		l.mol ⁻¹ .s ⁻¹	
		k _{tAl}	0,31		l ^{1/2} .mol ^{-1/2} .s ⁻¹	
		E ^{*1}	4,61		kcal.mol ⁻¹	
		E ^{*2}	12,8		kcal.mol ⁻¹	
<i>McAuley, MacGregor e Hamielec (1990)</i>	Ziegler-Natta suportado para co-polimerização de eteno com buteno e hexeno em fase gás.	k _f	1	1	l.mol ⁻¹ .s ⁻¹	Taxas somente para as reações do eteno. k _f taxa de ativação dos sítios ativos.
		k _i	1	1	l.mol ⁻¹ .s ⁻¹	
		k _p	85	85	l.mol ⁻¹ .s ⁻¹	
		k _{tH}	0,088	0,37	l.mol ⁻¹ .s ⁻¹	
		k _{tAl}	0,024	0,12	l.mol ⁻¹ .s ⁻¹	
		k _{tEsp}	0,0001	0,0001	s ⁻¹	
		k _{dEsp}	0,0001	0,0001	s ⁻¹	
k _{dImpurezas}	2000	2000	l.mol ⁻¹ .s ⁻¹			

Tabela 2.4: Valores de constantes cinéticas encontradas na literatura para polimerização de eteno (cont.).

autores	tipo de catalisador/ polimerização	etapa	sítio 1	sítio 2	unidade	observações
<i>Zlotnikov et al. (1991)</i>	TiCl _{4-n} (OPh) _n MgCl ₂ + Al(i-Bu) ₂ H	k _i	6000	500	1.mol ⁻¹ .s ⁻¹	353K e considerada desativação com água
		k _p	5000	2400	1.mol ⁻¹ .s ⁻¹	
		k _{tH}	20	4	1.mol ⁻¹ .s ⁻¹	
		k _{tM}	0,02	0,007	1.mol ⁻¹ .s ⁻¹	
		k _{tAl}	0,1	30	1.mol ⁻¹ .s ⁻¹	
		k _d	100000	5000	1.mol ⁻¹ .s ⁻¹	
<i>Zacca e Ray (1993)</i>	Ziegler-Natta suportado para co-polimerização de eteno com propeno e 1-buteno em reatores tipo <i>loop</i> (solvente isopentano).	k _{Of}	704		1.mol ⁻¹ .s ⁻¹	Taxas somente para as reações do eteno. k _r taxa de ativação dos sítios ativos. Ea igual para todas reações.
		k _{Op}	4,84×10 ⁸		1.mol ⁻¹ .s ⁻¹	
		k _{oH}	4,4×10 ⁶		1.mol ⁻¹ .s ⁻¹	
		k _{oM}	6160		1.mol ⁻¹ .s ⁻¹	
		k _{oEsp}	385		s ⁻¹	
		k _{oEsp}	7920		s ⁻¹	
		E	12		kcal.mol ⁻¹	
<i>Sakai (1994)</i>	TiCl ₄ + Al(CH ₃) ₃	E _i	28,9	8,4	kcal.mol ⁻¹	Simulação molecular não considerando interações do suporte
<i>Boero, Parrinello e Terakura (1998)</i>	TiCl ₄ + Al(CH ₃) ₃	E _{tM}	36		kcal.mol ⁻¹	Simulação molecular não considerando interações do suporte
		E _{tEsp}	36		kcal/mol ⁻¹	
<i>Hatzantonis (2000)</i>	Ziegler-Natta suportado para co-polimerização de eteno em fase gás.	k _i	420		1.mol ⁻¹ .s ⁻¹	
		k _p	826		1.mol ⁻¹ .s ⁻¹	
		k _{tH}	1,2×10 ⁻⁶		1.mol ⁻¹ .s ⁻¹	
		k _{tM}	1,2×10 ⁻⁶		1.mol ⁻¹ .s ⁻¹	
		k _{tEsp}	1,2×10 ⁻⁶		1.mol ⁻¹ .s ⁻¹	
		E _i e E _p	9		kcal/mol ⁻¹	
		E _t	8		kcal/mol ⁻¹	
<i>Wells, Ray e Kosek (2001)</i>	TiCl ₄ /SiO + AlEt ₃ para co-polimerização de eteno com hexeno reatores CSTR e <i>loop</i> .	k _{oi}	2,7×10 ⁶	2,7×10 ⁶	1.mol ⁻¹ .s ⁻¹	
		k _{op}	7×10 ⁸	7×10 ⁸	1.mol ⁻¹ .s ⁻¹	
		k _{oH}	3×10 ⁷	3,2×10 ⁸	l ^{1/2} .mol ^{-1/2} .s ⁻¹	
		k _{oAl}	6×10 ⁵	3×10 ⁶	1.mol ⁻¹ .s ⁻¹	
		k _{oEsp}	280	280	s ⁻¹	
		k _{oEsp}	5000	5000	s ⁻¹	
		E _i e E _p	9	9	kcal/mol	
		E _d	12	12	kcal/mol	
E _t	14	14	kcal/mol			

2.4 O processo de polimerização em lama de eteno com catalisadores Z-N suportados

Segue uma revisão do processo *slurry*, que tem o objetivo de orientar quanto as principais problemáticas do processo e as soluções já utilizadas pelos autores.

No processo *slurry* o eteno é polimerizado em um solvente (fase líquida) que contém o polímero em crescimento (fase sólida) mantido em suspensão e os gases dissolvidos. Uma fase gasosa contendo eteno, comonômeros, hidrogênio, solvente volatilizado e gases inertes alimenta a fase líquida com os gases reagentes envolvidos no crescimento do polímero. O solvente é utilizado para efetivar a retirada de calor da reação, refrigerando a partícula de

polímero em crescimento. O processo *slurry* apresenta como problemáticas principais para a modelagem o equilíbrio de fases líquido e vapor e os processos de transferência de massa e calor envolvendo a partícula do polímero na fase líquida (além da cinética de reação). A taxa global de polimerização pode ser controlada pelo menor coeficiente de transferência: gás-líquido, líquido-partícula ou intrapartícula e, ainda, pela cinética de reação.

Industrialmente, os reatores de polimerização *slurry* operam a pressões relativamente baixas (20 a 30atm), com um tempo de residência de aproximadamente 0,5 a 2h e a temperatura de 80 a 120°C. A área de transferência de calor é da ordem de 10 a 20 cm²/l de reator (Wells *et al.*, 2001).

Li *et al.* (1996) modelaram o equilíbrio líquido-vapor envolvendo o eteno e hidrogênio em hexano, avaliando a solubilidade e o coeficiente de transferência de massa destes com dados experimentais, em um típico sistema *slurry* de polimerização. Utilizaram-se de experimentos com a presença de sólidos para avaliar a influência das partículas do polímero sobre a solubilidade e a transferência de massa gás-líquido. Seus resultados mostraram que a solubilidade do hidrogênio e eteno em hexano podem ser modelados segundo a lei de Henry (para a pressão de 2 a 55 bar, temperatura de 313 a 353 K e velocidade de agitação 400 a 600rpm) e não são afetadas pela presença de sólidos. O coeficiente de transferência de massa para o lado do líquido ($k_L a$) para o hidrogênio aumenta levemente com o aumento da sua pressão parcial enquanto para o eteno, o coeficiente decresce levemente com o aumento da sua pressão parcial. A temperatura não apresentou efeito sobre o coeficiente de transferência de massa para o hidrogênio, com e sem sólidos, enquanto, para o eteno, a temperatura afetou levemente. A presença de sólidos aumenta a transferência de massa devido ao aumento da turbulência do meio até o ponto onde o aumento da viscosidade desta fase atue com efeito contrário, isto é, reduzindo o coeficiente de transferência de massa. O ponto dentro do espaço experimental de menor coeficiente de transferência de massa foi encontrado em T=353K, P=5bar, 30% em massa de sólidos e agitação de 400rpm. O valor de $k_L a$ foi correlacionado empiricamente para os gases em hexano com as variáveis experimentais.

Atiqullah *et al.* (1998) modelaram a solubilidade do eteno em tolueno utilizando-se de equações de estado, onde o melhor resultado foi obtido usando a equação de Soave-Riedlich-Kwong. O erro de predição aumenta com o aumento da temperatura e redução da pressão, sendo o pior caso dentro do espaço experimental estudado P=5bar e T=50°C.

Khare *et al.* (2002) modelaram uma planta industrial de produção de polietileno de alta densidade pelo processo *slurry*, utilizando, para o cálculo do equilíbrio líquido-vapor, o método de Chao-Seader (que utiliza a equação de estado de Redlich-Kwong para calcular as fugacidades da fase vapor e o modelo de Scatchard-Hildebrand para os coeficientes de fugacidade da fase líquida) para as operações unitárias onde não havia contato com o polímero e a equação de estado de Sanchez-Lacombe nas operações onde frações de polímero estão presentes. A modelagem foi implementada nos *softwares* Polymers Plus e Aspen Dynamics.

Wells et al. (2001) estudaram com o uso de modelos os aspectos das não-linearidades existentes em dois tipos de reatores *slurry*, o reator tipo *loop* e o tanque agitado (CSTR), e para os catalisadores tipo Z-N e Phillips (cromo). As não-linearidades, como multiplicidade de estados estacionários, instabilidades e estados oscilatórios são oriundos da interação entre os balanços de energia e massa do sistema reativo. Para os sistemas catalíticos, o grau de acoplamento é frequentemente governado pelo perfil de atividade do catalisador durante o período de reação, isto é, pela sua taxa de desativação. Com a análise da dinâmica dos reatores, eles concluíram que em reatores tipo *loop* pode existir um comportamento oscilatório em condições industriais típicas de operação, causadas pelo excesso de restrições de temperatura como o ponto de fusão do polímero e o ponto de ebulição do solvente. Estas oscilações desaparecem com altas taxas de alimentação de catalisador. Este comportamento não ocorre em reatores tipo CSTR em condições normais de operação. Múltiplos estados estacionários não são encontrados quando utiliza-se catalisador Ziegler-Natta para ambos os reatores, porém, com catalisadores tipo Phillips foram encontrados comportamento oscilatório, multiplicidade de estado estacionário e soluções isoladas em amplas condições de operação nos 2 tipos de reatores.

A transferência de calor envolvendo a partícula do polímero em crescimento foi estudada por *Seppälä e Auer (1990)*. Eles concluíram que quando a taxa de polimerização torna-se grande, é possível que o calor gerado não possa ser removido com eficiência da partícula e a temperatura nas vizinhanças deste seja maior que no seio da fase líquida. Concluíram também, que o perfil de temperatura em micro e macropartículas pode ser negligenciável. *McGreavy e Rawlings (1976)*, citados por *Seppälä e Auer (1990)*, simularam o perfil de temperatura intrapartícula e concluíram que efeitos não isotérmicos poderiam ser importantes nos primeiros 30-60 min de reação. Resultado semelhante foi obtido por *Nagel et al. (1980)*, usando de simulações de um modelo de crescimento de partícula do tipo centro sólido simples, onde o perfil predito de temperatura para a camada crescente de polímero foi essencialmente uniforme, evidenciando que para polimerizações *slurry*, a condição isotérmica para a partícula é uma consideração válida.

Capítulo 3

Modelagem

A modelagem de processos tem grande aplicação no dimensionamento de equipamentos e na operação de processos, por facilitar a manipulação de variáveis com o emprego da simulação e análise das equações matemáticas que o compõe. O modelo deve representar satisfatoriamente o comportamento do processo, devendo existir um compromisso entre simplificações e qualidade de predição. As considerações feitas devem ser listadas e analisadas cuidadosamente para assegurar que qualquer termo omitido seja de fato insignificante durante toda a simulação do processo. Simplificações sempre impõem limitações no modelo, as quais devem ser consideradas ao avaliar valores preditos. Frequentemente é possível eliminar equações por inteiro pelo simples fato de desprezar pequenas flutuações em certas variáveis intermediárias (*Secchi, 1995*). Melhores modelos são obtidos quando utiliza-se um número razoável de variáveis significantes (do ponto de vista de efeitos no processo) e que sejam medidas facilmente e com confiança, o que facilita o ajuste dos parâmetros, quando necessário. A utilização de dados não confiáveis para o ajuste dos parâmetros insere ao modelo a mesma imprecisão destes (*Himmelblau e Bischoff, 1968*).

O processo modelado neste trabalho foi composto das seguintes partes: sistema de troca térmica, sistema reacional e equilíbrio líquido-vapor, conforme o esquema simplificado da Figura 3.1. Este processo *slurry* de bancada opera em regime semi-batelada, sendo o monômero alimentado continuamente para manter a pressão total do reator constante. A temperatura do reator é controlada através da troca térmica com a camisa usando-se um banho termostático. A pressão máxima de trabalho do reator é de 70bar e a temperatura é limitada ao processo reacional, ao coeficiente global de troca térmica e ao fluido disponível para utilização no controle de temperatura. A Figura 3.2 apresenta uma fotografia do reator de bancada utilizado nos experimentos, cuja especificação encontra-se no Apêndice E.

Para o equacionamento do modelo foram adotadas às seguintes considerações (*Kreitsner et al., 1979*):

- Modelo hidrodinâmico de mistura ideal pois: 1) a polimerização ocorre em um solvente não viscoso, 2) o polímero formado é insolúvel no meio reacional e 3) agitação é rigorosa;
- Concentrações de monômero e hidrogênio são próximas ao equilíbrio termodinâmico;
- A difusão do monômero através do polímero em crescimento para a superfície do catalisador e para dentro dos seus poros não é fator limitante da velocidade de reação;
- O processo é controlado quimicamente pois o fornecimento dos reagentes (concentração de monômero na fase líquida) é muito maior que a taxa da reação.

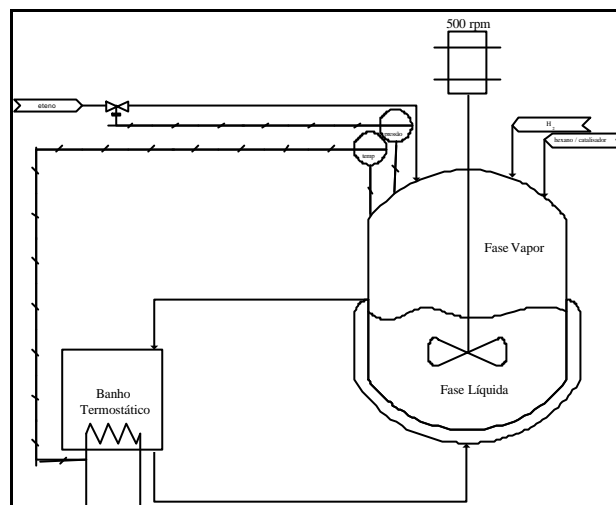


Figura 3.1: Esquema simplificado do sistema de bancada.



Figura 3.2: Detalhe do reator semi-batelada de bancada.

3.1 Modelo de troca térmica

O controle da temperatura do reator é fundamental para uma boa condução do processo de polimerização. Para possibilitar o desenvolvimento e a análise de modelos

cinéticos, foi necessário determinar primeiramente a dinâmica de troca térmica do reator, pois somente contando com um modelo que descreva adequadamente esta troca, pode-se estimar as quantidades de calor fornecidas pelo banho, perdidas para o meio e, principalmente, geradas pela reação química. De acordo com *Biesenberger e Sebastian (1983)*, mudanças de temperatura podem ativar reações paralelas, principalmente reações como transferência/terminação e desativação de sítios, ou produzir reversibilidade de etapas da cinética. Para melhor qualidade do modelo térmico, as propriedades dos fluidos envolvidos foram consideradas como função da temperatura.

3.1.1 Balanço térmico no poço do termopar

O termopar instalado no reator tem o intuito de medir a temperatura do meio reacional, porém, foi observada uma dinâmica significativa de transferência de calor entre o poço e o meio reacional, que precisou ser modelada.

A Equação 3.1 traz o modelo considerado para a troca térmica com uma dinâmica de primeira ordem, onde a constante de tempo t_t foi estimada através de um experimento prévio. Tal experimento consistiu na comparação entre o termopar inserido no poço e um termômetro de mercúrio utilizado como referência (precisão de 0,01°C) durante uma corrida experimental onde foram realizadas variações na temperatura do meio na forma de degraus.

$$\frac{dT_t}{dt} = -\frac{(T_t - T_r)}{t_t} \quad (3.1)$$

Onde:

t_t – constante de tempo (s^{-1});

T_r – temperatura do reator (K);

T_t – temperatura do termopar (K).

3.1.2 Balanço térmico no reator

Considerou-se que o reator troca calor com a camisa, passando pela dinâmica da parede que separa ambos, considerando ainda os calores de solução gerados pela solubilização dos gases. Foi considerado que o calor gerado na reação não acumula na partícula em crescimento, tendo esta, um perfil radial constante de temperatura e igual a temperatura do meio reacional (*Nagel et al. 1980*). Um balanço de energia macroscópico para o meio reacional resulta em:

$$\frac{dT_r}{dt} = \frac{h_r A_r (T_p - T_r) + \frac{R_{pol}(-\Delta H_{pol})}{M_M} + \frac{R_p(-\Delta H_{dM})}{M_M} + \frac{R_{tH}(-\Delta H_{dH})}{M_H}}{m_{pol}cP_{pol} + m_{hx}cP_{hx} + m_{C2}cP_M} \quad (3.2)$$

Onde:

- \overline{M}_H – massa molar do H_2 (2 g.mol⁻¹);
 \overline{M}_M – massa molar do monômero (28 g.mol⁻¹);
 ΔH_{dM} – calor de diluição do monômero (kJ.mol⁻¹);
 ΔH_{dH} – calor de diluição do H_2 (kJ.mol⁻¹);
 ΔH_{pol} – calor de reação de polimerização (kJ.mol⁻¹);
 A_r – área de troca térmica no interior do reator (m²);
 cp_M – calor específico do monômero (kJ.kg⁻¹.K⁻¹);
 cp_{hx} – calor específico do hexano (kJ.kg⁻¹.K⁻¹);
 cp_{pol} – calor específico do polímero (kJ.kg⁻¹.K⁻¹);
 h_r – coeficiente convectivo de troca térmica no interior do reator (kJ.s⁻¹.m⁻².K⁻¹);
 m_M – massa de monômero na fase líquida (kg);
 m_{hx} – massa de hexano na fase líquida (kg);
 m_{pol} – massa de polímero formada (kg);
 R_p – taxa da reação de monômero (g.s⁻¹);
 R_{pol} – taxa da reação de polimerização (g.s⁻¹);
 R_{tH} – taxa da reação de terminação por H_2 (g.s⁻¹);
 T_p – temperatura da parede do reator (K);
 T_r – temperatura do reator (K).

Para as demais reações considerou-se negligenciável o calor gerado. A Equação 3.2 contém os calores de diluição do monômero e hidrogênio, além do calor da reação de polimerização. O calor de diluição do H_2 pode ser desconsiderado visto que a taxa de consumo do mesmo é muito inferior comparada a taxa de polimerização e, portanto:

$$\frac{dT_r}{dt} = \frac{h_r A_r (T_p - T_r) + \frac{R_{pol} (-\Delta H_{pol})}{\overline{M}_M} + \frac{R_p (-\Delta H_{dM})}{\overline{M}_M}}{m_{pol} cp_{pol} + m_{hx} cp_{hx} + m_{C2} cp_M} \quad (3.3)$$

O calor de diluição do monômero foi calculado pela correlação dada por *Leites (1997)*. O trabalho traz uma correlação para a solubilidade de gases considerando como estado de referência o gás ideal (não há interação intermolecular do soluto) pois o gás não está liquefeito e tem-se uma solução diluída do mesmo. Considera também, a mudança na energia potencial para a interação entre moléculas da solução com o uso do potencial de Lennard-Jones. A solubilidade é dada pela Equação 3.4 e o calor de reação, a partir desta, pela Equação 3.5.

$$\ln x = \ln \left(\frac{T_N}{T_r} \right) + \ln \left(\frac{P_r}{P_N} \right) + \frac{a}{T_r} \left(3 \frac{e_{hx}}{k} - 6 \frac{e_{hx}^{0.5} e_M^{0.5}}{k} \right) - \frac{3}{2} \quad (3.4)$$

$$\Delta H_{dM} = -R \left[\frac{\partial(\ln x)}{\partial(1/T)} \right]_P = -R \left\{ T_r - a \left[3 \frac{e_{hx}}{k} - 6 \left(\frac{e_{hx}}{k} \frac{e_M}{k} \right)^{0,5} \right] \right\} \quad (3.5)$$

Onde:

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

k – constante de Boltzmann;

P_N – pressão de referência (1,0atm);

P_r – pressão absoluta do reator (atm);

R – constante dos gases ideais;

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

T_r – temperatura do reator (K);

x – solubilidade;

e_M – parâmetro de energia para o potencial de Lennard-Jones do eteno;

e_{hx} – parâmetro de energia para o potencial de Lennard-Jones do hexano.

3.1.3 Balanço térmico na parede do reator

Inseriu-se uma dinâmica de troca térmica na parede do reator, por exercer um significativo atraso na dinâmica do sistema, devido a sua massa e espessura.

$$\frac{dT_p}{dt} = \frac{h_r A_r (T_r - T_p) - h_{cr} A_{cr} (T_p - T_c)}{m_{aço} cP_{aço}} \quad (3.6)$$

Onde:

A_{cr} – área de troca térmica na parede do reator - lado da camisa (m^2);

$cP_{aço}$ – calor específico do aço ($kJ.kg^{-1}.K^{-1}$);

h_{cr} – coeficiente convectivo de troca térmica na parede do reator - lado da camisa ($kJ.s^{-1}.m^{-2}.K^{-1}$);

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

T_c – temperatura da camisa (K);

T_p – temperatura da parede (K);

T_r – temperatura do reator (K).

3.1.4 Balanço térmico na camisa

A troca térmica realizada pela camisa com o meio reacional, passando pela dinâmica da parede do reator, foi modelada pela Equação 3.7. Inseriu-se uma parcela referente a perda de calor devido às imperfeições do isolamento.

$$\frac{dT_c}{dt} = \frac{F_c \mathbf{r}_{H_2O} cP_{H_2O} (T_b - T_c) + (UA)_{ar} (T_{ar} - T_c) + h_{cr} A_{cr} (T_p - T_c)}{V_c \mathbf{r}_{H_2O} cP_{H_2O}} \quad (3.7)$$

Onde:

A_{cr} – área de troca térmica na parede do reator - lado da camisa (m^2);

cP_{H_2O} – calor específico da água ($kJ.kg^{-1}.K^{-1}$);

F_c – vazão de água na camisa ($m^3.s^{-1}$);

h_{cr} – coeficiente convectivo de troca térmica na parede do reator - lado da camisa ($kJ.s^{-1}.m^{-2}.K^{-1}$);

T_{ar} – temperatura do ar ambiente (K);

T_b – temperatura do banho (K);

T_c – temperatura da camisa (K);

T_p – temperatura da parede (K);

$(UA)_{ar}$ – coeficiente global de troca térmica entre a camisa e o ar ambiente ($kJ.s^{-1}.K^{-1}$);

V_c – volume da camisa (m^3);

\mathbf{r}_{H_2O} – massa específica da água ($kg.m^{-3}$).

3.1.5 Coeficientes de troca térmica convectivos

O coeficiente de troca térmica convectivo no interior do reator foi modelado para um vaso agitado com camisa, conforme a correlação dada por *Chilton et al.* (citados em *Kern, 1987*) e descrita na equação 3.8.

$$h_r = \frac{K_{hx}}{D_r} p_r \frac{2}{3} \left(\frac{cp_{hx} \mathbf{m}_{hx}}{K_{hx}} \right)^{\frac{1}{3}} \left(\frac{\mathbf{m}_{hx}}{\mathbf{m}_{hx}^{Tp}} \right)^{0,14} \quad (3.8)$$

Onde:

cp_{hx} – calor específico do hexano ($kJ.kg^{-1}.K^{-1}$);

D_r – diâmetro interno do reator (m);

K_{hx} – condutividade térmica do hexano ($kJ.s^{-1}.m^{-1}.K^{-1}$);

p_r – parâmetro da correlação (valor original = 0,36);

Re_r – número de Reynolds para o reator;

μ_{hx} – viscosidade do hexano na temperatura do reator ou outra, quando indicado em índice sobrescrito ($kg.m^{-1}.s^{-1}$).

O coeficiente convectivo no interior da camisa foi modelado conforme a Equação 3.9, dada por *Sieder e Tate* (citados por *Incropera e DeWitt, 1992*), e corrigido pela viscosidade na

temperatura da parede do reator, para obter-se o valor na parede de troca entre a camisa e reator, conforme Equação 3.10.

$$h_c = \frac{K_{H2O}}{D_c} p_c Re_c^{\frac{4}{5}} Pr_{H2O}^{\frac{1}{3}} \quad (3.9)$$

$$h_{cr} = \left(\frac{m_{H2O}}{m_{H2O}^{Tp}} \right)^{\frac{1}{4}} h_{cm} \quad (3.10)$$

Onde:

D_c – diâmetro da camisa (m);

h_c – coeficiente convectivo de troca térmica na camisa ($\text{kJ.s}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{K}^{-1}$);

K_{H2O} – condutividade térmica da água ($\text{kJ.s}^{-1}.\text{m}^{-1}.\text{K}^{-1}$);

p_c – parâmetro da correlação (valor original = 0,027);

Pr_{H2O} – número de Prandtl da água;

Re_c – número de Reynolds para a camisa;

μ_{H2O} – viscosidade da água na temperatura da camisa ou outra, quando indicado em índice sobrescrito ($\text{kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$).

Para melhorar a predição, os parâmetros que multiplicam as correlações (0,36 e 0,027, respectivamente para h_r e h_c) foram estimados nas condições do sistema em estudo, obtendo-se valores mais adequados para o tipo de agitador e camisa utilizado no reator.

3.1.6 Propriedades físicas

As propriedades físicas foram consideradas funções da temperatura do meio envolvido para que o modelo tenha uma maior faixa de predição, podendo ser utilizado em diferentes condições operacionais.

Números adimensionais:

$$Pr_{H2O} = \frac{c_{p_{H2O}} m_{H2O}}{K_{H2O}} \quad (3.11)$$

$$Re_c = \frac{r_{H2O} v D_c}{m_{H2O}} \quad (3.12)$$

$$Re_r = \frac{L^2 N r_{hx}}{m_{hx}} \quad (3.13)$$

Onde:

c_{PH_2O} – calor específico da água ($\text{kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$);

D_c – diâmetro da camisa (m);

K_{H_2O} – condutividade térmica da água ($\text{kJ.s}^{-1}.\text{m}^{-1}.\text{K}^{-1}$);

L – diâmetro do impelidor do reator (m);

N – rotação do agitador (rps);

μ_{H_2O} – viscosidade da água na temperatura da camisa ou outra, quando indicado em índice sobrescrito ($\text{kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$);

μ_{hx} – viscosidade do hexano na temperatura do reator ou outra, quando indicado em índice sobrescrito ($\text{kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$);

n – velocidade do fluxo da água na camisa (m.s^{-1});

r_{hx} – massa específica do hexano (kg.m^{-3}).

Coefficientes de condutividade térmica:

A condutividade da água foi aproximada por uma função polinomial de 2º grau para a temperatura média da camisa (T_{cm}), conforme as Equações 3.14 e 3.15, tendo seus coeficientes estimados com os dados da tabela fornecida por *Incropera e Witt (1992)*, para a região de 273,15 a 460K.

$$K_{H_2O} = -7,30 \times 10^{-9} T_{cm}^2 + 5,8505 \times 10^{-6} T_{cm} - 4,8181 \times 10^{-8} \quad (\text{kJ.s}^{-1}.\text{m}^{-1}.\text{K}^{-1}) \quad (3.14)$$

$$T_{cm} = \frac{T_b + T_c}{2} \quad (3.15)$$

Onde:

T_b – temperatura do banho (K);

T_c – temperatura da camisa (K);

T_{cm} – temperatura média da camisa (K).

Para o hexano foi utilizado a correlação de *Latini et al.* dada por *Reid, Prausnitz e Poling (1987)*, baseada na sua temperatura reduzida (T_r^{red}) e de ebulição (T_{ebul}) à 1atm, conforme as Equações 3.16 a 3.18. O erro desta predição é geralmente menor que 10% para a faixa de temperatura utilizada.

$$K_{hx} = \frac{A(1 - T_r^{red})^{0,38}}{(T_r^{red})^{\frac{1}{6}}} \quad (\text{kJ.s}^{-1}.\text{m}^{-1}.\text{K}^{-1}) \quad (3.16)$$

$$T_r^{red} = \frac{T_r}{T_{crit}} \quad (3.17)$$

$$A = \frac{3,50 \times 10^{-6} (T_{ebul})^{1,2}}{(\overline{M}_{hx})^{0,5} (T^{crit})^{0,167}} \quad (3.18)$$

Onde:

\overline{M}_{hx} – massa molar do hexano (86,18 g.mol⁻¹);

T^{crit} – temperatura crítica do hexano (K);

T_{ebul} – temperatura de ebulição normal do hexano (K);

T_r – temperatura do reator (K).

Calor específico:

Para o hexano foi utilizado uma correlação polinomial de 2º grau, conforme Equação 3.19, dada segundo *Perry (1997)*, para a região de 177,83 a 460K.

$$cp_{hx} = 1,9973 - 2,1326 \times 10^{-3} T_r + 1,02967 \times 10^{-5} T_r^2 \quad (\text{kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}) \quad (3.19)$$

O calor específico da água foi aproximado como uma função polinomial de 2º grau tendo seus coeficientes estimados com os dados da tabela fornecida por *Incropera e Witt (1992)*, para a região de 273,15 a 460K.

$$cp_{H_2O} = 1,3465 \times 10^{-5} T_{cm}^2 - 8,5 \times 10^{-3} T_{cm} + 5,5294 \quad (\text{kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}) \quad (3.20)$$

Onde:

T_{cm} – temperatura média da camisa (K);

T_r – temperatura do reator (K).

Viscosidade dinâmica:

A viscosidade dinâmica da água foi aproximada como uma função polinomial de 2º grau tendo seus coeficientes estimados com os dados da tabela fornecida por *Incropera e Witt (1992)*, para a região de 273,15 a 460K. Para o caso da temperatura da parede da camisa, m_{hx}^{Tp} , utilizou-se a mesma Equação somente substituindo T_{cm} por T_p .

$$m_{H_2O} = 1,804 \times 10^{-7} T_{cm}^2 - 1,288 \times 10^{-4} T_{cm} + 2,3316 \times 10^{-2} \quad (\text{kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}) \quad (3.21)$$

Onde:

T_{cm} – temperatura média da camisa (K).

A viscosidade dinâmica do hexano foi dada pela correlação apresentada por *Andrade* dada por *Reid, Prausnitz e Poling (1987)*, para a região de $-178,15$ a $343,15$ K. Para a viscosidade do hexano na temperatura da parede da camisa (m_{hx}^{Tp}), utilizou-se a mesma Equação substituindo T_r por T_p , que é a temperatura em Kelvin da parede do reator.

$$m_{hx} = 10^{-3} \exp\left(-4,034 + \frac{8,354 \times 10^2}{T_r}\right) \text{ (kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}) \quad (3.22)$$

Onde:

T_r – temperatura do reator (K).

Massa específica:

A massa específica da água foi aproximada como uma função polinomial de 2º grau tendo seus coeficientes estimados com os dados da tabela fornecida por *Incropera e Witt (1992)*, para a região de $273,15$ a 460 K.

$$r_{H_2O} = -3,5 \times 10^{-3} T_{cm}^2 + 1,8071 T_{cm} + 7,664 \text{ (kg.m}^{-3}) \quad (3.23)$$

Onde:

T_{cm} – temperatura média da camisa (K).

A massa específica do hexano foi dada por *Perry (1997)*, para a região de $273,15$ a $507,6$ K.

$$r_{hx} = \frac{61,03}{0,26411 \left(1 + \left(1 - \frac{T_r}{507,6}\right)^{0,27537}\right)} \text{ (kg.m}^{-3}) \quad (3.24)$$

Onde:

T_r – temperatura do reator (K).

3.2 Modelo Reacional

Os termos cinéticos devem ser preditos teoricamente ou obtidos experimentalmente. Uma predição teórica envolve o conhecimento e cálculos de muitos detalhes sobre as interações moleculares, arranjos espaciais em colisões e mecanismo de reação para formular

um termo cinético apropriado. Isto não é possível na prática e taxas de reação estritamente teóricas não são suficientes, tendo-se que utilizar de experimentação para completar a modelagem satisfatoriamente. Usualmente, assume-se um mecanismo detalhado o suficiente para incluir todas as espécies significativas e seus efeitos no processo. Finalmente, tem-se um modelo cinético semi-empírico que descreve as reações de maior interesse (*Himmelblau e Bischoff, 1968*).

Neste trabalho, o modelo reacional foi composto pelas reações que envolvem a formação e terminação do polímero e reações de ativação e desativação de sítios, conforme o modelo cinético, e inseridas no balanço de massa do sistema.

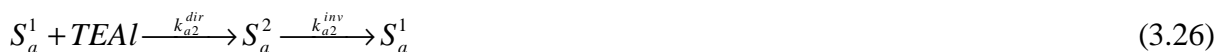
3.2.1 Modelo cinético de polimerização

Sítios potenciais à ativação:

Considerou-se apenas 1 sítio propenso a ser ativo devido à impossibilidade de quantificação dos diferentes sítios, problema evidenciado no capítulo 2.

Reações de ativação:

Para o modelo desenvolvido, considerou-se que os sítios estão ativos pelo cocatalisador (*TEAL*) no início da polimerização segundo o proposto por *Nitta et al. (2002)* gerando 2 sítios ativos (S_a^j , com j sendo o tipo de sítio) diferentes a partir do sítio potencial (S_p). Esta condição foi assumida com base nos resultados de um estudo preliminar, onde tentou-se modelar a cinética de ativação utilizando-se as Equações 3.25 a 3.29, mas não obteve-se sucesso. Os resultados deste estudo são apresentados no capítulo 5 com maiores esclarecimentos. Segundo *Kreitser et al. (1984)*, há uma equalização das reatividades entre os sítios ativos para catalisadores suportados, visto que para sistemas de catálise homogênea, a polidispersão alcançada é de 2 a 3.



$$\frac{d(S_a^1)}{dt} = k_{a1} S_p \frac{TEAL}{V_L} - k_{a2}^{dir} S_a^1 \frac{TEAL}{V_L} + k_{a2}^{inv} S_a^2 \quad (3.27)$$

$$\frac{d(S_a^2)}{dt} = k_{a2}^{dir} S_a^1 \frac{TEAL}{V_L} - k_{a2}^{inv} S_a^2 \quad (3.28)$$

$$\frac{d(S_p)}{dt} = -k_{a1} S_p \frac{TEAL}{V_L} \quad (3.29)$$

As constantes de velocidades são:

k_{a2}^{dir} – constante de velocidade da reação direta de ativação com TEAl;

k_{a2}^{inv} – constante de velocidade da reação inversa de ativação com excesso de TEAl;

k_{a1} – constante de velocidade de ativação.

Reação de iniciação:

A reação que inicia a cadeia polimérica ocorre entre o sítio ativo tipo j e o monômero (M) com o acoplamento da primeira unidade monomérica (P_1^j) ao sítio, conforme a Equação 3.30. k_i^j é a constante de velocidade da reação de iniciação para o sítio j .



Reação de propagação:

A reação de propagação da cadeia é semelhante a iniciação, sendo adicionadas mais unidades monoméricas a um polímero em crescimento de tamanho r (P_r^j) com formação de um polímero em crescimento de tamanho $r+1$ (P_{r+1}^j), conforme a Equação 3.31. k_p^j é a constante de velocidade da reação de propagação para o sítio j .



O polímero em crescimento recebe o nome de polímero vivo.

Reação de terminação (transferência):

Para esta etapa foram consideradas as reações de terminação por monômero, espontânea e por H_2 . As reações de terminação por monômero e espontânea foram consideradas segundo *Cavallo et al. (1998)*, conforme apresentado no capítulo 2. A reação através de agente externo, no caso o H_2 , foi considerada segundo os estudos de *Nowlin (1985)* e *Mori et al. (1999)*, também revisados no devido capítulo.

A Equação 3.32 representa a reação de terminação com H_2 , envolvendo qualquer cadeia em crescimento e gerando um polímero de cadeia r (D_r^j) e o respectivo sítio j , que pode reiniciar uma nova cadeia. k_{tH}^j é a constante de velocidade da reação de terminação por H_2 para o sítio j .



O polímero gerado recebe o nome de polímero morto.

A Equação 3.33 representa a reação de terminação com transferência do β -H para o monômero (terminação por monômero). Os produtos desta reação são semelhantes aos da reação 3.32. k_{tM}^j é a constante de velocidade da reação de terminação por monômero para o sítio j .



A Equação 3.34 representa a transferência do β -H para o metal de transição (ou reação de terminação espontânea), com a formação do polímero morto e do respectivo sítio, porém este não pode reiniciar uma nova cadeia, isto é, forma um sítio desativado (S_d^j). k_{tEsp}^j é a constante de velocidade para a reação de terminação espontânea para o sítio j .



Reação de desativação do catalisador e eliminação de impurezas:

Não foram implementadas reações deste tipo pois o sistema de bancada foi considerado isento de compostos prejudiciais a atividade do catalisador (O_2 e água, principalmente). Atribuí-se ao cocatalisador a minimização destas reações por ter preferência em reagir com o O_2 , reduzindo seus efeitos de desativação. Caso implementadas, as equações seriam: 1) catalisador sendo desativado com O_2 (Equação 3.35) e 2) a redução do efeito devido a reação com TEAL que está, geralmente, em excesso na reação de ativação (Equação 3.36). k_{dO}^j e k_{dTEAL}^j são as constantes de velocidade das reações de envenenamento por O_2 e eliminação de impurezas com o excesso de TEAL para o sítio j , respectivamente.



3.2.2 Balanço de massa

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

Constantes da velocidade de reação:

$$k_{etapa}^{sítio} = k_{0etapa} e^{-\left(\frac{E_{etapa}^{sítio}}{RT}\right)} \quad (3.37)$$

Justifica-se estas considerações para as constantes de reação pelo exposto no capítulo 2 sobre a forma de expressão da velocidade de reação e os fatores que a influenciam. A constante pré-exponencial representa o fator de probabilidade e depende da geometria das partículas e da reação. Em reações do mesmo tipo não varia grandemente, o que justifica não variar entre os sítios ativos. Já a energia de ativação depende do arranjo espacial do complexo metálico do catalisador (que envolve o metal e quem e quantos estão ligados a ele) e seus efeitos eletrônicos sobre o mecanismo. Assim, como os sítios têm elementos diferentes ligados ao metal, sua energia de ativação também é diferente entre estes.

As equações abaixo representam o modelo matemático implementado. As parcelas envolvendo reações consideraram apenas os mols de monômero ou hidrogênio dissolvido na fase líquida do sistema, caso seja utilizado o total do composto no sistema esta será dita com um T sobrescrito. Os cálculos referentes a estas quantidades são demonstrados no modelo termodinâmico de equilíbrio líquido-vapor.

Para o sítio ativo j :

$$\frac{d(S_a^j)}{dt} = (k_{iH}^j H_2 + k_{iM}^j M) \frac{\sum_{r=1}^{\infty} P_r^j}{V_L} - k_i^j \frac{M}{V_L} S_a^j \quad (3.38)$$

Onde:

P_r^j – mols de polímero de tamanho r crescendo em sítio j (mol);

S_a^j – total de mols de titânio ativo j – sítio j (mol);

k_i^j – constante de iniciação para sítio j ($m^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$)

k_{iH}^j – constante de terminação por H_2 para sítio j ($m^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$);

k_{iM}^j – constante de terminação por monômero para sítio j ($m^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$);

H_2 – mols de hidrogênio na fase líquida (mol);

M – mols de monômero (eteno) na fase líquida (mol);

V_L – volume da fase líquida (m^3).

A condição inicial dos 2 sítios e sua ligação com a relação de cocatalisador, foi inserida no modelo através das Equações 3.39 a 3.41, considerando o estado estacionário (equilíbrio químico) da reação de ativação (Equações 3.27 e 3.28) e o excesso de cocatalisador.

$$\frac{(S_a^1)_{eq}}{(S_a^2)_{eq}} = \frac{1}{T_{eq}} \frac{k_{a2}^{inv}}{k_{a2}^{dir}} = \frac{1}{(TEAL)_{eq}} \mathbf{b} \quad (3.39)$$

$$\mathbf{b} = \frac{k_{a2}^{inv}}{k_{a2}^{dir}} \quad (3.40)$$

$$(S_a^1)_{eq} + (S_a^2)_{eq} = S_p \quad (3.41)$$

Onde:

$(S_a^j)_{eq}$ – total de mols de titânio ativo j em equilíbrio químico (mol);

$(TEAL)_{eq}$ – total de mols de TEAL em equilíbrio químico (mol);

β – constante de equilíbrio.

A Figura 3.3 mostra a partição inicial de sítios para 3 diferentes relações de cocatalisador e em função do parâmetro β .

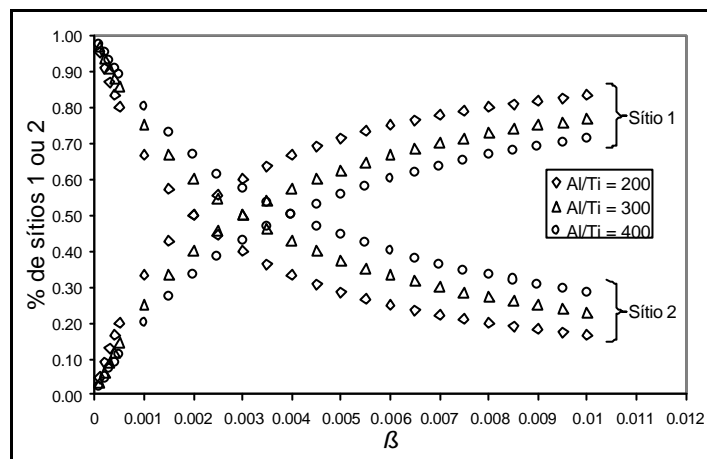


Figura 3.3: Partição inicial dos sítios ativos em função do parâmetro β .

Para o monômero:

O balanço de massa para o monômero total no reator foi modelado pela diferença entre sua vazão de alimentação (F_M), suficiente para manter a pressão constante, e a taxa de reação para o monômero (R_p), conforme as Equações 3.42 e 3.43.

$$\frac{d(M^T)}{dt} = \frac{F_M - R_p}{\overline{M}_M} \quad (3.42)$$

Onde:

\overline{M}_M – massa molar do eteno (28 g.mol⁻¹);

F_M – taxa de alimentação de monômero (g.s^{-1});

M^T – total de mols de monômero (eteno) no sistema (mol);

R_p – taxa de reação de monômero (g.s^{-1}).

$$R_p = \frac{M}{V_L} \left[k_i^1 S_a^1 + k_i^2 S_a^2 + (k_p^1 + k_{tM}^1) \sum_{r=1}^{\infty} P_r^1 + (k_p^2 + k_{tM}^2) \sum_{r=1}^{\infty} P_r^2 \right] \overline{M}_M \quad (3.43)$$

A taxa referente ao consumo de monômero somente para a iniciação e propagação (R_{pol}) é dada pela Equação 3.44.

$$R_{pol} = \frac{M}{V_L} \left[k_i^1 S_a^1 + k_i^2 S_a^2 + k_p^1 \sum_{r=1}^{\infty} P_r^1 + k_p^2 \sum_{r=1}^{\infty} P_r^2 \right] \overline{M}_M \quad (3.44)$$

Onde:

k_p^1, k_p^2 – constante de propagação para sítio 1 e 2, respectivamente ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$);

k_{tM}^1, k_{tM}^2 – constante de terminação por monômero para sítio 1 e 2, respectivamente ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$);

k_i^1, k_i^2 – constante de iniciação para sítio 1 e 2, respectivamente ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$);

\overline{M}_M – massa molar do eteno ($28 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$);

P_r^1, P_r^2 – mols de polímero de tamanho r crescendo em sítio 1 e 2, respectivamente (mol);

S_a^1, S_a^2 – total de mols de titânio ativo 1 e 2, respectivamente (mol);

M – mols de monômero (eteno) na fase líquida (mol);

V_L – volume da fase líquida (m^3).

Para o polímero vivo:

Duas equações foram utilizadas para modelar o polímero vivo no sistema. A Equação 3.45 representa a quantidade de polímero vivo com cadeia formada com a adição de apenas uma molécula de eteno (1 unidade monomérica). O balanço para esta cadeia de polímero depende das reações de iniciação, propagação e terminação. A Equação 3.46 se refere a polímeros em crescimento com cadeias onde já foram adicionados mais de uma unidade monomérica e esta, depende das reações de propagação e terminação, o que difere da Equação 3.45.

$$\frac{d(P_1^j)}{dt} = k_i^j \frac{M}{V_L} S_a^j - P_1^j \left(k_p^j \frac{M}{V_L} + k_{tH}^j \frac{H_2}{V_L} + k_{tM}^j \frac{M}{V_L} + k_{tEsp}^j \right) \quad (3.45)$$

$$\frac{d(P_r^j)}{dt} = k_p^j \frac{M}{V_L} P_{r-1}^j - P_r^j \left(k_p^j \frac{M}{V_L} + k_{tH}^j \frac{H_2}{V_L} + k_{tM}^j \frac{M}{V_L} + k_{tEsp}^j \right), \text{ para } r \geq 2 \quad (3.46)$$

Com a utilização do parâmetro \mathbf{d}_r , pode-se condensar as Equações 3.45 e 3.46 na Equação 3.47, para o polímero vivo de tamanho r , onde $\mathbf{d}_r = 1$ para $r=1$ e $\mathbf{d}_r = 0$ para $r \geq 2$.

$$\frac{d(P_r^j)}{dt} = \mathbf{d}_r k_i^j \frac{M}{V_L} S_a^j + (1 - \mathbf{d}_r) k_p^j \frac{M}{V_L} P_{r-1}^j - P_r^j \left(k_p^j \frac{M}{V_L} + k_{tH}^j \frac{H_2}{V_L} + k_{tM}^j \frac{M}{V_L} + k_{tEsp}^j \right) \quad (3.47)$$

Onde:

k_p^j – constante de propagação para sítio j ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$);

k_{tEsp}^j – constante de terminação espontânea para sítio j (s^{-1});

k_{tH}^j – constante de terminação por H_2 para sítio j ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$);

k_{tM}^j – constante de terminação por monômero para sítio j ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$);

k_i^j – constante de iniciação para sítio j ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$);

P_1^j – mols de polímero com uma unidade monomérica adicionada crescendo em sítio j (mol);

P_{r-1}^j – mols de polímero de tamanho $(r-1)$ crescendo em sítio j (mol);

P_r^j – mols de polímero de tamanho r crescendo em sítio j (mol);

S_a^j – total de mols de titânio ativo j (mol);

H_2 – mols de hidrogênio na fase líquida (mol);

M – mols de monômero (eteno) na fase líquida (mol);

V_L – volume da fase líquida (m^3).

Para o polímero morto:

O polímero morto de tamanho r é dado pela Equação 3.48.

$$\frac{d(D_r^j)}{dt} = P_r^j \left(k_{tH}^j \frac{H_2}{V_L} + k_{tM}^j \frac{M}{V_L} + k_{tEsp}^j \right) \quad (3.48)$$

Onde:

k_{tEsp}^j – constante de terminação espontânea para sítio j (s^{-1});

k_{tH}^j – constante de terminação por H_2 para sítio j ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$);

k_{tM}^j – constante de terminação por monômero para sítio j ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$);

P_r^j – mols de polímero de tamanho r crescendo em sítio j (mol);

D_r^j – mols de polímero morto de tamanho r polimerizado em sítio j (mol);

H_2 – mols de hidrogênio na fase líquida (mol);

M – mols de monômero (eteno) na fase líquida (mol);

V_L – volume da fase líquida (m^3).

Para a massa de polímero formado:

A massa de polímero formada é dada pela integração da taxa de reação referente as reações de iniciação e propagação (R_{pol}), conforme a Equação 3.49.

$$m_{pol} = \int_0^t R_{pol} dt \quad (3.49)$$

Para o hidrogênio:

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

$$\frac{d(H_2^T)}{dt} = -\frac{H_2}{V_L} (k_{iH}^1 \sum_{r=1}^{\infty} P_r^1 + k_{iH}^2 \sum_{r=1}^{\infty} P_r^2) \quad (3.50)$$

Onde:

k_{iH}^1, k_{iH}^2 – const. de terminação por H_2 para sítio 1 e 2, respectivamente ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$);

P_r^1, P_r^2 – mols de polímero de tamanho r crescendo em sítio 1 e 2, respectivamente (mol);

H_2 – mols de hidrogênio na fase líquida (mol);

V_L – volume da fase líquida (m^3).

Métodos dos momentos:

Aplicando-se a definição de momentos de uma distribuição e tratamentos algébricos, as equações puderam ser resolvidas para polímero vivo e morto. Utilizou-se os momentos até a ordem 3, o suficiente para obter-se os três tipos principais de massas molares médias que caracterizam o polímero formado. O Apêndice A traz o tratamento matemático detalhado aplicado as equações anteriores.

Momentos de ordem zero:

O momento de ordem zero pode ser entendido como a quantidade total de cadeias em crescimento e o total de cadeias que já pararam de crescer.

$$\frac{d(\mathbf{m}_0^{1,j})}{dt} = k_i^j \frac{M}{V_L} S_a^j - \mathbf{m}_0^{1,j} (k_{iH}^j \frac{H_2}{V_L} + k_{iM}^j \frac{M}{V_L} + k_{iEsp}^j) \quad (3.51)$$

$$\frac{d(\mathbf{m}_0^{d,j})}{dt} = \mathbf{m}_0^{d,j} \left(k_{tH}^j \frac{H_2}{V_L} + k_{tM}^j \frac{M}{V_L} + k_{tEsp}^j \right) \quad (3.52)$$

Onde:

- k_{tEsp}^j – constante de terminação espontânea para sítio j (s^{-1});
- k_{tH}^j – constante de terminação por H_2 para sítio j ($m^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$);
- k_{tM}^j – constante de terminação por monômero para sítio j ($m^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$);
- $\mathbf{m}_0^{d,j}$ – momento de ordem zero do polímero morto para sítio j (mol);
- $\mathbf{m}_0^{v,j}$ – momento de ordem zero do polímero vivo para sítio j (mol);
- k_i^j – constante de iniciação para sítio j ($m^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$);
- S_a^j – total de mols de titânio ativo j (mol);
- H_2 – mols de hidrogênio na fase líquida (mol);
- M – mols de monômero (eteno) na fase líquida (mol);
- V_L – volume da fase líquida (m^3).

Momentos de ordem 1:

A medida que a ordem do momento aumenta é dado maior peso no somatório das cadeias para os polímeros de maior tamanho. Para o momento de ordem 1 tem-se como peso o tamanho da cadeia do polímero.

$$\frac{d(\mathbf{m}_1^{l,j})}{dt} = k_i^j \frac{M}{V_L} S_a^j + k_p^j \frac{M}{V_L} \mathbf{m}_0^{l,j} - \mathbf{m}_1^{l,j} \left(k_{tH}^j \frac{H_2}{V_L} + k_{tM}^j \frac{M}{V_L} + k_{tEsp}^j \right) \quad (3.53)$$

$$\frac{d(\mathbf{m}_1^{d,j})}{dt} = \mathbf{m}_1^{d,j} \left(k_{tH}^j \frac{H_2}{V_L} + k_{tM}^j \frac{M}{V_L} + k_{tEsp}^j \right) \quad (3.54)$$

Onde:

- k_p^j – constante de propagação para sítio j ($m^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$);
- k_{tEsp}^j – constante de terminação espontânea para sítio j (s^{-1});
- k_{tH}^j – constante de terminação por H_2 para sítio j ($m^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$);
- k_{tM}^j – constante de terminação por monômero para sítio j ($m^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$);
- $\mathbf{m}_1^{d,j}$ – momento de ordem um do polímero morto para sítio j (mol);
- $\mathbf{m}_1^{v,j}$ – momento de ordem um do polímero vivo para sítio j (mol);
- $\mathbf{m}_0^{v,j}$ – momento de ordem zero do polímero vivo para sítio j (mol);
- k_i^j – constante de iniciação para sítio j ($m^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$);
- S_a^j – total de mols de titânio ativo j (mol);

H_2 – mols de hidrogênio na fase líquida (mol);

M – mols de monômero (eteno) na fase líquida (mol);

V_L – volume da fase líquida (m^3).

Momentos de ordem 2:

Para o momento de ordem 2 o peso é o quadrado do tamanho da cadeia, dando maior importância para as cadeias grandes.

$$\frac{d(\mathbf{m}_2^{l,j})}{dt} = k_i^j \frac{M}{V_L} S_a^j + k_p^j \frac{M}{V_L} (2\mathbf{m}_1^{l,j} + \mathbf{m}_0^{l,j}) - \mathbf{m}_2^{l,j} (k_{tH}^j \frac{H_2}{V_L} + k_{tM}^j \frac{M}{V_L} + k_{tEsp}^j) \quad (3.55)$$

$$\frac{d(\mathbf{m}_2^{d,j})}{dt} = \mathbf{m}_2^{d,j} (k_{tH}^j \frac{H_2}{V_L} + k_{tM}^j \frac{M}{V_L} + k_{tEsp}^j) \quad (3.56)$$

Onde:

k_p^j – constante de propagação para sítio j ($m^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$);

k_{tEsp}^j – constante de terminação espontânea para sítio j (s^{-1});

k_{tH}^j – constante de terminação por H_2 para sítio j ($m^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$);

k_{tM}^j – constante de terminação por monômero para sítio j ($m^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$);

$\mathbf{m}_2^{d,j}$ – momento de ordem dois do polímero morto para sítio j (mol);

$\mathbf{m}_2^{l,j}$ – momento de ordem dois do polímero vivo para sítio j (mol);

$\mathbf{m}_1^{l,j}$ – momento de ordem um do polímero vivo para sítio j (mol);

$\mathbf{m}_0^{l,j}$ – momento de ordem zero do polímero vivo para sítio j (mol);

k_i^j – constante de iniciação para sítio j ($m^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$);

S_a^j – total de mols de titânio ativo j (mol);

H_2 – mols de hidrogênio na fase líquida (mol);

M – mols de monômero (eteno) na fase líquida (mol);

V_L – volume da fase líquida (m^3).

Momentos de ordem 3:

Para o momento de ordem 3 o peso é o cubo do tamanho da cadeia.

$$\frac{d(\mathbf{m}_3^{l,j})}{dt} = k_i^j \frac{M}{V_L} S_a^j + k_p^j \frac{M}{V_L} (3\mathbf{m}_2^{l,j} + 3\mathbf{m}_1^{l,j} + \mathbf{m}_0^{l,j}) - \mathbf{m}_3^{l,j} (k_{tH}^j \frac{H_2}{V_L} + k_{tM}^j \frac{M}{V_L} + k_{tEsp}^j) \quad (3.57)$$

$$\frac{d(\mathbf{m}_3^{d,j})}{dt} = \mathbf{m}_3^{d,j} \left(k_{tH}^j \frac{H_2}{V_L} + k_{tM}^j \frac{M}{V_L} + k_{tEsp}^j \right) \quad (3.58)$$

Onde:

- k_p^j – constante de propagação para sítio j ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$);
- k_{tEsp}^j – constante de terminação espontânea para sítio j (s^{-1});
- k_{tH}^j – constante de terminação por H_2 para sítio j ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$);
- k_{tM}^j – constante de terminação por monômero para sítio j ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$);
- $\mathbf{m}_2^{d,j}$ – momento de ordem dois do polímero morto para sítio j (mol);
- $\mathbf{m}_2^{l,j}$ – momento de ordem dois do polímero vivo para sítio j (mol);
- $\mathbf{m}_3^{d,j}$ – momento de ordem três do polímero morto para sítio j (mol);
- $\mathbf{m}_3^{l,j}$ – momento de ordem três do polímero vivo para sítio j (mol);
- $\mathbf{m}_1^{l,j}$ – momento de ordem um do polímero vivo para sítio j (mol);
- $\mathbf{m}_0^{l,j}$ – momento de ordem zero do polímero vivo para sítio j (mol);
- k_i^j – constante de iniciação para sítio j ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$);
- S_a^j – total de mols de titânio ativo j (mol);
- H_2 – mols de hidrogênio na fase líquida (mol);
- M – mols de monômero (eteno) na fase líquida (mol);
- V_L – volume da fase líquida (m^3).

Para as demais equações, rescritas em termos dos momentos, tem-se as Equações 3.59 a 3.62:

Para o sítios ativos:

$$\frac{d(S_a^j)}{dt} = \mathbf{m}_0^{l,j} \left(k_{tH}^j \frac{H_2}{V_L} + k_{tM}^j \frac{M}{V_L} \right) - k_i^j \frac{M}{V_L} S_a^j \quad (3.59)$$

Onde:

- k_{tH}^j – constante de terminação por H_2 para sítio j ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$);
- k_{tM}^j – constante de terminação por monômero para sítio j ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$);
- $\mathbf{m}_0^{l,j}$ – momento de ordem zero do polímero vivo para sítio j (mol);
- k_i^j – constante de iniciação para sítio j ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$);
- S_a^j – total de mols de titânio ativo j (mol);
- H_2 – mols de hidrogênio na fase líquida (mol);
- M – mols de monômero (eteno) na fase líquida (mol);
- V_L – volume da fase líquida (m^3).

Para as taxas do monômero R_p e R_{pol} :

$$R_p = \frac{M}{V_L} [k_i^1 S_a^1 + k_i^2 S_a^2 + (k_p^1 + k_{tM}^1) \mathbf{m}_0^{l,1} + (k_p^2 + k_{tM}^2) \mathbf{m}_0^{l,2}] \overline{M}_M \quad (3.60)$$

$$R_{pol} = \frac{M}{V_L} [k_i^1 S_a^1 + k_i^2 S_a^2 + k_p^1 \mathbf{m}_0^{l,1} + k_p^2 \mathbf{m}_0^{l,2}] \overline{M}_M \quad (3.61)$$

Onde:

k_p^1, k_p^2 – constante de propagação para sítio 1 e 2, respectivamente ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$);

k_{tM}^1, k_{tM}^2 – constante de terminação por monômero para sítio 1 e 2, respectivamente ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$);

$\mathbf{m}_0^{l,1}, \mathbf{m}_0^{l,2}$ – momento de ordem zero do polímero vivo para sítio 1 e 2, respectivamente (mol);

k_i^1, k_i^2 – constante de iniciação para sítio 1 e 2, respectivamente ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$);

\overline{M}_M – massa molar do eteno ($28 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$);

S_a^1, S_a^2 – total de mols de titânio ativo 1 e 2, respectivamente (mol);

H_2 – mols de hidrogênio na fase líquida (mol);

M – mols de monômero (eteno) na fase líquida (mol);

V_L – volume da fase líquida (m^3).

Para o hidrogênio:

$$\frac{d(H_2^T)}{dt} = -\frac{H_2}{V_L} (k_{tH}^1 \mathbf{m}_0^{l,1} + k_{tH}^2 \mathbf{m}_0^{l,2}) \quad (3.62)$$

Onde:

k_{tH}^1, k_{tH}^2 – const. de terminação por H_2 para sítio 1 e 2, respectivamente ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$);

$\mathbf{m}_0^{l,1}, \mathbf{m}_0^{l,2}$ – momento de ordem zero do polímero vivo para sítio 1 e 2, respectivamente (mol);

H_2 – mols de hidrogênio na fase líquida (mol);

V_L – volume da fase líquida (m^3).

A massa molar de um polímero é de suma importância na sua síntese e aplicações, pois muitas propriedades mecânicas dependem fortemente dela. A massa molar ideal para a utilização do polímero varia de acordo com o polímero e aplicação, por exemplo: poliamidas

e poliésteres podem ser utilizados com menor massa molar em relação ao polietileno, pois têm maior força mecânica devido à interação existente entre as cadeias do polímero. Como um polímero é uma mistura de moléculas de diferentes massas molares faz-se necessário o conhecimento da sua distribuição para em conjunto com a média ter-se uma caracterização adequada do mesmo. O controle da média e da distribuição de massa molar é frequentemente usada para obter e melhorar certas propriedades físicas no produto polímero.

Vários métodos baseados em propriedades de solução são utilizados para determinar a massa molar média de uma amostra do polímero. Estes métodos incluem propriedades coligativas, dispersão de luz e GPC entre outros. Os vários métodos não produzem necessariamente a mesma média para uma amostra, devido as diferenças existentes entre os seus princípios. Assim, por exemplo, nos métodos baseados em propriedades coligativas o valor da propriedade medida depende somente da quantidade de moléculas, não sendo influenciada pelo tamanho desta. Portanto, este método mede a massa molar média numeral (\overline{Mn}). Na dispersão de luz, por outro lado, a intensidade da medida depende do tamanho das partículas. Desta forma, maior peso é dado as partículas maiores e obtêm-se a massa molar média mássica (\overline{Mw}).

Médias das massas molares e distribuição das cadeias puderam ser obtidas com a razão entre momentos de ordem subsequentes (Equações 3.63 a 3.65).

Massa molar média numeral:

$$\overline{Mn} = \frac{\mathbf{m}_1^{l,1} + \mathbf{m}_1^{d,1} + \mathbf{m}_1^{l,2} + \mathbf{m}_1^{d,2}}{\mathbf{m}_0^{l,1} + \mathbf{m}_0^{d,1} + \mathbf{m}_0^{l,2} + \mathbf{m}_0^{d,2}} \overline{M}_M \quad (3.63)$$

Massa molar média mássica:

$$\overline{Mw} = \frac{\mathbf{m}_2^{l,1} + \mathbf{m}_2^{d,1} + \mathbf{m}_2^{l,2} + \mathbf{m}_2^{d,2}}{\mathbf{m}_1^{l,1} + \mathbf{m}_1^{d,1} + \mathbf{m}_1^{l,2} + \mathbf{m}_1^{d,2}} \overline{M}_M \quad (3.64)$$

Massa molar média z:

$$\overline{Mz} = \frac{\mathbf{m}_3^{l,1} + \mathbf{m}_3^{d,1} + \mathbf{m}_3^{l,2} + \mathbf{m}_3^{d,2}}{\mathbf{m}_2^{l,1} + \mathbf{m}_2^{d,1} + \mathbf{m}_2^{l,2} + \mathbf{m}_2^{d,2}} \overline{M}_M \quad (3.65)$$

Onde:

$\mathbf{m}_2^{l,1}, \mathbf{m}_2^{l,2}$ – momento de ordem dois do polímero vivo para sítio 1 e 2, respectivamente (mol);

$\mathbf{m}_3^{l,1}, \mathbf{m}_3^{l,2}$ – momento de ordem três do polímero vivo para sítio 1 e 2, respectivamente (mol);

$m_1^{i,1}, m_1^{i,2}$ – momento de ordem um do polímero vivo para sítio 1 e 2, respectivamente (mol);

$m_0^{i,1}, m_0^{i,2}$ – momento de ordem zero do polímero vivo para sítio 1 e 2, respectivamente (mol);

\overline{M}_M – massa molar do eteno ($28 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$);

$m_2^{d,1}, m_2^{d,2}$ – momento de ordem dois do polímero morto para sítio 1 e 2, respectivamente (mol);

$m_3^{d,1}, m_3^{d,2}$ – momento de ordem três do polímero morto para sítio 1 e 2, respectivamente (mol);

$m_1^{d,1}, m_1^{d,2}$ – momento de ordem um do polímero morto para sítio 1 e 2, respectivamente (mol);

$m_0^{d,1}, m_0^{d,2}$ – momento de ordem zero do polímero morto para sítio 1 e 2, respectivamente (mol).

A caracterização somente pela média numeral, sem considerar a dispersão, pode ser extremamente enganosa. Para tanto usa-se a razão entre as duas médias, $\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$, conhecida como polidispersão (Equação 3.66) e dependente da distribuição. A polidispersão seria unitária para um polímero perfeitamente monodisperso sendo que os polímeros reais tem polidispersão muito maior que a unidade.

Polidispersão:

$$PD = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} \quad (3.66)$$

3.3 Modelo termodinâmico para equilíbrio líquido–vapor

O modelo termodinâmico para o equilíbrio líquido-vapor (ELV) foi inserido para obter-se os valores da concentração dos gases (monômero e hidrogênio) na fase líquida (hexano) e o calor de diluição destes gases. Considerou-se os seguintes modelos termodinâmicos para os componentes do sistema:

- hexano e eteno – fase líquida NRTL e fase gasosa Redlich-Kwong (RK)
- hidrogênio – lei de Henry

A escolha destes modelos pode ser confirmada utilizando-se a heurística exposta por Walas em seu texto *Equilíbrio de Fases na Engenharia Química*, e citado por Suppes (2003), que utiliza a temperatura reduzida da mistura (Equação 3.67), com o uso da regra de Kay para a aproximação da temperatura crítica, como condição de seleção entre modelos de atividade e equações de estados (EOS) para a fase líquida. Quando T_m^{red} é maior que 0,75 indica-se o uso de EOS para ambas as fases do ELV. Para T_m^{red} menores que 0,75 indica-se utilizar EOS para

a fase gasosa e um modelo de atividade para a fase líquida. A descrição do equilíbrio de fase usando-se coeficiente de atividade para o líquido e Equação de estado para o vapor é nomeado como método **g-f**. Como utilizam-se dois modelos diferentes (coeficiente de atividade para a fase líquida e EOS para a fase gás), o comportamento do equilíbrio na região crítica não pode ser previsto corretamente devido as propriedades da fase líquida e vapor não serem idênticas.

$$T_m^{red} = \frac{T}{\sum_i y_i T_i^{crit}} \quad (3.67)$$

Onde:

y_i – fração molar do componente i no sistema;

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

Utilizando-se a composição típica de uma unidade de polimerização (*Khare et al., 2002*), a T_m^{red} pode ser calculada segundo a Equação 3.67 apresentando os resultados da Tabela 3.1 para a temperatura de 333,15, 343,15 e 353,15K.

Tabela 3.1: Valores de T_m^{red} para o processo *slurry* de PEAD.

Temperatura (K)	T_m^{red}
333,15	0,6907
343,15	0,7114
353,15	0,7322

Composição (% molar): 11,13% eteno, 88,85% hexano e 0,02% de hidrogênio.

O uso da temperatura reduzida da mistura para a seleção está baseada na premissa de que modelos de coeficiente de atividade são específicos para a fase líquida, inclusive para altos graus de não idealidade, e são ajustados com dados experimentais em condições convencionais para a fase líquida, isto é, não próxima a condições críticas. Assim estes modelos são mais precisos que EOS para líquidos. Com o aumento da temperatura e em temperatura reduzida de aproximadamente 0,75, a fase líquida começa a expandir rapidamente para o ponto onde forças de ligação polares e de hidrogênio, que dominam as propriedades da fase líquidas, tornam-se menos dominantes. Uma vez que estas forças influenciam os parâmetros de interação binários estes tornam-se inválidos e reduzem a precisão do modelo de atividade. Nestes casos (condições próximas à crítica), a utilização de EOS é indicada.. As temperaturas reduzidas de transição entre estes pontos podem ser consideradas entre 0,70 a 0,80.

O estudo do ELV envolve a solubilidade de gases em líquidos para situações consideradas não simples. Estas situações são oriundas da necessidade da estimativa do coeficiente de fugacidade para cada substância pura, nas fases líquida e vapor, na temperatura e pressão da mistura, para resolver o problema de equilíbrio. Entretanto, nestas condições a

espécie deve ser estável como líquido ou vapor. Em muitos sistemas aparecem espécies na fase líquida com pressão de vapor acima da pressão da mistura e espécies na fase vapor com pressão de vapor abaixo desta. O H_2 diluído a baixas concentrações situa-se no 1º caso, na qual é indicado o uso da lei de Henry para o cálculo da fugacidade da fase líquida. Assim a constante de Henry é a fugacidade hipotética da espécie dissolvida (H_2) como um líquido puro extrapolado de seu comportamento a diluição infinita.

Dentre os modelos para o coeficiente de atividade disponíveis optou-se pelo NRTL por representar bem a mistura formada por moléculas de tamanho e forma diferentes, como eteno e hexano. Este modelo também apresenta diferentes pesos para as frações molares das espécies através do parâmetro t_{ij} (Sandler, 1999). Usou-se a Equação de estado de Redlich-Kwong devido à sua boa capacidade preditiva para hidrocarbonetos, semelhante à Equação de Peng-Robinson, e estar disponível no ASPEN PLUS para implementação em conjunto com um componente tipo Henry. As Equações 3.68 a 3.75 são os modelos NRTL e RK utilizados.

Modelo do coeficiente de atividade por NRTL:

$$\ln(g_i) = \frac{\sum_j x_j t_{ji} G_{ji}}{\sum_j x_j G_{ji}} + \sum_j \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k x_k G_{kj}} \left(t_{ij} - \frac{\sum_k x_k t_{kj} G_{kj}}{\sum_k x_k G_{kj}} \right) \quad (3.68)$$

$$G_{ij} = e^{(-a_{ij} t_{ij})} \quad (3.69)$$

$$t_{ij} = \frac{g_{ij} - g_{ii}}{RT_r} \quad (3.70)$$

Onde:

g_{ij} – parâmetro de energia que caracteriza a interação entre os componentes i e j ;

R – constante dos gases ideais;

T_r – temperatura do reator (K);

x_i – fração molar do componente i na fase líquida;

a_{ij} – parâmetro relacionado causalidade dos choques entre a moléculas i e j ;

$t_{ii}=0, G_{ii}=1, a_{ij}=a_{ji}$ e $g_{ij}=g_{ji}$.

Equação de estado de Redlich-Kwong:

$$P_r = \frac{RT_r}{v_G - b_m} - \frac{a_m / T_r^{2.5}}{v_G (v_G + b_m)}, \quad \text{onde} \quad (3.71)$$

$$\sqrt{a_m} = \sum_i x_i \sqrt{a_i} \quad (3.72)$$

$$b_m = \sum_i x_i b_i \quad (3.73)$$

$$a_i = 0,42748023R^2 \frac{(T_i^{crit})^{2,5}}{P_i^{crit}} \quad (3.74)$$

$$b_i = 0,08664035R \frac{T_i^{crit}}{P_i^{crit}} \quad (3.75)$$

Onde:

P_i^{crit} – pressão crítica do componente i (kPa);

P_r – pressão absoluta do reator (kPa);

T_i^{crit} – temperatura crítica do componente i (K);

T_r – temperatura do reator (K);

x_i – fração molar do componente i na fase líquida;

n_G – volume molar da fase gasosa ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$);

R – constante dos gases ideais ($8,314 \cdot 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$).

Constante de Henry para o H_2 :

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

$$H = H^{sat} e^{\left(\frac{1}{RT_r} \int_{P_{hx}^{sat}}^{P_r} v_H^{\infty} dP \right)} \quad (3.76)$$

Onde:

P_{hx}^{sat} – pressão de saturação do hexano (kPa);

n_H^{∞} – volume molar a diluição infinita do H_2 em hexano ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$);

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

P_r – pressão absoluta do reator (kPa);

T_r – temperatura do reator (K).

A constante de Henry na pressão de saturação é dada pela correlação da Equação 3.77, dependente dos parâmetros a , b , c e d , dados por Reid *et al.* (1987).

$$H^{sat} = a + \frac{b}{T_r} + c \ln(T_r) + dT_r \quad (3.77)$$

Onde:

a , b , c e d – parâmetros da correlação;

T_r – temperatura do reator (K).

O volume molar do H_2 a diluição infinita é dado pela Equação 3.78, onde o volume molar da mistura líquida segue o modelo de Rackett (descrito adiante) sendo que foi desconsiderada a existência de eteno na fase líquida.

$$v_H^\infty = \lim_{x_{hx} \rightarrow 1} (v_L - x_{hx} \frac{dv_L}{dx_{hx}}) \quad (3.78)$$

Onde:

x_{hx} – fração molar de hexano na fase líquida;

v_L – volume molar da fase líquida ($m^3 \cdot mol^{-1}$).

A relação de equilíbrio de fases é dada pela igualdade da fugacidade das espécies envolvidas nas fases.

$$\bar{f}_i^L = \bar{f}_i^G \quad (3.79)$$

A fugacidade dos componentes na mistura na fase vapor é dada pela Equação 3.80 e na fase líquida pela Equação 3.81, excluindo-se o fator de correção de Poynting.

$$\ln \left(\frac{\bar{f}_i^G(T_r, P_r, y)}{y_i P_r} \right) = \frac{1}{RT_r} \int_{v_G^\infty}^{v_G = \frac{Z_G RT_r}{P_r}} \left(\frac{RT_r}{v_G} - N \left(\frac{\partial P_r}{\partial N_i} \right)_{T_r, v, N_{j \neq i}} \right) dv - \ln(Z_G) \quad (3.80)$$

$$\bar{f}_i^L(T_r, P_r, x) = x_i \mathbf{g}_i P_i^{sat} \mathbf{f}_i^{L, sat} \quad (3.81)$$

Onde:

$\mathbf{f}_i^{L, sat}$ – coeficiente de fugacidade do componente i na fase líquida saturada;

P_i^{sat} – pressão de saturação do componente i (kPa);

N – número de mols total do sistema (mol);

- N_i – número de mols do componente i (mol);
 P_r – pressão absoluta do reator (kPa);
 R – constante dos gases ideais ($8,314 \cdot 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$);
 T_r – temperatura do reator (K);
 x_i – fração molar do componente i na fase líquida;
 y_i – fração molar do componente i na fase vapor;
 Z_G – fator de compressibilidade da fase vapor;
 g_i – coeficiente de atividade do componente i ;
 n_G – volume molar da fase gasosa ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$).

Volume da fase líquida e gasosa:

O volume de ambas as fases relacionadas pelo volume total (V_T) do reator e pela fração vaporizada do sistema (\mathbf{y}) são dadas pelas Equações 3.82 a 3.84,

$$V_T = V_G + V_L \quad (3.82)$$

$$V_L = v_L(1-\mathbf{y})N \quad (3.83)$$

$$V_G = v_G N \mathbf{y} \quad (3.84)$$

Onde:

- \mathbf{y} - fração vaporizada do sistema;
 N – número total de mols do sistema (mol);
 V_G – volume da fase gasosa (m^3);
 V_L – volume da fase líquida (m^3);
 n_G – volume molar da fase gasosa ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$);
 n_L – volume molar da fase líquida ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$).

O volume molar da fase líquida foi calculado utilizando-se o modelo modificado de Rackett e Hankinson dado por Reid *et al.* (1987), conforme as Equações 3.85 a 3.91. Desconsiderou-se a presença do H_2 neste cálculo devido sua baixa concentração na fase líquida, então, formada pelo hexano e eteno.

$$v_L = R \sum_i \left(\frac{x_i T_i^{crit}}{P_i^{crit}} \right) Z_{RAm}^{[1+(1-T_m^{red})^{\frac{2}{7}}]} \quad (3.85)$$

$$Z_{RAm} = \sum_i x_i Z_{RAi} \quad (3.86)$$

$$T_m^{red} = T_r / T_m^{crit} \quad (3.87)$$

$$T_m^{crit} = \sum_i \sum_j w_i w_j T_{ij}^{crit} \quad (3.88)$$

$$w_i = \frac{x_i V_i^{crit}}{\sum_i x_i V_i^{crit}} \quad (3.89)$$

$$T_{ij}^{crit} = (1 - k_{ij})(T_i^{crit} T_j^{crit})^{\frac{1}{2}} \quad (3.90)$$

$$1 - k_{ij} = \frac{8(V_i^{crit} V_j^{crit})^{\frac{1}{2}}}{((V_i^{crit})^{\frac{1}{3}} + (V_j^{crit})^{\frac{1}{3}})^3} \quad (3.91)$$

Onde:

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

P_i^{crit} – pressão crítica do componente i (kPa);

R – constante dos gases ideais ($8,314 \cdot 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$);

T_i^{crit} – temperatura crítica do componente i (K);

T_r – temperatura do reator (K);

V_i^{crit} – volume crítico do componente i (m^3);

x_i – fração molar do componente i na fase líquida;

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

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

A fração vaporizada do sistema é obtida da Equação 3.92, em função da fração molar do componente i no sistema (z_i) e da constante da sua equilíbrio de fases (K_i). A Equação 3.93 dá consistência física para a fração molar do sistema.

$$z_i = x_i(1 + y(K_i - 1)) \quad (3.92)$$

$$\sum_i x_i = 1 \quad (3.93)$$

Onde:

y – fração vaporizada do sistema;

K_i – constante de equilíbrio de fases do componente i ;

x_i – fração molar do componente i na fase líquida.

A pressão do reator é dada por:

$$P_r v_G = Z_G R T_r \quad (3.94)$$

Onde:

P_r – pressão absoluta do reator (kPa);

Z_G – constante de compressibilidade da fase gasosa;

R – constante dos gases ideais ($8,314 \cdot 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$);

T_r – temperatura do reator (K);

n_G – volume molar da fase gasosa ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$).

As constantes de equilíbrio de fases são dadas segundo as Equações 3.95 a 3.97. A Equação 3.95 (baseada na razão das frações molares) calcula para todos os componentes. A Equação 3.96 (método $g\text{-}f$) calcula para o hexano e eteno e a Equação 3.97 (constante de Henry) calcula para o H_2 .

$$K_i = \frac{y_i}{x_i}, \text{ para todos os componentes.} \quad (3.95)$$

$$K_i = \frac{g_i f_i^{L,sat}}{\bar{f}_i^G}, \text{ para hexano e eteno.} \quad (3.96)$$

$$K_i = \frac{H}{P_r}, \text{ para o } \text{H}_2. \quad (3.97)$$

Onde:

$f_i^{L,sat}$ – coeficiente de fugacidade do componente i na fase líquida saturada;

\bar{f}_i^G - coeficiente de fugacidade da mistura da fase gasosa do componente i ;

H – constante de Henry do hidrogênio (kPa);

P_r – pressão absoluta do reator (kPa);

x_i – fração molar do componente i na fase líquida;

y_i – fração molar do componente i na fase vapor;

g_i – coeficiente de atividade do componente i .

3.4 Implementação do modelo

O modelo foi implementado em gPROMS versão 2.3.0, devido ao seu pacote de estimação de parâmetros e análise estatística dos resultados. Para facilitar a convergência numérica do modelo durante a estimação, as constantes de equilíbrio termodinâmico (K_i) para

o eteno e hexano e o fator de compressibilidade da fase gasosa (Z_G), utilizado no cálculo da pressão do reator pela Equação 3.94, foram aproximados por funções empíricas com dados obtidos das simulações de um *flash* no ASPEN PLUS com os modelos termodinâmicos escolhidos e com uma composição total aproximada do sistema. As funções empíricas foram as seguintes:

Aproximação de K_i :

$$K_{hx} = \frac{e^{(a_1 + b_1/T_r + c_1 \cdot \ln(T_r) + d_1 \cdot x_{C_2} + e_1 \cdot x_{H_2}^2)}}{P_r}, \text{ para o hexano} \quad (3.98)$$

$$K_M = \frac{e^{(a_2 + b_2/T_r + c_2 \cdot \ln(T_r) + d_2 \cdot x_{H_2} + e_2 \cdot x_{H_2}^2)}}{P_r}, \text{ para o eteno} \quad (3.99)$$

Aproximação para Z_G :

$$Z_G = a_3 + b_3 \frac{P_r}{T_r} + c_3 \ln(T_r) \quad (3.100).$$

3.5 Parâmetros a estimar

Com os balanços de massa e energia e o equilíbrio líquido-vapor equacionados, parâmetros de ajustes devem ser estimados para que o modelo represente o sistema real e tenha utilidade nos propósitos do trabalho. Na Tabela 3.1 encontra-se os parâmetros que apresentavam possibilidade para estimação e assim melhorar o ajuste entre os dados reais e simulados. A possibilidade de estimação requer que se tenha dados suficientemente ricos sobre os efeitos do parâmetro em determinadas saídas o que depende da sua fonte. Dados obtidos com técnicas adequadas de planejamento experimental podem orientar no sentido do melhor tipo de experimento a realizar em conjunto com uma análise de sensibilidade do modelo.

O parâmetro estimado com boa qualidade deve ser não tendencioso (*unbiased*), consistente, eficiente e suficiente, que são características oriundas tanto do método utilizado quanto do conjunto de dados experimentais. Um parâmetro não é tendencioso se seu valor esperado é igual ao valor real do parâmetro. A consistência de uma estimação é encontrada quando o valor do parâmetro aproxima-se mais do seu valor verdadeiro a medida que o tamanho do conjunto de dados experimentais é aumentado. Para muitas estimativas consistentes, a mais eficiente, é a que tem menor variância. Este critério de escolha de eficiência não deve ser analisado separadamente da tendenciosidade pois, em certos casos, pode ser preferível um parâmetro com leve tendência e pequena variância em vez de não tendencioso com grande variância. Uma estimativa é uma aproximação suficiente do seu valor real se não existe outro valor estimado com igual conjunto de dados, que fornece informações adicionais sobre o valor real (*Himmelblau, 1967*).

Dois métodos são amplamente utilizados para a estimação: mínimos quadrados e máxima verossimilhança, tanto para modelos empíricos quanto fenomenológicos, lineares ou não. Neste trabalho utilizou-se mínimos quadrados para modelos empíricos lineares e fenomenológicos não lineares, enquanto máxima verossimilhança foi utilizada para modelos fenomenológicos não lineares. Maiores detalhes dos métodos de resolução destes problemas são descritos no Apêndice D.

Tabela 3.2: Parâmetros que necessitam de estimativas.

parâmetro	descrição	modelo	equação
p_r	parâmetro da correlação do coeficiente convectivo de troca térmica do reator	térmico	3.8
p_c	parâmetro da correlação do coeficiente convectivo de troca térmica da camisa	térmico	3.9
$(UA)_{ar}$	coeficiente global de troca térmica entre a camisa e o ar ambiente	térmico	3.7
β	constante de equilíbrio químico da reação de ativação dos sítios	reacional	3.40
k_{o_i}	constante pré-exponencial de iniciação	reacional	3.30
k_{o_p}	constante pré-exponencial de propagação	reacional	3.31
$k_{o_{H_2}}$	constante pré-exponencial de terminação por H_2	reacional	3.32
$k_{o_{IM}}$	constante pré-exponencial de terminação por monômero	reacional	3.33
$k_{o_{Esp}}$	constante pré-exponencial de terminação espontânea	reacional	3.34
E_i^1	energia de ativação de iniciação do sítio 1	reacional	3.30
E_p^1	energia de ativação de propagação do sítio 1	reacional	3.31
E_{tH}^1	energia de ativação de terminação por H_2 do sítio 1	reacional	3.32
E_{tM}^1	energia de ativação de terminação por monômero do sítio 1	reacional	3.33
E_{tEsp}^1	energia de ativação de terminação espontânea do sítio 1	reacional	3.34
E_i^2	energia de ativação de iniciação do sítio 2	reacional	3.30
E_p^2	energia de ativação de propagação do sítio 2	reacional	3.31
E_{tH}^2	energia de ativação de terminação por H_2 do sítio 2	reacional	3.32
E_{tM}^2	energia de ativação de terminação por monômero do sítio 2	reacional	3.33
E_{tEsp}^2	energia de ativação de terminação espontânea do sítio 2	reacional	3.34
a_1	parâmetro da função que aproximação da constante de equilíbrio do hexano	termod.	3.98
b_1	parâmetro da função que aproximação da constante de equilíbrio do hexano	termod.	3.98
c_1	parâmetro da função que aproximação da constante de equilíbrio do hexano	termod.	3.98
d_1	parâmetro da função que aproximação da constante de equilíbrio do hexano	termod.	3.98
e_1	parâmetro da função que aproximação da constante de equilíbrio do hexano	termod.	3.98
a_2	parâmetro da função que aproximação da constante de equilíbrio do eteno	termod.	3.99
b_2	parâmetro da função que aproximação da constante de equilíbrio do eteno	termod.	3.99
c_2	parâmetro da função que aproximação da constante de equilíbrio do eteno	termod.	3.99
d_2	parâmetro da função que aproximação da constante de equilíbrio do eteno	termod.	3.99
e_2	parâmetro da função que aproximação da constante de equilíbrio do eteno	termod.	3.99
a_3	parâmetro da função que aproximação da compressibilidade da fase gasosa	termod.	3.100
b_3	parâmetro da função que aproximação da compressibilidade da fase gasosa	termod.	3.100
c_3	parâmetro da função que aproximação da compressibilidade da fase gasosa	termod.	3.100

Capítulo 4

Metodologia Experimental

Neste capítulo é apresentada a metodologia experimental utilizada para investigar a polimerização, descrevendo-se: reagentes, tratamento do reator e os procedimentos experimentais. Também é apresentado o planejamento experimental adotado para a estimação dos parâmetros do modelo de troca térmica e dos parâmetros do modelo reacional segundo análise de sensibilidade do modelo.

O método experimental utilizado teve como principal objetivo criar uma seqüência de ações para minimizar a influência de variáveis não controláveis do sistema. A principal variável não controlada encontrada foi a contaminação do catalisador em contato com o ar ambiente levando a sua desativação parcial ou total. Assim, propôs-se uma metodologia envolvendo limpeza do reator, vidrarias e outros materiais e, a manipulação do catalisador sob ambiente inerte com N_2 , inclusive no momento de adição do mesmo ao reator. A metodologia empregada deve garantir, também, que os efeitos dos fatores de controle sejam relacionados com as variáveis de resposta com o mínimo de influências conhecidas ou desconhecidas, controláveis ou não, como os erros sistemáticos e aleatórios.

4.1 Sistema reacional de bancada

O sistema de bancada utilizado envolve um reator de aço inox (2,6L) dotado de camisa para possibilitar o controle da temperatura em conjunto com um banho termostático. O reator conta com os seguintes medidores e controladores:

- medidor de temperatura do reator: mede a temperatura do meio reacional, porém tem uma dinâmica em relação a esta, devido à sua inserção dentro de um poço. Esta medida é uma variável do sistema e é chamada de temperatura do termopar (reator) para não ser confundida com a temperatura do reator, a qual é a temperatura do meio reacional;
- medidor de temperatura do banho: mede a temperatura da água do banho termostático;

- medidor de pressão: mede a pressão do reator;
- medidor/controlador de vazão de eteno: é um equipamento integrado que mede e controla a vazão do monômero, sendo esta uma variável manipulada utilizada para controlar a pressão do reator.

4.2 Reagentes

Os reagentes foram cedidos pela empresa Braskem S.A. sendo estes de uso industrial, exceto os gases (eteno, H_2 e N_2), buscando ter o máximo de comprometimento dos resultados encontrados com a aplicação industrial.

O catalisador Ziegler-Natta suportado em $MgCl_2$ tinha um diâmetro médio de partícula de $70\mu m$ dentro de uma faixa entre 40 e $90\mu m$. As concentrações de Ti e Mg eram de 2,33% e 18% em massa, respectivamente. O di-isobutil ftalato (DIBP) era utilizado como doador interno de elétrons. O catalisador foi utilizado tal como recebido.

O hexano para ser utilizado ficou no mínimo 24h de repouso em contato com peneiras moleculares, permanecendo assim até ser totalmente utilizado.

O cocatalisador (TEAL) foi utilizado na forma de solução em hexano a 13,2% em massa tal como recebido.

Os gases N_2 , H_2 e eteno, todos com grau analítico, não sofreram qualquer tratamento para serem utilizados.

4.3 Limpeza da vidraria, reator e outros materiais

A vidraria utilizada na preparação do sistema catalítico ou na limpeza do reator foi lavada com solução de detergente comercial, enxaguada com água, com uma solução desengraxante ácida (10% v/v HNO_3 e 10% v/v HF concentrados) e com água novamente. Para secar rapidamente e retirar o resíduo presente na água, enxaguou-se a vidraria com acetona e colocou-se em estufa a 363,15K para secar.

Antes de iniciar cada experimento, o reator sofreu uma limpeza química e um tratamento para eliminar impurezas. A limpeza química consistiu em lavar as paredes e o fundo do reator com a solução desengraxante ácida e enxaguar com hexano. O tratamento consistiu na adição ao reator de hexano ($\pm 300ml$) e cocatalisador ($\pm 10ml$) permanecendo esta a 353,15K durante o período mínimo de 30min e, após drenagem do líquido, o reator sofreu purga com N_2 por 5min. A partir deste momento qualquer abertura de válvulas do reator para adição de reagentes, fez-se sob fluxo de N_2 evitando a entrada de ar ambiente.

4.4 Metodologia para o estudo da ativação do catalisador

Em um reator de vidro dotado de camisa para troca térmica e poço de amostragem, foi adicionado 200ml de hexano e 0,2g de catalisador, ambos sob fluxo de N_2 para evitar

contaminação. O fluxo de N_2 permaneceu ligado durante todo o percurso do teste. Após a temperatura ter atingido o valor desejado (343,15K), a quantidade de TEAl calculada para uma relação Al/Ti foi adicionada e iniciou-se a retirada de amostra do meio reacional em intervalos de 15s. O acompanhamento da reação foi realizado através da concentração de cloretos e alumínio no hexano.

A amostra precisou ser digerida em HNO_3 concentrado a 423K na presença de $AgNO_3$ para complexar o cloreto presente. Após uma diluição adequada, os íons Cl^- e Al^{+3} foram analisados. A análise de cloretos foi procedida por um método potenciométrico, com o uso de um eletrodo de Ag recoberto com AgCl e um eletrodo de referência. O alumínio foi determinado pelo método colorimétrico com reagente Cromoazurol S.

4.5 Metodologia para a polimerização

Com o reator tratado, conforme descrito anteriormente, adicionou-se 500ml de hexano sob fluxo de N_2 , ligou-se a agitação em 500rpm e o aquecimento a 333,15K. Em separado, preparou-se um sistema para a ativação do catalisador: em 50ml de hexano adicionou-se de 0,0180 a 0,0220g de catalisador e um volume de solução de cocatalisador que foi determinado segundo a relação desejada de Al/Ti e sabendo-se o teor de titânio no catalisador e a concentração da solução de TEAl. Usou-se uma micropipeta com precisão de 0,01ml para a retirada do volume considerado e adição. Após, agitou-se durante 4 minutos e o catalisador ativado foi adicionado ao reator junto com hexano suficiente para completar o total de 1000ml. Após esta última adição é ajustado o *set-point* da temperatura no valor desejado para a corrida. Na temperatura desejada adicionou-se lentamente o H_2 através do vaso de adição auxiliar até a pressão desejada (registrando a queda de pressão no vaso auxiliar e temperatura ambiente para posterior cálculo do n° total de mols adicionados). Esperou-se a temperatura estabilizar e iniciou-se a adição do monômero continuamente para manter a pressão desejada com o uso do controlador. Neste ponto iniciou-se a contagem das 2 horas de polimerização.

Após as 2 horas de reação, desligou-se o aquecimento e a alimentação de monômero e procedeu-se a abertura do reator para a retirada do polímero, limpeza e tratamento do reator (conforme seção 4.3). O hexano presente no polímero foi eliminado por evaporação natural para posterior pesagem do produto e cálculo da atividade do catalisador.

O registro de dados da corrida de polimerização fez-se com o uso do software *Step Seven* da *Siemens* e do *Easytemp* da *Julabo*. O último registra os dados referentes a parte térmica do sistema.

4.6 Planejamento experimental

O objetivo dos experimentos é a estimação de parâmetros do modelo. Para isto, deve-se gerar dados fazendo-se alterações nos fatores de controle (variáveis independentes ou de entrada) que têm influência sobre os parâmetros do modelo, sendo analisado o resultado através de mudanças nas variáveis de resposta do sistema. Assim, os experimentos devem maximizar os efeitos dos fatores sobre as saídas para a estimação de um ou mais parâmetros.

Um experimento típico seria realizar alterações nos fatores de controle durante a corrida coletando as variações na resposta do sistema. É possível fazer-se várias mudanças de diferentes tipos, magnitudes e direções em um ou mais fatores no mesmo experimento, obtendo assim dados suficientemente ricos sobre a influência do fator de controle no parâmetro estimado. Um sinal amplamente utilizado para a realização das alterações de entrada é o degrau, que envolve o movimento do sistema a partir de um estacionário, o que pode requerer quantidade elevada de tempo e material, para atingir a outro ponto estacionário. Com este tipo de sinal, toda a informação sobre a dinâmica do processo está contida na resposta. Quando o modelo é descrito por equações diferenciais envolvendo o tempo, é necessário que as variáveis de resposta tenham um acompanhamento dinâmico, o que permite relacioná-las com o perfil dos fatores no instante considerado. Pode-se observar, que a condução do experimento desta forma nem sempre é possível, devido a peculiaridades da metodologia experimental e a disponibilidade de equipamentos e materiais.

4.6.1 Modelo de troca térmica

As variáveis do sistema no modelo térmico estão relacionadas na Tabela 4.1. Como todas as variáveis puderam ser acompanhadas durante o experimento, realizou-se corridas onde variações aleatórias de temperatura do banho e da velocidade de agitação foram efetuadas, coletando-se estes efeitos na temperatura do termopar. Experimentos preliminares foram realizados para a estimação da variância experimental do sistema, utilizando-se dos dados ilustrados na curva da Figura 4.1. Os dados experimentais utilizados para a estimação dos parâmetros de troca térmica estão nas Figuras 4.2, 4.3 e 4.4 e, como pode-se observar, não foi possível realizar sinais tipo degrau perfeitamente na temperatura do banho devido ao fato deste possuir uma dinâmica lenta para o aquecimento ou refrigeração da água.

Tabela 4.1: Variáveis do modelo de troca térmica

variável	tipo
temperatura do banho termostático	fator de controle
velocidade de agitação	fator de controle
temperatura termopar (reator)	variável resposta

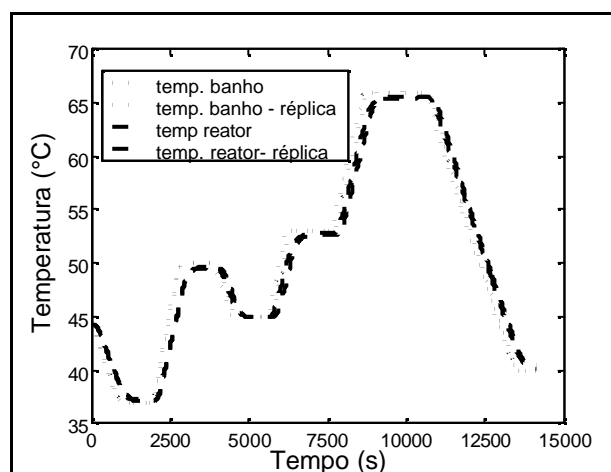


Figura 4.1: Experimentos utilizados para a estimação da variância experimental nas medidas de temperaturas.

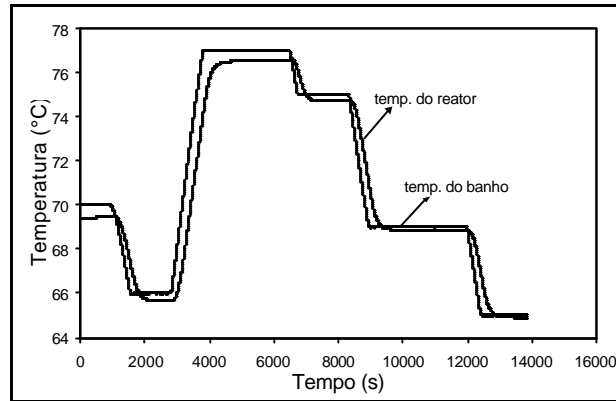


Figura 4.2: Dados da corrida experimental 1 utilizados para a estimação dos parâmetros do modelo de troca térmica – perfil da temperatura do banho e termopar.

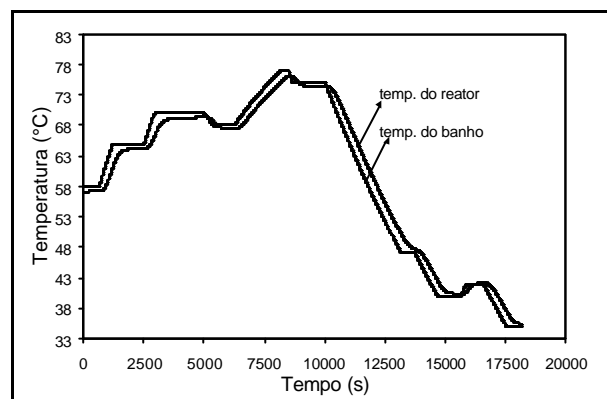


Figura 4.3: Dados da corrida experimental 2 utilizados para a estimação dos parâmetros do modelo de troca térmica – perfil da temperatura do banho e termopar.

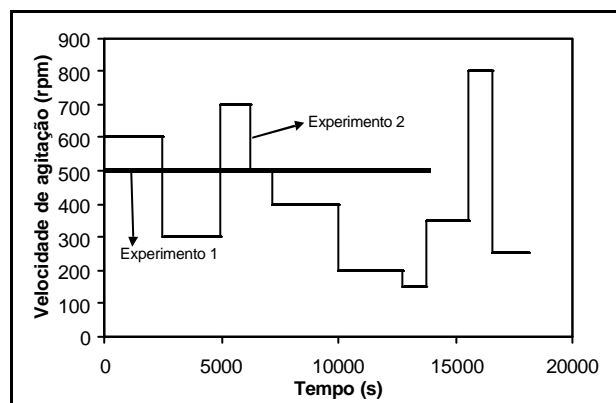


Figura 4.4: Dados experimentais utilizados para a estimação dos parâmetros do modelo de troca térmica – perfil de velocidade de agitação.

4.6.1 Modelo reacional

As variáveis para os experimentos de polimerização estão na Tabela 4.2. Para ajudar no planejamento experimental, utilizou-se a análise de sensibilidade como ferramenta auxiliar. Esta análise, realizada através de simulações, revela os efeitos dos parâmetros a serem estimados sobre as variáveis de saída. As simulações são realizadas com níveis diferentes para um determinado parâmetro e comparam-se as variáveis de resposta para cada

nível, desta forma avaliando-se sua influência. Tendo o conhecimento das saídas afetadas pelo referido parâmetro é possível melhorar a escolha do tipo de planejamento experimental a adotar. Para melhorar o conhecimento sobre o processo e modelo foi realizada uma análise de sensibilidade semelhante buscando avaliar a influência dos fatores de entrada nas variáveis de saída.

Tabela 4.2: Variáveis do modelo reacional

variável	nível mínimo	nível máximo	unidade
fator de controle	(-1)	(+1)	
pressão parcial de hidrogênio (a)	100	400	kPa
pressão parcial de monômero (b)	600	800	kPa
temperatura do termopar (reator) (c)	336,15	350,15	K
Relação molar de Al/Ti (d)	200	400	-
variável de resposta			
taxa de alimentação de monômero (R_p)			
diferença de temp. entre banho termostático e termopar do reator (DT)			
massas molares médias do polímero (M_n , M_w , M_z)			
polidispersão do polímero (PD)			

Em função dos resultados destas duas análises de sensibilidade, os quais são apresentados e discutidos no capítulo 5, definiu-se a realização de três tipos de experimentos. O 1º tipo consistiu de um fatorial fracionado 2^{4-1} , com a adição de um ponto central, tendo seus níveis dados pela Tabela 4.2. Este planejamento foi utilizado para obter-se dados para a estimação da constante pré-exponencial de terminação por H_2 em conjunto com os dados de massa molar e polidispersão. Num experimento fatorial, os efeitos de um número de diferentes fatores são investigados simultaneamente. Os tratamentos consistem de todas as combinações possíveis dos diferentes níveis para os fatores de controle. Isto possibilita, para fatores não independentes, a análise do efeito de um fator em questão de acordo com uma combinação particular dos demais fatores envolvidos. Então, um ótimo ganho de informações são obtidas sobre ambos efeitos dos fatores: seu efeito simples e suas inter-relações com os demais. Quando razões econômicas, de tempo e/ou material limitam a possibilidade de realizar todas as combinações do planejamento fatorial, pode-se selecionar uma fração das corridas experimentais para serem realizadas. Entretanto, esta fração não possui a informação integral dos efeitos contidos no fatorial completo. Considera-se que os efeitos de interação de alta ordem são desprezíveis e pode-se obter resultados confiáveis utilizando-se este tipo de planejamento conhecido como fatorial fracionado (*Montgomery, 2001*).

Os experimentos da Tabela 4.3 correspondem ao bloco principal e foram realizados em ordem aleatória. Esta aleatorização foi realizada para balancear os efeitos produzidos pelos fatores não controlados nas respostas analisadas e para se atender aos requisitos dos métodos estatísticos, os quais exigem que os componentes do erro experimental sejam variáveis aleatórias independentes conforme Chew (1957), citado por *Galdámez (2002)*. A repetição do experimento permite encontrar uma estimativa do seu erro, o qual possibilita

determinar se as diferenças entre dados são estatisticamente significativas (*Montgomery, 2001*).

Tabela 4.3: Matriz experimental 2^{4-1} para o 1° tipo de experimento.

Corrida	fator de controle			
	pressão parcial de H_2	pressão parcial de monômero	temperatura do termopar (reator)	relação Al/Ti
1	-1 (100 kPa)	-1 (600 kPa)	-1 (336,15 K)	-1 (200)
2	1 (400 kPa)	1 (800 kPa)	-1 (336,15 K)	-1 (200)
3	1 (400 kPa)	-1 (600 kPa)	1 (350,15 K)	-1 (200)
4	-1 (100 kPa)	1 (800 kPa)	1 (350,15 K)	-1 (200)
5	1 (400 kPa)	-1 (600 kPa)	-1 (336,15 K)	1 (400)
6	-1 (100 kPa)	1 (800 kPa)	-1 (336,15 K)	1 (400)
7	-1 (100 kPa)	-1 (600 kPa)	1 (350,15 K)	1 (400)
8	1 (400 kPa)	1 (800 kPa)	1 (350,15 K)	1 (400)
9	0 (250 kPa)	0 (700 kPa)	0 (343,15 K)	0 (300)

A corrida 9 corresponde ao nível central e serve para a identificação de não linearidades do sistema, mascaradas nos resultados obtidos pelo planejamento em apenas dois níveis. O efeito perdido com este planejamento foi de 4° ordem (abcd). Os efeitos confundidos foram de 3° ordem e são apresentados na Tabela 4.4, representando uma resolução tipo IV.

Tabela 4.4: Efeitos confundidos com o fracionamento da matriz experimental.

Efeito	Confundido com efeito
a	bcd
b	acd
c	abd
d	abc
ab	cd
ac	bd
ad	bc

O 2° tipo de experimento utilizado consistiu na realização de alterações na temperatura do termopar (reator) e pressão do monômero durante o experimento para obter-se dados para a estimação da constante pré-exponencial e a energia de ativação (para os sítio 1 e 2) de propagação, o calor de reação e a constante de equilíbrio químico da ativação (β). Este tipo de experimento possui um maior número de informações quanto ao efeito dinâmico dos fatores temperatura e pressão sobre as variáveis taxa de alimentação do monômero e a diferença de temperatura entre o banho termostático e o reator. Os demais fatores de controle foram estabelecidos no seu valor central. A vantagem deste tipo de experimento é percebida na análise de sensibilidade do modelo, a qual mostra que os dados térmicos e taxa de alimentação de monômero são suficientes em informações para a estimação de parâmetros importantes tal como a constante de propagação. A Tabela 4.5 mostra os níveis dos fatores de controle utilizados nestes experimentos.

Foram realizados também experimentos (3° tipo) sem a presença de H_2 , conforme orientado pela análise de sensibilidade, para obter-se dados para a estimação da constante pré-

exponencial de terminação por monômero. A Tabela 4.6 mostra os níveis dos fatores de controle utilizados nestes experimentos.

Tabela 4.5: Condições para o 2° tipo de experimento – variação na temperatura do termopar e na pressão do monômero.

fator de controle	nível para variação em T_t	nível para variação em P_{C2}	unidade
pressão parcial de hidrogênio (a)	250	0	kPa
pressão parcial de monômero (b)	700	600 a 800	kPa
temperatura do termopar (reator) (c)	336,15 a 350,15	343,15	K
relação Al/Ti (d)	300	300	-

Tabela 4.6: Condições para o 3° tipo de experimento – corridas sem H_2 .

fator de controle	nível corrida 1	nível corrida 2	nível corrida 3	unidade
pressão parcial de monômero	600	600	600	kPa
pressão parcial de hidrogênio	0	0	0	kPa
temperatura do termopar (reator)	336,15	343,15	350,15	K
relação Al/Ti	400	400	400	-

Com os dados obtidos destas corridas experimentais e, conforme os resultados das análises de sensibilidade, a Tabela 4.7 mostra os parâmetros possíveis de serem estimados.

Tabela 4.7: Parâmetros estimados com o planejamento experimental proposto.

parâmetro	experimento		
	1° tipo	2° tipo	3° tipo
$(-?H_r)$		v	
k_{o_i}			
E_i^1			
E_i^2			
k_{o_p}		v	
E_p^1		v	
E_p^2		v	
$k_{o_{H_1}}$	v		
E_{tH_1}	v		
E_{tH_2}	v		
k_{o_M}			v
E_{tM_1}			v
E_{tM_2}			v
$k_{o_{ESP}}$			
E_{tESP_1}			
E_{tESP_2}			
b		v	

Capítulo 5

Resultados e Discussões

Os resultados encontrados neste trabalho são apresentados e analisados neste capítulo e referem-se à: 1) análise de sensibilidade do modelo e efeitos do planejamento fatorial; 2) modelagem da reação de ativação do catalisador; 3) estimação dos parâmetros do modelo termodinâmico; 4) estimação dos parâmetros do modelo térmico e 5) estimação dos parâmetros do modelo reacional.

5.1 Análise de sensibilidade do modelo e efeitos do planejamento experimental

Para ajudar no planejamento experimental do modelo reacional utilizou-se a análise de sensibilidade como ferramenta auxiliar. Esta análise, realizada através de simulações, revela os efeitos dos parâmetros e das variáveis de entrada sobre as variáveis de saída do modelo, o que possibilita uma melhor escolha do tipo de planejamento experimental a adotar.

A influência sobre determinada saída foi obtida avaliando-se as suas variações quando o modelo foi simulado com níveis diferentes de um parâmetro ou variável de entrada. Para realizar as simulações é necessário que se tenha um valor aproximado para os parâmetros com razoável precisão, geralmente um valor encontrado na literatura, caso contrário, esta análise pode ser imprecisa.

Os parâmetros utilizados neste trabalho foram encontrados na literatura (Tabela 5.1). Os valores considerados para as constantes pré-exponenciais e o calor de reação foram os fornecidos por *Zacca e Ray (1993)* e *Dadebo et al. (1997)*, respectivamente. Para o valor da constante β (constante de equilíbrio da ativação entre sítios ativos) foi arbitrado um valor que permite uma partição semelhante entre os sítios. Já para as energias de ativação optou-se por usar como referência o valor de $50,24 \text{ kJ.mol}^{-1}$, dado por *Zacca e Ray (1993)*, arbitrando uma diferenciação entre os sítios de $\pm 5 \text{ kJ.mol}^{-1}$ para que se possa observar o efeito de diferentes

partições entre sítios sobre as saídas do modelo, principalmente, o efeito de β e da relação Al/Ti. As demais condições necessárias para a simulação estão na Tabela 5.2.

Tabela 5.1: Valores encontrados na literatura para os parâmetros do modelo.

parâmetro	sítio 1 e sítio 2	Unidade	referência
$(-DH_R)$	$-1,337.10^2$	kJ.mol^{-1}	<i>Dadebo et al. (1997)</i>
k_{O_i}	$4,84.10^5$	$\text{m}^3.\text{mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$	<i>Zacca e Ray (1993)</i>
k_{O_p}	$4,84.10^5$		
$k_{O_{H_2}}$	$4,4.10^3$		
k_{O_M}	6,16		
$k_{O_{Esp}}$	7,92		
E_a	55,24 (sítio 1) e 45,24 (sítio 2)	kJ.mol^{-1}	
β	0,004	-	-

Tabela 5.2: Condições utilizadas na simulação da análise de sensibilidade.

fator de controle	Valor	unidade
pressão parcial de monômero (a)	800	kPa
pressão parcial de hidrogênio (b)	400	kPa
temperatura do termopar (reator) (c)	350,15	K
relação Al/Ti (d)	400	-

A matriz de sensibilidade foi construída através da comparação das saídas obtidas entre simulações com os parâmetros em valores diferentes sendo que, para efeitos de comparação, a simulação de referência foi considerada aquela realizada com os parâmetros indicados na Tabela 5.1. A Equação 5.1 mostra o cálculo da matriz de sensibilidade dada na Tabela 5.3. Na maioria dos fatores da Tabela 5.3 foi realizada uma variação em escala logarítmica nos parâmetros para observar os respectivos efeitos nas saídas.

$$S = \frac{\Delta y}{y^{ref}} \frac{p^{ref}}{\Delta p} \quad (5.1)$$

onde y representa qualquer saída do modelo, p os parâmetros e ref é a referência, que foram as simulações com os parâmetros de literatura.

As energias de ativação não foram utilizadas para a análise de sensibilidade pois estas afetam em maior grau as mesmas saídas que as constantes pré-exponenciais. Os parâmetros afetam também o sistema em tempos anteriores, principalmente, no intervalo onde o sistema ainda não atingiu a pressão desejada, isto é, quando é grande a taxa de alimentação do monômero. Este efeito, entretanto, não está evidenciado na Tabela 5.3 e é conhecido como sensibilidade dinâmica. Uma análise da Tabela 5.3 mostra a influência dos parâmetros conforme segue:

Tabela 5.3: Matriz de sensibilidade dos parâmetros sobre as respostas.

perturbação		Variável de saída					
parâmetro	fator	R_p	DT	M_n	M_w	M_z	PD
$(-DH_r)$	0,1	-3,09E-5	1,03	-1,18E-3	-9,17E-4	-7,64E-4	2,57E-4
	0,4	-3,09E-5	1,03	-1,19E-3	-9,22E-4	-7,65E-4	2,62E-4
	0,7	-4,01E-5	1,03	-1,19E-3	-9,24E-4	-7,65E-4	2,70E-4
	1,3	-4,06E-5	1,03	-1,22E-3	-9,33E-4	-7,67E-4	2,82E-4
	1,6	-4,64E-5	1,04	-1,22E-3	-9,35E-4	-7,69E-4	2,87E-4
	1,9	-4,12E-5	1,04	-1,23E-3	-9,44E-4	-7,69E-4	2,95E-4
k_{O_i}	0,0001	0,68	0,73	-0,01	-2,50E-3	-4,70E-4	0,01
	0,001	0,17	0,19	-9,64E-3	-1,32E-3	-2,28E-4	8,22E-3
	0,01	0,02	0,02	-3,52E-3	-2,59E-4	-3,18E-5	3,23E-3
	0,1	2,13E-3	2,32E-3	-9,01E-4	-3,07E-5	-2,91E-6	8,64E-4
	0,4	5,41E-4	5,77E-4	-3,48E-4	-6,58E-6	-7,32E-8	3,36E-4
	0,7	3,04E-4	3,32E-4	-2,30E-4	-4,04E-6	-4,13E-8	2,26E-4
	1,3	1,64E-4	1,79E-4	-1,46E-4	-2,12E-6	-1,70E-7	1,44E-4
	1,6	1,24E-4	1,48E-4	-1,20E-4	-2,87E-6	-4,72E-7	1,23E-4
	1,9	1,03E-4	1,24E-4	-1,07E-4	-5,19E-5	-3,29E-6	1,09E-4
	10	2,01E-5	2,19E-5	-2,59E-5	-6,08E-7	-2,91E-7	2,75E-5
100	2,10E-6	2,21E-6	-3,08E-6	-8,27E-8	-2,65E-8	2,98E-6	
k_{O_p}	0,1	1,00	1,08	1,00	1,00	1,00	1,75E-3
	0,4	1,00	1,09	0,99	0,99	0,99	8,86E-4
	0,7	1,00	1,09	0,99	0,99	0,99	7,73E-4
	1,3	1,00	1,09	0,99	0,99	0,99	7,23E-4
	1,6	1,00	1,09	0,99	0,99	0,99	7,22E-4
	1,9	1,00	1,10	0,99	0,99	0,99	7,27E-4
$k_{O_{IH}}$	0,001	1,30E-3	1,43E-3	-13,3	-13,8	-13,9	-0,04
	0,01	1,30E-3	1,43E-3	-11,9	-12,3	-12,4	-0,03
	0,1	1,30E-3	1,43E-3	-5,73	-5,81	-5,87	-0,01
	0,4	1,31E-3	1,43E-3	-2,10	-2,11	-2,12	-1,83E-3
	0,7	1,31E-3	1,43E-3	-1,29	-1,29	-1,29	-7,23E-4
	1,3	1,31E-3	1,43E-3	-0,73	-0,73	-0,73	-4,41E-4
	1,6	1,30E-3	1,43E-3	-0,59	-0,59	-0,59	-4,10E-4
	1,9	1,31E-3	1,43E-3	-0,51	-0,51	-0,51	-3,83E-4
	10	1,63E-3	1,77E-3	-0,1	-0,1	-0,1	-1,37E-4
	100	1,46E-3	1,54E-3	-0,01	-0,01	-0,01	1,04E-4
1000	5,08E-4	5,46E-4	-9,96E-4	-9,89E-4	-9,79E-4	1,41E-3	
2000	2,65E-4	2,83E-4	-4,98E-4	-4,58E-4	-3,67E-4	7,68E-3	
$k_{O_{IM}}$	0,1	2,06E-5	1,27E-5	-0,06	-0,06	-0,06	-1,21E-3
	0,4	1,55E-5	9,54E-6	-0,06	-0,06	-0,06	-1,19E-3
	0,7	1,28E-5	1,40E-5	-0,06	-0,06	-0,06	-1,32E-4
	1,3	1,28E-5	1,40E-5	-0,06	-0,06	-0,06	-1,12E-3
	1,6	1,17E-5	1,43E-5	-0,06	-0,06	-0,06	-1,10E-3
	1,9	1,03E-5	1,59E-5	-0,06	-0,06	-0,06	-1,08E-3
	10	1,52E-5	1,22E-5	-0,04	-0,04	-0,04	-7,38E-4
	100	1,39E-5	1,37E-5	-8,57E-3	-8,59E-3	-8,60E-3	-1,56E-4
	1000	1,45E-5	1,36E-5	-9,83E-4	-9,84E-4	-9,84E-4	-2,23E-5
$k_{O_{IEp}}$	0,1	-0,01	-0,01	-1,69E-4	-9,22E-5	-7,58E-5	7,65E-5
	0,4	-0,01	-0,01	-1,74E-4	-9,22E-5	-7,43E-5	7,38E-5
	0,7	-0,01	-0,01	-1,70E-4	-9,22E-5	-7,40E-5	7,78E-5
	1,3	-0,01	-0,01	-1,70E-4	-9,23E-5	-7,41E-5	7,78E-5
	1,6	-0,01	-0,01	-1,61E-4	-9,22E-5	-7,43E-5	8,20E-5
	1,9	-0,01	-0,01	-1,69E-4	-9,22E-5	-7,29E-5	8,20E-5
β	0,001	-0,94	-1,02	-5,71E-3	-6,72E-3	-7,24E-3	-1,03E-3
	0,01	-0,94	-1,02	-5,72E-3	-6,72E-3	-7,22E-3	-9,94E-4
	0,1	-0,87	-0,94	-5,75E-3	-6,67E-3	-7,13E-3	-9,29E-4
	0,4	-0,68	-0,73	-5,81E-3	-6,53E-3	-6,88E-3	-7,38E-4
	0,7	-0,56	-0,60	-5,81E-3	-6,42E-3	-6,71E-3	-6,56E-4
	1,3	-0,41	-0,44	-5,70E-3	-6,21E-3	-6,46E-3	-4,92E-4
	1,6	-0,36	-0,39	-5,67E-3	-6,14E-3	-6,37E-3	-4,92E-4
	1,9	-0,32	-0,35	-5,63E-3	-6,39E-3	-6,28E-3	-4,37E-4
	10	-0,08	-0,09	-4,39E-3	-4,76E-3	-5,03E-3	-3,77E-4
	100	-9,44E-3	-0,01	-1,54E-3	-1,87E-3	-2,31E-3	-3,89E-4

($-DH_r$) – Todas as saídas apresentam linearidade para este parâmetro, sendo que apenas a diferença de temperatura entre o reator e o banho, DT , é consideravelmente sensível a este. A alteração nesta saída têm a mesma "direção" da mudança, isto é, se o parâmetro é reduzido, em relação ao de literatura, a saída também sofre redução. Este efeito é análogo para o caso contrário onde o parâmetro é de valor superior ao de literatura.

ko_i – A constante pré-exponencial de iniciação afeta as saídas R_p , DT e M_n , quando o seu valor é bastante reduzido. Isto pode ser explicado pois, neste caso, a iniciação é muito lenta em relação a propagação, sendo a etapa controladora da velocidade de polimerização e influenciando diretamente sobre a taxa de reação. A influência deste parâmetro em R_p e DT , quando ocorre, tem a direção da perturbação e não é linear. Efeito contrário ocorre com M_n .

ko_p – A constante pré-exponencial de propagação afeta todas as saídas, excluindo-se a polidispersão (PD), de modo linear e na mesma direção da perturbação.

ko_{tH} – A constante pré-exponencial de terminação por H_2 afeta M_n , M_w e M_z e em valores reduzidos também a PD . Seu efeito é não linear e na direção oposta a perturbação.

ko_{tM} – A constante pré-exponencial de terminação por monômero afeta levemente M_n , M_w e M_z na direção contrária a perturbação e linearmente.

ko_{tEsp} – A constante pré-exponencial de terminação espontânea afeta levemente R_p e DT mas não afeta M_n , M_w e M_z . Como este parâmetro pertence a reação de terminação que resulta em sítio não ativo (não pode reiniciar uma nova cadeia), as saídas afetadas estão coerentes. Seus efeitos são lineares e na direção oposta a perturbação.

β – A constante de equilíbrio da reação de ativação dos sítios afeta as saídas R_p e DT não linearmente e na direção oposta a perturbação. Seus efeitos sobre a partição inicial dos sítios levam a uma condição de maior ou menor quantidade de sítios 2 (mais rápidos) o que afeta diretamente a taxa de reação. Quando o parâmetro é pequeno, pode-se considerar seu efeito de maneira linear, o que pode ser visto com o uso da Figura 3.3, onde para baixíssimos β pode-se aproximar as curvas a uma reta. Seu efeito sobre as massas molares e PD é pequeno o que seria inesperado já que para valores baixos deste parâmetro espera-se maior massa molar para o polímero, porém, é justificado devido aos parâmetros de velocidade utilizados, principalmente a energia de ativação, que para todas as reações é menor para o sítio 2. Assim além de aumentar a formação do polímero aumenta também as suas reações de terminação.

Observou-se que a constante pré-exponencial de reação do hidrogênio é maior e tem maior peso sobre as massas molares médias em comparação com as outras constantes de terminação que também afetam estas saídas. Para tanto, efetuou-se uma análise de sensibilidade simulando o sistema sem a presença do hidrogênio. A Tabela 5.4 mostra o resultado desta análise.

Nesta nova condição, o efeito de ko_{tM} tornou-se não linear e com maior significância nas saídas M_n , M_w e M_z e PD , indicando que experimentos sem H_2 podem servir para estimar este parâmetro. O parâmetro ko_{tEsp} não apresentou melhoras nesta nova condição.

Tabela 5.4: Influência dos parâmetros nas respostas do sistema através da análise de sensibilidade - simulação sem H_2 .

perturbação		variável de saída					
parâmetro	fator	R_p	Dt	M_n	M_w	M_z	PD
k_{O_2M}	0,01	1,58E-5	1,41E-5	-6,34	-5,89	-3,77	0,06
	0,70	3,21E-5	1,58E-5	-1,18	-1,25	-1,23	-0,06
	1,30	5,83E-5	4,66E-5	-0,69	-0,72	-0,72	-0,03
	10	2,49E-5	1,40E-5	-0,10	-0,10	-0,10	-3,67E-3
k_{O_2Esp}	0,01	-0,01	-0,01	-6,64E-4	-4,71E-4	-3,65E-4	1,95E-4
	0,70	-0,01	-0,01	-6,61E-4	-4,71E-4	-3,65E-4	1,61E-4
	1,30	-0,01	-0,01	-6,61E-4	-4,71E-4	-3,71E-4	1,61E-4
	10	-0,01	-0,01	-6,71E-4	-4,76E-4	-3,70E-4	1,93E-4

Para melhorar ainda mais o conhecimento sobre o processo e modelo foi realizada uma análise de sensibilidade buscando avaliar a influência dos fatores de entrada nas variáveis de saída. Esta influência foi importante para o projeto de experimentos pois orientou na escolha de melhores fatores e suas variações para maximizar o efeito na saída desejada. Utilizou-se como perturbação as condições da região experimental proposta na Tabela 4.2 no capítulo 4, sendo que quando um fator sofria a modificação os outros estavam fixos na posição central. Para o Al/Ti foram realizadas um número maior de perturbações segundo um fator de seu ponto central ($Al/Ti = 300$). Neste caso as demais variáveis também foram fixas no ponto central.

Tabela 5.5: Influência dos fatores de controle nas respostas do sistema através da análise de sensibilidade.

perturbação		variável de saída					
fator de controle	fator	R_p	Dt	M_n	M_w	M_z	PD
temperatura do termopar (reator)	-1	2,11	1,75	-1,24	-1,27	-1,30	-0,03
	+1	2,40	2,03	-1,21	-1,22	-1,24	-0,02
pressão parcial de H_2	-1	0,12	0,11	-0,62	-0,62	-0,63	5,46E-3
	+1	0,11	0,11	-0,33	-0,33	-0,33	4,12E-3
pressão parcial de monômero	-1	0,99	0,94	0,84	0,85	0,85	0,01
	+1	0,96	0,92	0,78	0,79	0,80	0,01
relação Al/Ti	0,0001	0,94	1,00	0,16	0,19	0,24	0,04
	0,001	0,94	1,00	0,15	0,19	0,23	0,04
	0,01	0,93	0,99	0,13	0,15	0,17	0,02
	0,70	0,56	0,60	8,13E-3	8,85E-3	9,17E-3	6,56E-4
	1,30	0,41	0,44	4,47E-3	4,92E-3	5,14E-3	4,92E-4
	10	0,09	0,09	5,75E-4	6,67E-4	7,13E-4	9,29E-5
	100	9,44E-3	0,01	5,72E-5	6,72E-5	7,22E-5	9,94E-6

Uma análise da Tabela 5.5 permite verificar a matriz de sensibilidade das saídas em relação aos fatores de controle. Nesta, observa-se que todos os fatores de controle afetam todas as saídas, sendo que a polidispersão é afetada em menor grau, o que confirma a região experimental considerada para os fatores de controle, podendo-se considerar os efeitos de maneira próxima a linear.

Os efeitos de Al/Ti são destacados e pode-se observar que, como para β , a baixos valores sua ação é linear. Seus efeitos estão ligados à partição dos sítios e assim a velocidade de reação é influenciada positivamente na medida que há um aumento da concentração de

cocatalisador, pois este favorece a formação do sítio com maior velocidade de reação. Nota-se que há uma concentração máxima onde não ocorre mais efeito sobre a taxa, isto porque, na reação de ativação do catalisador há um equilíbrio na formação de um ou outro sítio ativo sendo então, a ação do cocatalisador limitada devido a este equilíbrio químico entre as espécies. Para confirmar a região de utilização desta variável, foram realizados experimentos preliminares onde comparou-se a atividade do catalisador para diferentes relações Al/Ti (Figura 5.1). Nesta figura nota-se que há uma limite superior e inferior para os efeitos do cocatalisador que estão relacionados com a velocidade de reação devido a sua influência no equilíbrio de sítios ativos, o que confirma o modelo e os efeitos encontrados.

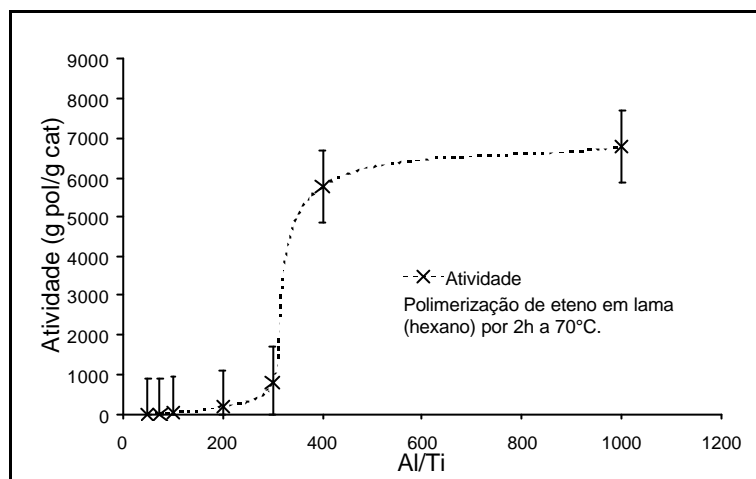


Figura 5.1: Atividade do catalisador para relações diversas de cocatalisador.

A temperatura do reator tem efeito positivo sobre a taxa de reação e de redução da massa molar do polímero em conformidade com *Bukatov et al. (1977)*.

Com as análises de sensibilidade das saídas (em relação aos parâmetros e aos fatores de controle) foi possível iniciar o planejamento experimental de forma orientada, economizando tempo e material.

Com o objetivo de avaliar a concordância do modelo proposto com os resultados dos experimentos, realizou-se a análise dos efeitos dos fatores de controle sobre a taxa de reação com os dados obtidos pelo planejamento fatorial fracionado e, comparou-se com a análise de sensibilidade da Tabela 5.5. Os efeitos principais de um planejamento fatorial fracionado estão confundidos com outros efeitos, em geral de ordem superior, e espera-se que tais efeitos tenham pouca influência sobre a resposta em análise. No caso do planejamento proposto na Tabela 4.3 no capítulo 4, os efeitos principais estão confundidos com os efeitos de 3º ordem (Tabela 4.4) e os efeitos de segunda ordem estão confundidos com outros de igual ordem. A não distinção entre os efeitos de segunda ordem pode se tornar crítica visto a importância destes efeitos em alguns processos.

Os efeitos foram calculados segundo a Equação 5.2, sendo estes ponderados posteriormente pelo tamanho da variação imposta ao fator considerado e por uma taxa de referência (taxa obtida no experimento 1) para cada tempo considerado. Isto, para possibilitar

a comparação direta com o resultado obtido através da análise de sensibilidade. Assim o cálculo final foi dado segundo a Equação 5.3 e 5.4. Para fazer-se uma melhor avaliação quanto a influência dos fatores no decorrer do processo, foram calculados os efeitos utilizando a taxa no final de 4 períodos, sendo estes: 0 a 1750s (1°), 1750 a 3500s (2°), 3500 a 5250s (3°) e 5250 a 7000s (4°). A comparação com os resultados da Tabela 5.5 são somente para os resultados a 7000s.

$$Ef = \frac{M^T \bar{y}}{2^{k-1}} \quad (5.2)$$

$$Ef_n = Ef \otimes w \quad (5.3)$$

$$w_{ij} = \frac{p_i^{ref}}{y_j^{ref} \Delta p_i} \quad (5.4)$$

Onde:

M – matriz de níveis do planejamento experimental;

\bar{y} – média entre os experimentos para a taxa;

k – número de fatores utilizados para o planejamento dos experimentos;

p_i^{ref} – valor do parâmetro de menor nível usado como referência;

y_j^{ref} – valor da taxa obtida com o parâmetro de referência;

Δp_i – variação entre os níveis do parâmetro;

A significância dos fatores foi calculado utilizando-se da análise de variância (ANOVA) com uma certeza de 90%.

$$\text{Significância : } F_o = \frac{SQG}{SQR} > f_{\alpha, r-1, 2^k} \quad (5.5)$$

$$SQG = \frac{(M^T \bar{y})^2 r}{2^k} \quad (5.6)$$

$$SQR = \sum_{i=1}^{2^k} \sum_j^r (y_{ij} - \bar{y}_i)^2 \quad (5.7)$$

Onde:

SQG - soma dos quadrados dos grupos;

SQR - soma dos quadrados dos resíduos para cada grupo de repetições;

f - inverso da distribuição F;

α - significância;

r - número de repetições.

Tabela 5.6: Taxa de reação média para as corridas do planejamento fatorial fracionado.

tempo (s)	taxa de reação ($\text{g}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$) para as corridas do planejamento fatorial fracionado							
	1	2	3	4	5	6	7	8
1750	0,956	1,205	1,287	1,117	1,082	1,788	1,234	1,907
3500	0,985	0,546	1,315	0,291	0,965	1,678	1,127	1,581
5250	0,884	0,232	0,648	0,000	0,836	1,533	0,988	1,229
7000	0,800	0,085	0,491	0,000	0,743	1,313	0,900	0,699

Tabela 5.7: Condições para os experimentos segundo o planejamento fatorial (maiores detalhes ver Tabela 4.3).

Corrida	fator de controle			
	pressão parcial de H_2	pressão parcial de monômero	temperatura do termopar (reator)	relação Al/Ti
1	100 kPa	600 kPa	336,15K	200
2	400 kPa	800 kPa	336,15 K	200
3	400 kPa	600 kPa	350,15 K	200
4	100 kPa	600 kPa	350,15 K	200
5	400 kPa	600 kPa	336,15 K	400
6	100 kPa	800 kPa	336,15 K	400
7	100 kPa	800 kPa	350,15 K	400
8	400 kPa	800 kPa	350,15 K	400

Tabela 5.8: Efeitos dos fatores sobre a taxa de reação e significância para 90% de certeza.

fator de controle	efeitos			
	1750s	3500s	5250s	7000s
pressão parcial de H_2 (pH)	(0,0962 – ñ sig) 0,0332	(0,0815 – ñ sig) 0,0273	(-0,1148 – ñ sig) -0,0429	(-0,2487) -0,1026
pressão parcial de monômero (pM)	(0,3647) 1,1447	(-0,0738 – ñ sig) -0,2248	(-0,0901 – ñ sig) -0,3058	(-0,2094) -0,7850
temperatura termopar do reator (T_r)	(0,1288 – ñ sig) 0,6064	(0,0349 – ñ sig) 0,1596	(-0,1550) -0,7894	(-0,2128) -1,1965
Relação Al/Ti (Al)	(0,3618) 0,3785	(0,5539) 0,5624	(0,7056) 0,7986	(0,5699) 0,7122
$pH:pM$	(0,0070 – ñ sig) 0,0072	(-0,0023 – ñ sig) -0,0023	(0,0789 – ñ sig) 0,0884	(-0,0155 – ñ sig) -0,0192
$pH:T_r$	(0,3251) 0,5051	(0,6577) 0,9917	(0,5595) 0,9405	(0,3936) 0,7304
$pH:Al$	(-0,1130 – ñ sig) -0,0390	(-0,2112) -0,0708	(-0,1130 – ñ sig) -0,0422	(-0,1363 – ñ sig) -0,0562
$pM:T_r$	(-0,1130 – ñ sig) -1,5962	(-0,2112) -2,8948	(-0,1130 – ñ sig) -1,7265	(-0,1130 – ñ sig) -2,2993
$pM:Al$	(0,3251) 1,0204	(0,6577) 2,0034	(0,5595) 1,8999	(0,3936) 1,4755
$T_r:Al$	(0,0070 – ñ sig) 0,0328	(-0,0023 – ñ sig) -0,0104	(0,0789 – ñ sig) 0,4020	(-0,0155 – ñ sig) -0,0872

A Tabela 5.6 mostra os valores da taxa, \bar{y} , que é uma média entre as repetições das corridas experimentais que foram realizadas segundo as condições da Tabela 5.7. A Tabela 5.7 mostra os efeitos de primeira e segunda ordem dados pela Equação 5.3. Ressalva-se que as significâncias dos efeitos, dadas na Tabela 5.8, foram calculadas com o efeito ainda não ponderado pela grandeza de variação entre os níveis do planejamento fatorial (valor entre parênteses), o que faz com que os valores de significância sejam comparáveis apenas para aquele efeito.

A partir do resultado encontrado pode-se identificar algumas características do sistema estudado. Inicia-se a análise pelo efeito do monômero onde, uma leitura direta da tabela leva a consideração de que este aumenta a taxa de reação nos períodos iniciais e a reduz no decorrer do processo apesar da não significância dos efeitos intermediários. No início da reação, a propagação tem maior ação sobre a taxa em relação as reações que desativam os sítios, a qual com o aumento do monômero, eleva a taxa de reação. A inversão do efeito no decorrer da reação leva à consideração que, na medida que a massa molar do polímero aumenta, aumentam, também, as parcelas que referem-se a desativação de sítios. Esta desativação pode ser decorrente da presença de impurezas e, também, das reações de terminação de cadeia com a formação de sítio inativo. Como a presença de impurezas pode ser negligenciada devido à pureza dos reagentes e ao grande excesso de cocatalisador, as reações de terminação, como a transferência de β -H da cadeia em crescimento para o metal de transição e para o monômero, passam a ser responsáveis por esta redução de sítios ativos.

Estas reações de terminação de cadeia são influenciadas diretamente pelo tamanho desta, de forma que, quando a massa molar do polímero aumenta, aumenta-se a probabilidade de reação de terminação deste tipo. Segundo *Nowlin (1985)*, o sítio liberado de reações de terminação que é formado por um hidreto metálico (H ligado diretamente ao metal de transição) é um sítio ativo. Este é o caso para as terminações realizadas pelo H_2 injetado e a transferência do β -H para o metal. A transferência para o monômero não forma o hidreto metálico, originando um sítio inativo segundo *Nowlin (1985)*, porém para *Cavallo et al. (1998)* este é ativo, assim como a transferência para o metal de transição. O efeito obtido a partir da análise de sensibilidade difere do efeito experimental e, esta discrepância, pode ser explicada pelo fato do modelo cinético implementado para a desativação, e/ou o parâmetro utilizado, sejam insuficientes para reduzir a taxa nos momentos finais da polimerização. Em termos cinéticos o modelo tem apenas a reação de terminação com transferência do β -H para o metal de transição como reação que desativa sítios e, esta reação depende indiretamente da concentração do monômero. Já a transferência do β -H para o monômero depende diretamente da sua concentração, porém no modelo, esta última reação apresenta um sítio ativo quando ocorre.

O efeito devido a relação Al/Ti também está relacionado a partição dos sítios ativos presentes. Aqui, com o auxílio da Figura 5.1, a qual traz a atividade do catalisador para diversas relações, percebe-se que há um aumento na taxa de reação ao deslocar o equilíbrio em favor do sítio 2 que é mais rápido. Este equilíbrio está imposto pela Equação 3.39 no capítulo 3. Atribui-se os efeitos observados a muitos fenômenos simultâneos como alquilação,

redução, extração e reações de modificação do catalisador (*Tait, 1985* citado por *Seppälä e Auer, 1990*). O efeito encontrado para este fator está de acordo com o obtido pela análise de sensibilidade.

O efeito associado do monômero e da relação Al/Ti é positivo sobre a taxa de reação. Este fato pode ser explicado pelo maior número de sítios bimetálicos na ativação, sendo este de menor potencial à desativação.

As Equações 5.8 e 5.9 representam a taxa de reação para os casos onde somente a transferência do β -H para o metal (k_{tEsp}) desativa sítios (Equação 5.8) e, quando além desta, a transferência para o monômero também desativa (Equação 5.9). Estas equações foram obtidas segundo o Apêndice B, com as seguintes considerações: 1) um sítio ativo; 2) concentração constante dos gases na fase líquida; 3) temperatura constante e 4) velocidade da reação de iniciação maior que as de terminação/transferência de cadeias, nota-se o efeito do monômero na desativação de sítios no decorrer da reação. Nota-se que para o segundo caso, a concentração de monômero está diretamente ligada a parcela responsável pela queda da taxa com o tempo.

$$R_p = (k_p M + k_{tH} H_2 + 2k_{tM} M) e^{-k_{tEsp} t} \quad (5.8)$$

$$R_p = (k_p M + k_{tH} H_2 + k_{tM} M) e^{-(k_{tM} M + k_{tEsp}) t} \quad (5.9)$$

O efeito do H_2 foi significativo somente ao final da polimerização com um efeito negativo sobre a taxa. Isto pode ser explicado de duas maneiras: 1) devido a possibilidade do H_2 transformar o sítio ativo 1 em um outro sítio, com taxa de desativação maior, podendo ser o sítio 2 ou mesmo um 3º tipo; 2) o efeito do aumento da pressão total (originada pelo aumento da pressão parcial do H_2) atua sobre a solubilidade do H_2 e do monômero, sendo que este último acaba por reduzir a taxa de reação conforme análise anterior, isto é, o aumento da concentração de H_2 na fase líquida também leva ao aumento do monômero nesta fase. O efeito do H_2 via análise de sensibilidade do modelo é de aumento da taxa, isto porque, o modelo implementado somente traz o H_2 atuando como agente de transferência de cadeia com formação de sítio capaz de iniciar uma nova cadeia. Não está contemplado qualquer reação de transformação de tipos de sítios ativos.

O efeito da temperatura em reduzir a taxa pode ser atribuído: 1) a esta acelerar as reações de terminação que formam sítios não ativos, 2) a fatores difusivos intrapartícula e 3) ao deslocamento do equilíbrio químico da reação de propagação (que é exotérmica) no sentido de não favorecer a reação. A análise de sensibilidade não produz este resultado pois na seleção dos valores das energias de ativação optou-se por ter a mesma para a propagação e terminação para que, com mudanças de temperatura, estas reações sofressem variações de velocidade semelhantes e, também, por não ter sido modelada a parte difusiva.

O efeito associado do H_2 com a temperatura foi significativo, o que evidencia uma relação entre estas duas variáveis em aumentar a taxa de reação. Esta sinergia também foi encontrada por *Seppälä e Auer (1990)* para os períodos iniciais da polimerização.

As diferenças encontradas entre os resultados dos efeitos, que representam o processo real, e da sensibilidade, que por sua vez representa o modelo, fez com que duas modificações com relação a reação de terminação e a influência do cocatalisador fossem implementadas ao modelo cinético: 1) a reação de terminação com transferência do **b**-H para o monômero passou a gerar um sítio incapaz de reiniciar uma nova cadeia polimérica e 2) a expressão cinética da reação de terminação com transferência do **b**-H para o metal (espontânea) foi modificada de forma a inserir o efeito de proteção do TEAl sobre a desativação de sítios ativos. Assim, a expressão da taxa desta última reação recebeu o termo, $\frac{d}{d + Teal^3}$, que é uma função da quantidade de TEAl presente no sistema. Estas modificações introduziram as influências do monômero e TEAl na desativação de sítios. A segunda modificação inseriu a ação do cocatalisador diretamente sobre a desativação do sítios, em vez de indiretamente, através da partição inicial destes, conforme a Equação 3.39 no capítulo 3.

Assim, as novas equações das taxas foram dadas segundo as Equações 5.10 e 5.11.

$$\frac{d(S_a^j)}{dt} = m_0^{l,j} k_{tH}^j \frac{H_2}{V_L} - k_i^j \frac{M}{V_L} S_a^j \quad (5.10)$$

$$k_{tEsp}^j = k_{tEsp} \left(\frac{d}{d + Teal^3} \right) e^{\left(\frac{-E_{tEsp}^j}{RT} \right)} \quad (5.11)$$

Devido ao excesso de TEAl empregado, não realizou-se um balanço para este componente, o que define o termo da Equação 5.11 apenas como um fator sobre a constante de reação de acordo com a relação Al/Ti usada na ativação do catalisador.

5.2 Modelagem da reação de ativação do catalisador

A modelagem desta reação é baseada na cinética proposta por *Nitta et al. (2002)* e foi estudada através de experimentos de ativação do catalisador em um reator de vidro com temperatura controlada (343,15K). O objetivo deste estudo é o esclarecimento da partição dos sítios ativos e, no caso de catalisador para polimerização de propeno, a melhor identificação e compreensão sobre sítios estereoespecíficos.

O acompanhamento da reação foi realizado através da concentração de cloretos e alumínio no hexano, por análises potenciométrica e espectrofométrica respectivamente, em amostragens a cada 15s durante 6min de reação consideradas.

O estudo não obteve sucesso devido a velocidade de reação de ativação ser muito rápida e não haver a possibilidade técnica de amostragem em tempo inferior a 15s. A análise

de cloretos pelo método utilizado também mostrou-se ineficiente na análise quantitativa deste (Figura 5.2). A Figura 5.3 mostra a concentração de Al^{+3} na reação de ativação. Como pode-se notar, a concentração a partir do segundo ponto de amostragem foi praticamente invariável. Assim, o modelo reacional não contempla a reação de ativação, considerando apenas que os sítios já estão ativos.

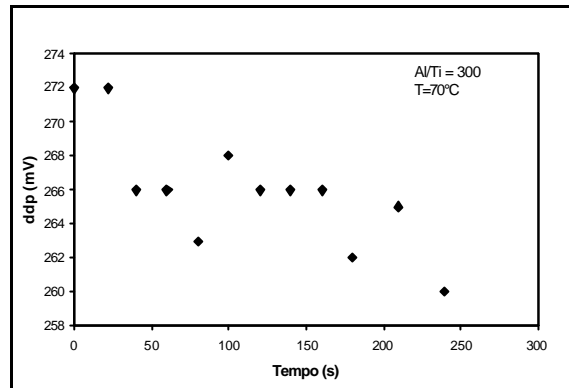


Figura 5.2: Concentração do Cl^{-1} durante a reação de ativação do catalisador.

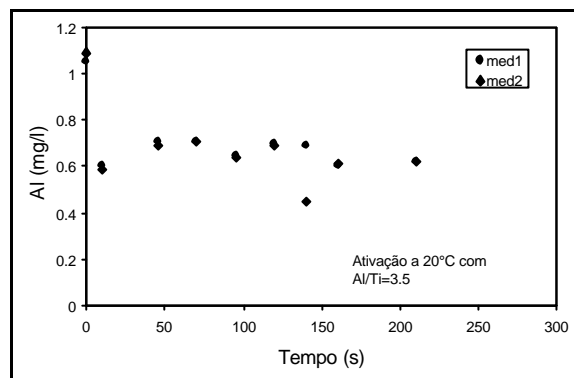


Figura 5.3: Concentração do Al^{+3} durante a reação de ativação do catalisador.

5.3 Estimação dos parâmetros do modelo termodinâmico

Para o modelo termodinâmico fez-se a estimação dos parâmetros das funções de aproximação do fator de compressibilidade da fase gasosa (Z_G) e do equilíbrio líquido-vapor para o monômero e hexano (K_i). Como as funções propostas na forma logarítmica são lineares nos parâmetros (Equações 3.98 a 3.100, no capítulo 3), utilizou-se a solução analítica do método dos mínimos quadrados implementado em Matlab para a estimação. Os resultados das estimativas dos parâmetros e as respectivas matrizes de correlações são apresentadas nas Tabelas 5.9 a 5.14.

A matriz de covariância (V_β) para os parâmetros foi obtida pela Equação 5.12, onde a variância experimental (\mathbf{s}_y^2) foi predita pela Equação 5.13. A partir desta matriz calculou-se a matriz de correlações, dada pela Equação 5.14.

$$V_b = \mathbf{s}_y^2 (\mathbf{x}^T \mathbf{x})^{-1} \quad (5.12)$$

$$s_y^2 = \frac{\epsilon^T \epsilon}{n-p} \quad (5.13)$$

$$r_{ij} = \frac{V_{b,ij}}{\sqrt{V_{b,ii} V_{b,jj}}} \quad (5.14)$$

Onde:

x – matriz das variáveis independente;

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

n – número de pontos experimentais;

p – número de parâmetros;

r_{ij} – elemento da matriz de correlação.

Todos os parâmetros foram significativos e o intervalo de confiança foi calculado com a distribuição t de Student, onde a significância é dada pela Equação 5.15 e o intervalo de confiança pela 5.16.

$$t_o = \frac{\beta_i}{\sigma_{\beta_i}} > t_{\alpha, n-p} \quad (5.15)$$

$$b_i = \beta_i \pm t_{\alpha, n-p} \sigma_{\beta_i} \quad (5.16)$$

Sendo que, para 95% de confiança,

$$a = \frac{1+0,95}{2} \quad (5.17)$$

Onde:

β_i - parâmetro;

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

s_{β_i} - desvio padrão do parâmetro;

t - inverso da distribuição de Student.

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

parâmetro	valor	intervalo de confiança
a_1	36,9676	$\pm 10,0952$
b_1	$-4,7513 \times 10^3$	$\pm 506,1045$
c_1	-3,1613	$\pm 1,4765$
d_1	1,4923	$\pm 0,0137$
e_1	709,0576	$\pm 27,5171$

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

	a_1	b_1	c_1	d_1	e_1
a_1	1	-1	-1	0,0199	-0,0173
b_1	-1	1	1	-0,0210	0,0179
c_1	-1	1	1	-0,0198	0,0173
d_1	0,0199	-0,0210	-0,0198	1	-0,7810
e_1	-0,0173	0,0179	0,0173	-0,781	1

Tabela 5.11: Valores estimados dos parâmetros do modelo termodinâmico para K_M .

parâmetro	valor	intervalo de confiança
a_2	31,1078	$\pm 4,1625$
b_2	$-1,7963 \times 10^3$	$\pm 208,6768$
c_2	-2,9484	$\pm 0,6088$
d_2	6,5426	$\pm 0,1222$
e_2	-0,3054	$\pm 0,0045$

Tabela 5.12: Matriz de correlação para os parâmetros de K_M .

	a_2	b_2	c_2	d_2	e_2
a_2	1	-1	-1	-0,0244	-0,0269
b_2	-1	1	1	0,0245	0,0272
c_2	-1	1	1	0,0233	0,0256
d_2	-0,0244	0,0245	0,0233	1	0,9205
e_2	-0,0269	0,0272	0,0256	0,9205	1

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

parâmetro	valor	intervalo de confiança
a_3	2,0650	$\pm 0,1207$
b_3	0,0048	$\pm 3,3871 \times 10^{-4}$
c_3	-0,1880	$\pm 0,0207$

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

	a_3	b_3	c_3
a_3	1	-0,0436	-1
b_3	-0,0436	1	0,0373
c_3	-1	0,0373	1

As Figuras 5.4 a 5.6 mostram os erros relativos das predições, conforme a Equação 5.18. Os vários pontos para uma dada pressão representam as diversas temperaturas utilizadas (333,15 a 353,15K no sentido indicado).

$$erro = \frac{y - \hat{y}}{\hat{y}} * 100 \quad (5.18)$$

Onde:

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

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

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

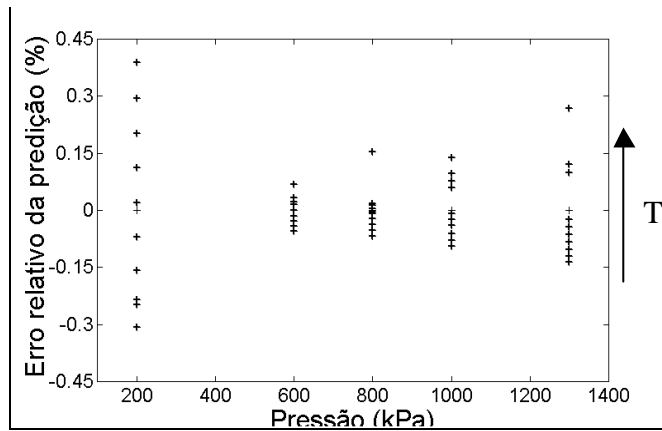


Figura 5.4: Erro relativo da predição de Z_G .

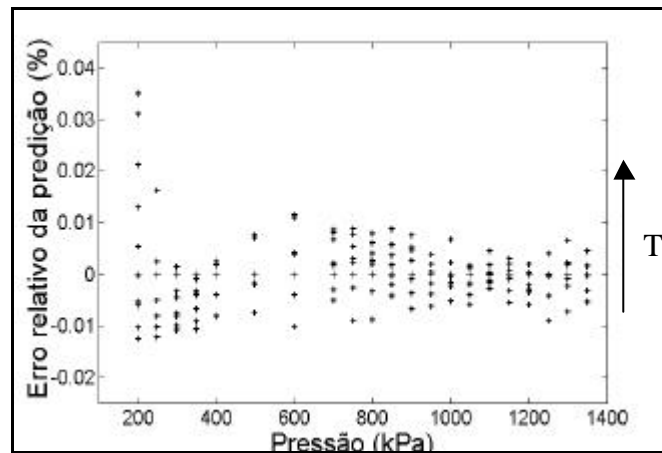


Figura 5.5: Erro relativo da predição de K_M .

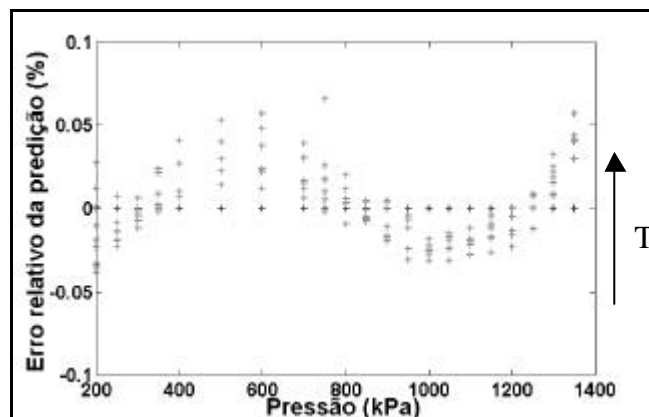


Figura 5.6: Erro relativo da predição de K_{hx} .

5.4 Estimação dos parâmetros do modelo térmico

Para o modelo de troca térmica foram estimados os parâmetros da correlação do coeficiente convectivo do reator (p_r), do coeficiente convectivo da camisa (p_c) e o coeficiente global de troca entre a camisa e o ar ambiente ($(UA)_{ar}$). Para tanto utilizou-se o *software*

gPROMS com a função objetivo da Equação 5.19 para a estimação dos parâmetros, a qual é uma função de máxima verossimilhança. A variância experimental dos medidores de temperatura foi calculada para cada ponto experimental segundo a Equação 5.20 e ilustrada na Figura 5.7.

$$\Phi = \frac{N}{2} \ln(2p) + \frac{1}{2} \min_b \sum_{i=1}^{NE} \sum_{j=1}^{NV_i} \sum_{k=1}^{NM_{ij}} \left(\ln(\mathbf{s}_{ijk}^2) + \frac{(\tilde{y}_{ijk} - y_{ijk})^2}{\mathbf{s}_{ijk}^2} \right) \quad (5.19)$$

$$\mathbf{s}_y^2 = \frac{1}{r-1} \sum_{k=1}^r (y_k - \bar{y})^2 \quad (5.20)$$

Onde:

N – número total de medidas experimentais realizadas;

\mathbf{b} – vetor dos parâmetros a estimar;

NE – número de experimentos realizados (i);

NV_i – número de variáveis medidas (j) para cada experimento i ;

NM_{ij} – número de medidas (k) da variável j no experimento i ;

r – número de medidas de temperatura;

\mathbf{s}_{ijk}^2 – variância experimental;

\tilde{y}_{ijk} – valor da medida da variável;

y_{ijk} – valor da variável predita pelo modelo;

y_k – valor da variável para um ponto experimental;

\mathbf{s}_y^2 – variância da variável para um ponto experimental.

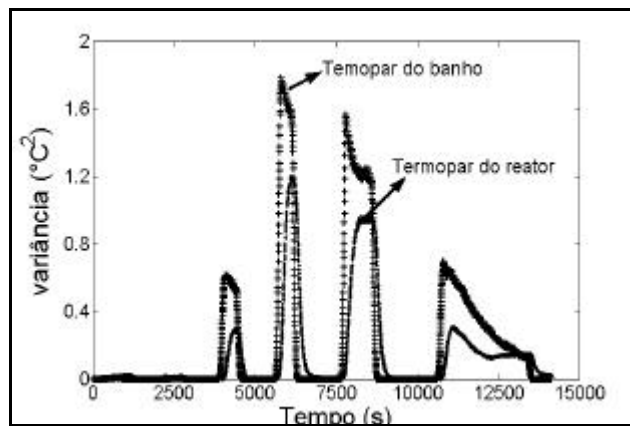


Figura 5.7: Variância experimental das medidas de temperatura do banho termostático e do reator.

O perfil da variância ao longo do experimento denota que os aumentos bruscos são relativos a momentos dinâmicos no sistema. Quando o estacionário é atingido o erro tende a zero entre as medidas. Este desvio apresentado na dinâmica pode ser explicado por uma mudança na inércia do sistema, possivelmente, pela perda de água por evaporação do banho

termostático, o qual atinge os *set points* desejados mais rapidamente a medida que a massa de água é menor. Uma melhor comparação pode ser realizada observando-se as curvas da Figura 4.1, no capítulo 4, que traz os perfis dos experimentos que permitiram o cálculo da variância. Esta variância experimental foi considerada constante em todos os pontos na função objetivo, o que faz a Equação 5.19 recair no método dos mínimos quadrados.

A estimação foi realizada primeiramente para os parâmetros p_c e p_r , sendo que posteriormente, os mesmos foram fixados nos valores encontrados, e com as mesmas corridas experimentais, estimou-se o coeficiente de troca entre a camisa e o ambiente ($(UA)_{ar}$), que reflete a perda de calor devido às imperfeições do isolamento. Os parâmetros encontrados estão na Tabela 5.15. Todos os parâmetros foram significativos e seus intervalos de confiança e a matriz de correlação (Tabela 5.16) foram calculadas como anteriormente exposto.

Tabela 5.15: Estimação dos parâmetros do modelo térmico.

parâmetro	valor	intervalo de confiança
p_c	$4,86 \times 10^{-4}$	$\pm 5,3367 \times 10^{-5}$
p_r	$2,84 \times 10^{-1}$	$\pm 1,6557 \times 10^{-2}$
$(UA)_{ar}$	$7,05 \times 10^{-3}$	$\pm 1,2407 \times 10^{-4}$

Tabela 5.16: Matriz de correlação entre os parâmetros p_c e p_r .

	p_c	p_r
p_c	1	-0,939
p_r	-0,939	1

As Figuras 5.8 e 5.9 (a e b) mostram as curvas simuladas de T_t comparadas com as curvas experimentais (a) e o erro absoluto entre estas (b).

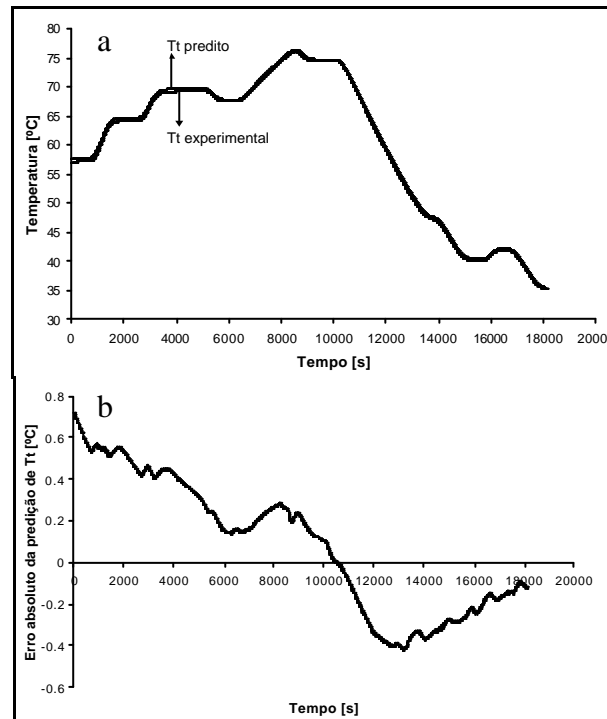


Figura 5.8: Perfis experimental (a), predito (a) e erro absoluto (b) de T_t para a curva de estimação 1.

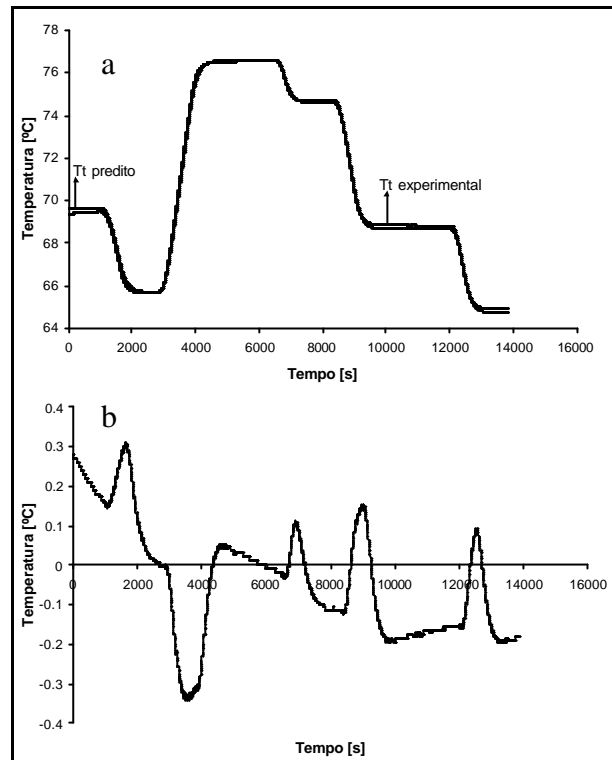


Figura 5.9: Perfis experimental (a), predito (a) e erro absoluto (b) de T_t para a curva de estimação 2.

Para a validação do modelo e dos parâmetros estimados foi realizada outra corrida experimental, diferente das utilizadas para a estimação, com a finalidade de se comparar com uma simulação, nestas mesmas condições, utilizando-se os parâmetros estimados (Tabela 5.15). A Figura 5.10 (a e b) mostra o ajuste de T_t (a) e o seu erro absoluto (b).

O erro absoluto tem seus maiores valores em momentos estacionários do perfil experimental, provavelmente devido ao coeficiente de convecção no interior do reator. Ainda, assim a predição do modelo foi considerada satisfatória, visto seu erro estar abaixo da variância experimental em todos os pontos.

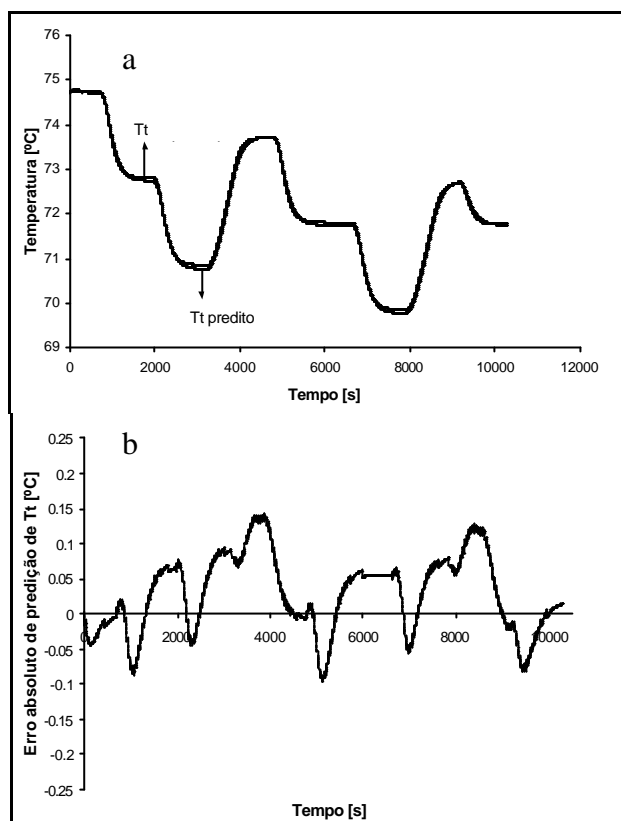


Figura 5.10: Perfis experimental (a), predito de T_t (a) e erro absoluto (b) para a curva de validação.

5.5 Estimação dos parâmetros do modelo reacional

Com as análises de sensibilidade e efeitos, foram propostas mudanças no modelo cinético para ajustá-lo aos efeitos experimentais encontrados: 1) a reação de terminação com transferência do **b**-H para o monômero passou a gerar um sítio incapaz de reiniciar uma nova cadeia polimérica e 2) a expressão cinética da reação de terminação com transferência do **b**-H para o metal (espontânea) foi modificada de forma a inserir o efeito de proteção do TEAl sobre a desativação de sítios ativos. Assim, a expressão da taxa desta última reação recebeu o termo, $\frac{d}{d + Teal^3}$, que é uma função da quantidade de TEAl presente no sistema, surgindo a necessidade de uma estimativa para o parâmetro d .

O conjunto de parâmetros que necessitariam de ajuste e os dados experimentais que seriam utilizados para cada um foi dado pela Tabela 4.7 no capítulo 4. Entretanto, com estas modificações que surgiram devido aos resultados encontrados com os efeitos de alguns fatores, e também pela falta de dados, uma nova relação entre parâmetros e dados experimentais foi proposta para a estimação dos parâmetros cinéticos e calor de reação. A Tabela 5.17, mostra a nova distribuição de parâmetros e dados de ajuste utilizados. Os dados de saída utilizados para a minimização dos erros entre predição do modelo e experimentos foram a taxa de alimentação de monômero e a temperatura do reator. A não disposição em tempo hábil dos dados de massa molar, e sua distribuição, que seriam obtidas por cromatografia de permeação em gel (GPC), das amostras de polímero obtidas pelos experimentos do tipo 1 (planejamento fatorial) e 3 (corridas sem H₂) impediram a estimação

dos parâmetros envolvendo as reações do H_2 . Estes parâmetros tiveram seus valores fixados com base em trabalhos da literatura.

Tabela 5.17: Parâmetros estimados e dados experimentais de ajuste.

parâmetro	experimento		
	1° tipo	2° tipo	3° tipo
$(-DH_r)$	v	Validação modelo	
I	v		
ko_i	$=ko_{tH}$		
E_i^1	$=E_d^1$		
E_i^2	$=E_d^2$		
ko_{tH}	v		
E_d^1	fixo		
E_d^2	fixo		
ko_{tH}	fixo		
E_{tH}^1	fixo		
E_{tH}^2	fixo		
ko_{tM}	v		
E_{tM}^1	fixo		
E_{tM}^2	v		
ko_{tEsp}	v		
E_{tEsp}^1	fixo		
E_{tEsp}^2	fixo		
d	v		
b	fixo		

Com o objetivo de simplificar e reduzir o número de parâmetros da estimação de parâmetros foi considerado o exposto no item 3.2.2 no capítulo 3 sobre a igualdade das constantes pré-exponenciais entre sítios para uma mesma etapa. Utilizou-se o *software* gPROMS com a função objetivo da Equação 5.19 com a variância experimental constante para a estimação dos parâmetros.

Os parâmetros envolvendo as reações de terminação de cadeia - transferência do **b**-H para o monômero e para o metal (espontânea) - puderam ser estimadas com os dados dos experimentos tipo 1 pois os seus efeitos sobre a taxa de reação são significativos, conforme demonstrado na análise dos efeitos, em vez dos experimentos do tipo 3 que necessitariam das análises não realizadas. Os experimentos do 2° tipo foram utilizados na validação do modelo e dos parâmetros estimados e os do 3° tipo não foram utilizados.

Não foi possível estimar a constante pré-exponencial da propagação (ko_p) em separado dos parâmetros de terminação, como indicado pela prévia análise de sensibilidade, devido a grande influência da desativação de sítios na queda da taxa.

A estimação do calor de reação ($-DH_r$), em um primeiro momento, não foi satisfatória pois foi identificada uma influência das partículas de polímero formado sobre o coeficiente convectivo de transferência de calor no interior do reator (h_r). Isto foi atribuído à possibilidade da agitação ser insuficiente para manter as partículas suspensas no meio líquido, fazendo com que estas se depositem no fundo e aumentem a resistência de troca térmica. Esta influência foi caracterizada pela necessidade de refrigeração do reator independente da queda da taxa de reação em certos experimentos, isto é, com uma redução do calor gerado no

desenvolver do processo esperava-se uma menor força motriz de transferência de calor para a refrigeração do reator. Assim, fez-se necessário a inclusão de um termo extra para o cálculo do coeficiente convectivo do reator, representando a resistência adicional oriunda da presença gradual de partículas do polímero sedimentadas no reator. A Equação 5.21 substitui a equação anterior que modelava o coeficiente.

$$h_r = \frac{K_{hx}}{D_r} p_r \text{Re}_r^{\frac{2}{3}} \left(\frac{c p_{hx} m_{hx}}{K_{hx}} \right)^{\frac{1}{3}} \left(\frac{m_{hx}}{m_{hx}^{Tp}} \right)^{0,14} \left(\frac{I}{I + m_{pol}^2} \right) \quad (5.21)$$

A Equação 5.21 apresentou um novo parâmetro (I) que foi estimado. A quantidade de massa polimérica que aumenta a resistência de troca térmica foi representada por m_{pol} , obtida pela integração da taxa de reação R_{pol} .

Alguns parâmetros que seriam estimados, além dos relativos a reação do H_2 , precisaram ser fixados visto a falta de dados com informação suficientemente para sua estimação, juntamente com outras condições utilizadas (Tabela 5.18). A energia de ativação da propagação do sítio 2 (E_p^2) foi arbitrada para produzir uma constante de velocidade aproximadamente duas vezes a do sítio 1. Já para o parâmetro b foi arbitrado seu valor para produzir uma partição próxima de 50% entre os sítios.

Tabela 5.18: Parâmetros não estimados do modelo cinético.

parâmetro	valor	unidade	referência
k_{oH}	$1,8039 \times 10^3$	$\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	Zlotnikov et al. (1991) para o sítio 1*
E_{iH}^1	33,5	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	Hatzantonis (2000)
E_{iH}^2	33,5	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	Hatzantonis (2000)
E_p^1	37,7	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	Hatzantonis (2000) e Wells, Ray e Kosek (2001)
E_p^2	35,7	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	Arbitrado
E_{iM}^1	33,5	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	Hatzantonis (2000)
E_{tEsp}^1	33,5	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	Hatzantonis (2000)
E_{tEsp}^2	33,5	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	Hatzantonis (2000)
b	0,003	adimensional	Arbitrado

* considerou-se para o cálculo da constante pré-exponencial a energia de $33,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ e a temperatura de 353K.

Os parâmetros estimados e os seus intervalos de confiança são dados na Tabela 5.19 e a matriz de correlação nas Tabelas 5.20 e 5.21, para as estimações dos parâmetros relativos as constantes cinéticas e para os parâmetros relativos ao calor de reação, respectivamente.

Tabela 5.19: Estimação dos parâmetros do modelo cinético.

parâmetro	valor	intervalo de confiança
k_{op}	$4,4769 \times 10^4$	$\pm 1,2311 \times 10^3$
k_{oIM}	$3,8473 \times 10^{-2}$	$\pm 9,0819 \times 10^{-3}$
k_{oEsp}	$5,0861 \times 10^2$	$\pm 4,2719$
E_{iM}^2	$3,9618 \times 10^1$	$\pm 7,5922 \times 10^{-1}$
d	$9,9041 \times 10^{-9}$	$\pm 2,1759 \times 10^{-9}$
$(-DH_r)$	$5,5858 \times 10^1$	$\pm 0,7084$
I	$6,37 \times 10^{-3}$	$\pm 1,8130 \times 10^{-4}$

Tabela 5.20: Matriz de correlação da estimação relativa as constantes de velocidade.

	ko_p	ko_{tM}	ko_{tEsp}	E_{tM}^2	d
ko_p	1	0,9125	-0,5282	0,6502	0,11
ko_{tM}	0,9125	1	-0,5070	0,6862	-0,0346
ko_{tEsp}	-0,5282	-0,5070	1	-0,8056	-0,7705
E_{tM}^2	0,6502	0,6862	-0,8056	1	0,6260
d	0,11	-0,0346	-0,7705	0,6260	1

Tabela 5.21: Matriz de correlação da estimação relativa ao calor de reação.

	$(-DH_r)$	I
$(-DH_r)$	1	0,8313
I	0,8313	1

O Apêndice C traz os gráficos de vazão de monômero, pressão total do reator, temperatura do banho e temperatura do reator, obtidas da simulação do modelo com os parâmetros estimados para as condições dos experimentos utilizados na estimação e comparados com os dados experimentais. Para estas simulações foram inseridos no modelo o balanço no banho termostático (Equação 5.22) e os controladores PI para a temperatura e pressão (Equações 5.23 e 5.24, respectivamente). Também foi realizada uma correção do total de sítios ativos no catalisador devido a perdas por contaminação durante o seu manuseio no preparo da corrida experimental. Esta correção foi feita através da estimação de um fator de atividade para cada corrida conforme tabela que também encontra-se no Apêndice C.

$$\frac{dT_b}{dt} = \frac{F_c \mathbf{r}_{H2O} cp_{H2O} (T_c - T_b) + \dot{q}}{V_b \mathbf{r}_{H2O} cp_{H2O}} \quad (5.22)$$

Onde:

\dot{q} – calor gerado pela resistência elétrica ou removido pela refrigeração;

cp_{H2O} – calor específico da água;

F_c – vazão de água na camisa;

T_c – temperatura da água da camisa;

V_b – volume do banho;

\mathbf{r}_{H2O} – massa específica da água.

$$\dot{q} = K_T (e_T + \frac{1}{t_T} \int_0^t e_T dt) \quad (5.23)$$

$$F_M = K_P (e_P + \frac{1}{t_P} \int_0^t e_P dt) \quad (5.24)$$

Onde:

t_T e t_P – constante de integração;
 e_T e e_P – erro entre *set-point* e processo;
 K_T e K_P – constante proporcional.

Nas ilustrações do Apêndice C, pode-se observar que os ajustes obtidos para a vazão do monômero, pressão do reator, temperatura do termopar (reator) e temperatura do banho foram satisfatórios, ainda que problemas no ajuste do equilíbrio líquido-vapor (parte dinâmica) e no perfil térmico sejam encontrados. O equilíbrio líquido-vapor real apresentou uma dinâmica lenta inerente a transferência de massa gás-líquido. O modelo não incluía esta transferência sendo sua dinâmica considerada instantânea e dada pelo cálculo do *flash* para uma composição total em equilíbrio hipotético. A Figura 5.11, extraída do Apêndice C, ilustra a inércia de transferência G-L dos dados experimentais e o cálculo *do flash* implementado no modelo. Nesta figura pode-se observar que a vazão de monômero permanece por um tempo maior na saturação devido a rápida partição entre as fases líquida e gasosa, com quantidade suficiente de monômero no hexano para produzir reação e necessitando maior quantidade deste na fase gasosa para atingir a pressão desejada. No caso experimental, um atraso no equilíbrio faz com que a reação inicie mais tarde e a pressão desejada seja atingida antes. Para tentar sanar esta deficiência foram inseridas as equações de transferência de massa para o monômero considerando para a força motriz a diferença entre a concentração dada no equilíbrio termodinâmico hipotético e a concentração do componente no instante em questão (Equações 5.25 e 5.26).

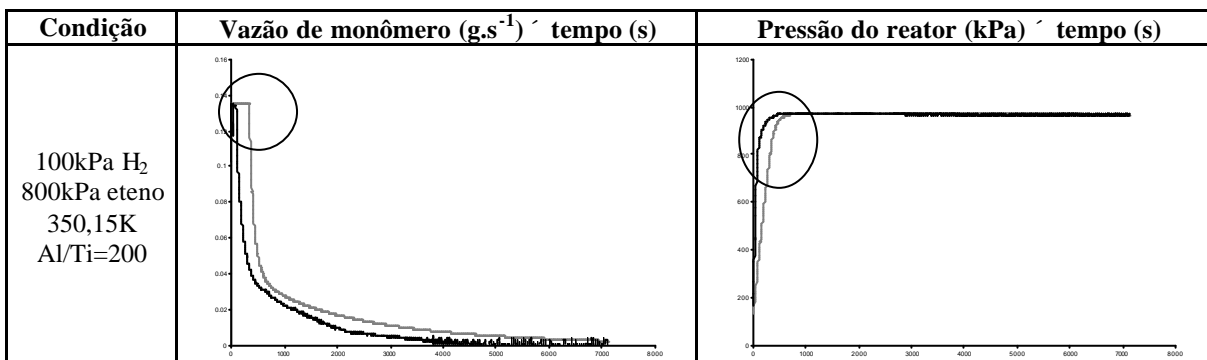


Figura 5.11: Atraso no ELV devido a transferência de massa G-L. Dados preditos (linha clara) e experimentais (linha escura).

$$\frac{dM^L}{dt} = k_{la}V_L(C^* - C_L) - \frac{R_p}{M_M} \quad (5.25)$$

$$\frac{dM^G}{dt} = -k_{la}V_L(C^* - C_L) + \frac{F_M}{M_M} \quad (5.26)$$

Onde:

\overline{M}_M – massa molar do eteno (28 g.mol⁻¹);

C^* - concentração de monômero no equilíbrio termodinâmico hipotético (mol.m⁻³);

C_L - concentração de monômero na fase líquida (mol.m^{-3});

F_M - taxa de alimentação de monômero (g.s^{-1});

k_{la} - coeficiente de transferência de massa G-L (s^{-1});

M^G - monômero na fase gás (mol);

M^L - monômero na fase líquida (mol);

R_p - taxa de consumo de monômero (g.s^{-1}).

Assim o modelo foi avaliado através da validação mostrada nas Figuras 5.12 e 5.13 com os gráficos da simulação do modelo nas condições dos experimentos do 2º tipo.

Baseado nos resultados destas comparações, pode-se observar algumas características da predição quanto a dinâmica do processo:

- 1) A vazão de monômero predita é mais sensível aos aumentos de temperatura percebido nas Figuras 5.12a e b. Isto pode ser atribuído a três causas que agem juntas ou separadamente: 1) valor fixado para a energia de ativação de propagação incorreto, isto é, muito pequeno; 2) o atraso inserido para o equilíbrio líquido-vapor ainda é insuficiente, fazendo com que leves mudanças de temperatura produzam mudanças significativas na pressão do reator e a vazão do monômero seja acionada para o seu ajuste e 3) a existência de uma resistência a troca térmica no interior da partícula criando uma inércia (atraso) no fluxo de calor interno, não inserido no modelo o que causa uma maior sensibilidade a temperatura em todos os sítios;
- 2) O modelo de equilíbrio líquido-vapor formado pela termodinâmica e transferência de massa gás-líquido apresentou-se razoável. Há ainda uma deficiência quando são realizadas mudanças de pressão (Figuras 5.13a e b);
- 3) Na Figura 5.13c a predição da temperatura do reator e banho é insatisfatória provavelmente devido à baixa atividade do catalisador, encontrada neste experimento, gerando pouco calor pela reação e permitindo a evidência dos calores de diluição de gases que podem estar mal modelados. As variações de temperatura encontradas também estão dentro da variância experimental dos medidores de temperatura (Figura 5.7) o que faz com que as diferenças entre predição e experimento isentem o modelo de erros significativos.

O modelo apresentou resultados satisfatórios na predição dos estados estacionários do sistema mostrando coerência fenomenológica para a representação destas variáveis.

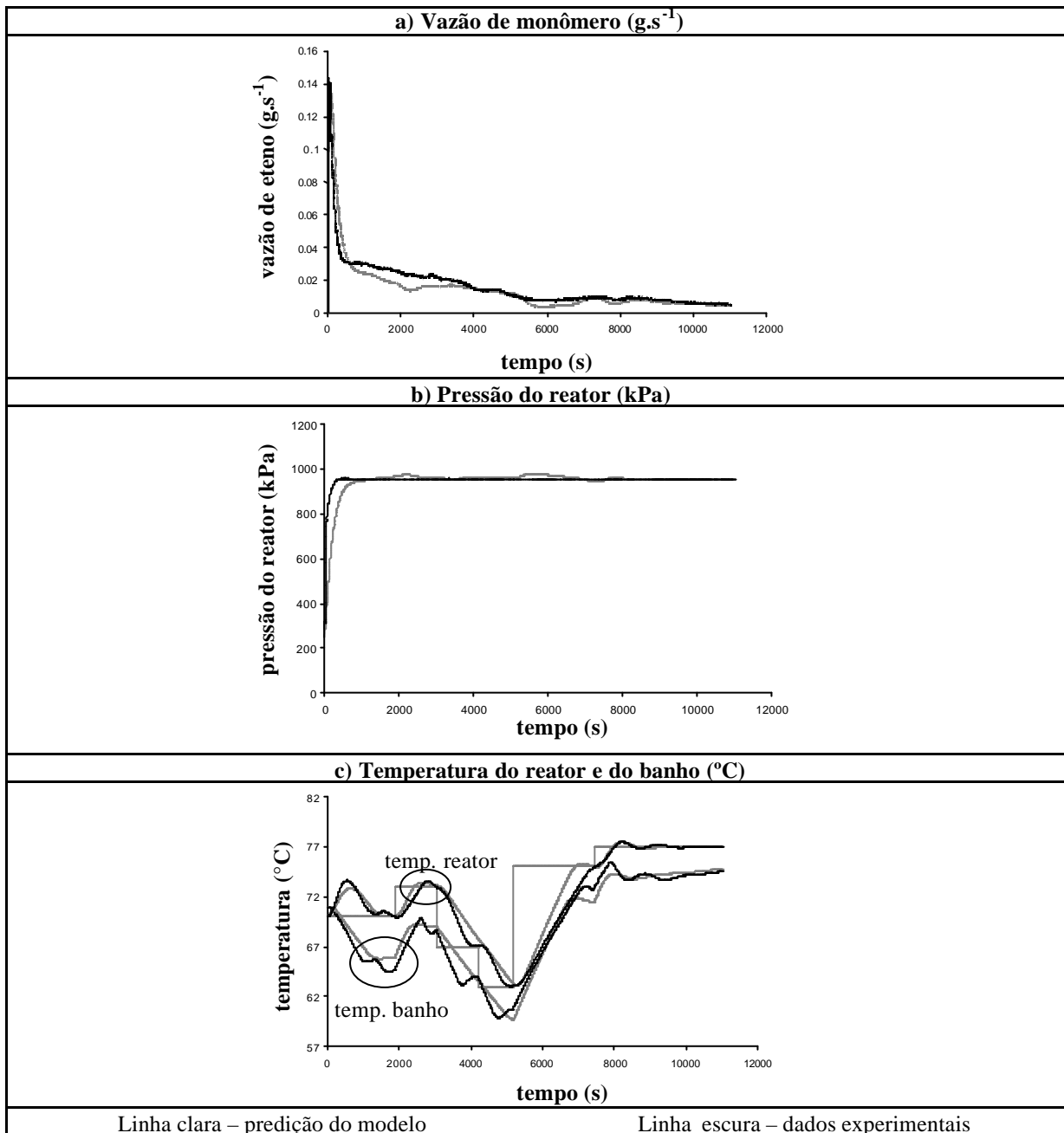


Figura 5.12: Validação com experimento de variação de temperatura do reator.

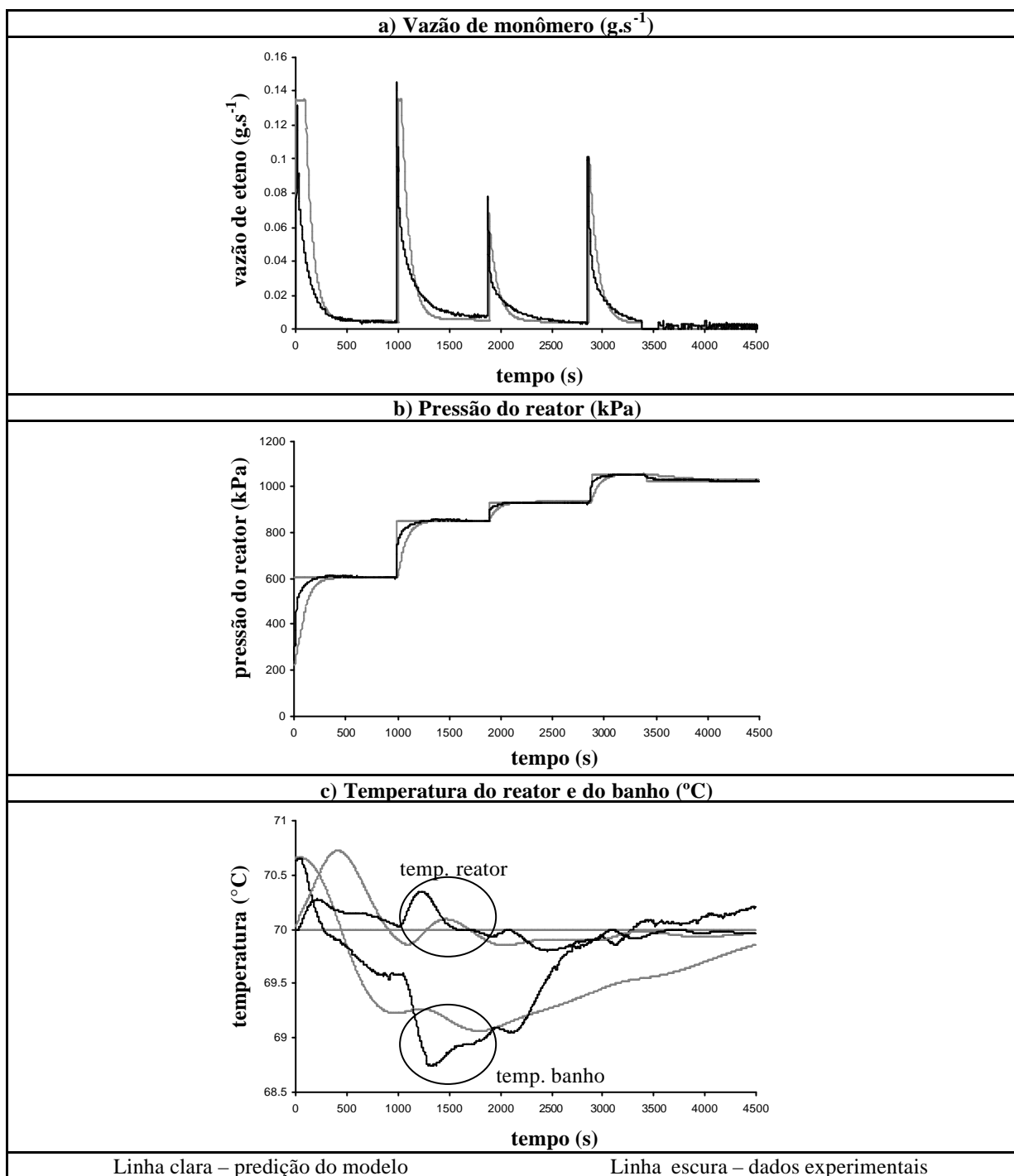


Figura 5.13: Validação com experimento de variação de pressão do reator.

5.6 Simulação do modelo

Foram realizadas simulações para avaliar o desempenho do modelo quanto à predição das massas molares e polidispersão sob a influência do H_2 , apesar das constantes desta reação não terem sido estimadas. Foram feitas, também, simulações para avaliar a influência das variáveis temperatura, pressão parcial de monômero e relação Al/Ti sobre a taxa de reação, com o intuito de se comparar com os efeitos previamente calculados e avaliar a qualidade do modelo.

Influência do H_2 :

Pode-se observar que com maior quantidade de H_2 os valores das massas molares (M_n e M_w) sofrem uma redução acentuada. Esta redução é proporcional em ambas as médias molares o que faz com que a polidispersão (PD) não seja afetada. A pressão parcial de H_2 não influencia na vazão de alimentação do monômero, conforme evidenciado na análise de sensibilidade (Figura 5.14).

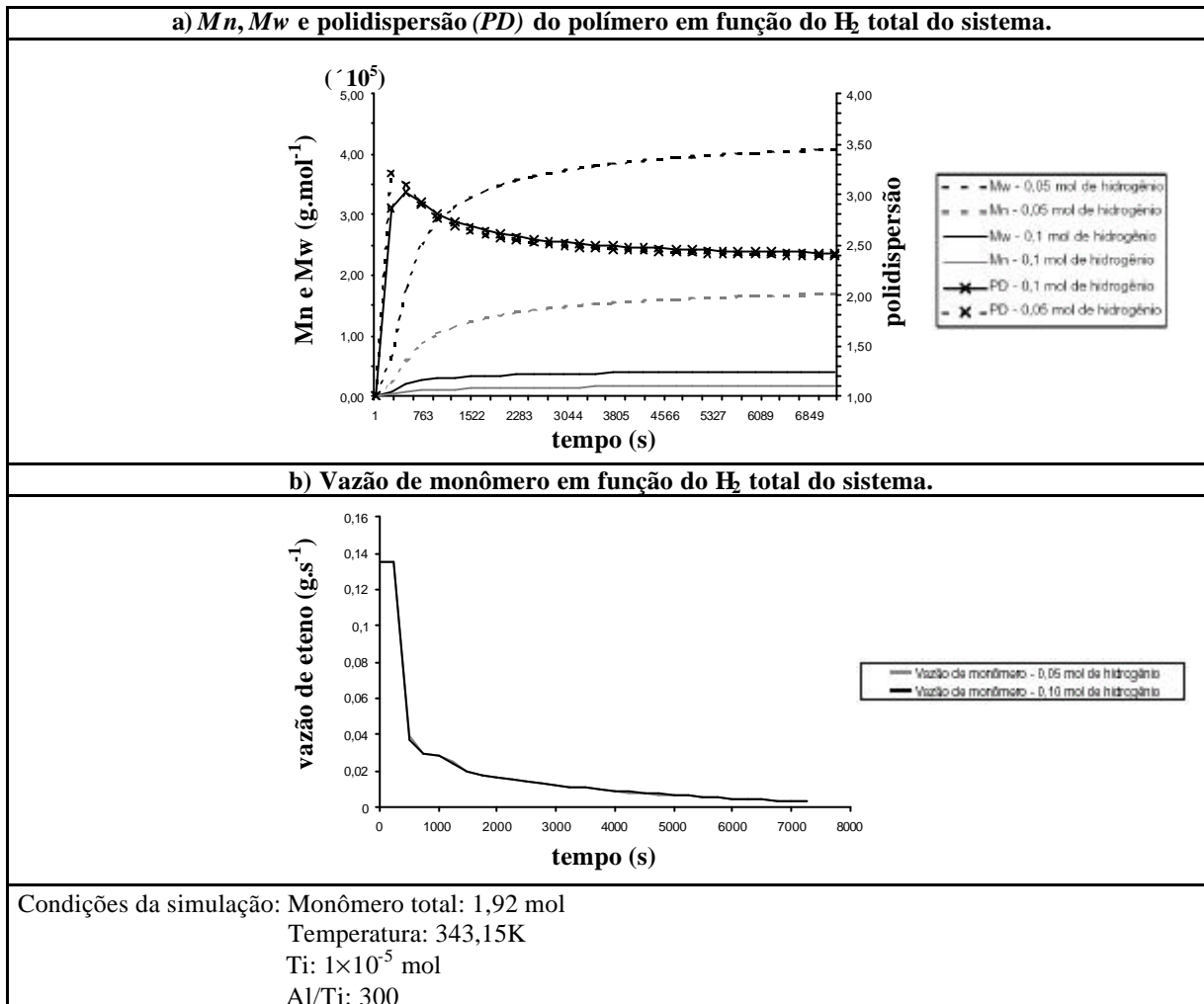


Figura 5.14: Principais influências do H_2 sobre a polimerização.

Influência da temperatura:

A temperatura afeta a taxa de polimerização através das constantes de reação e pelo equilíbrio líquido-vapor. Estes dois fatores afetam o sistema de maneira contrária, isto é, seus efeitos tendem a anular-se, o que é evidenciado nas Figuras 5.15 e 5.16. Pode-se observar na Figura 5.15 que nos instantes finais a taxa de polimerização à 350,15K fica abaixo da de 343,15K, evidenciando que o modelo consegue captar este efeito que foi encontrado e analisado previamente.

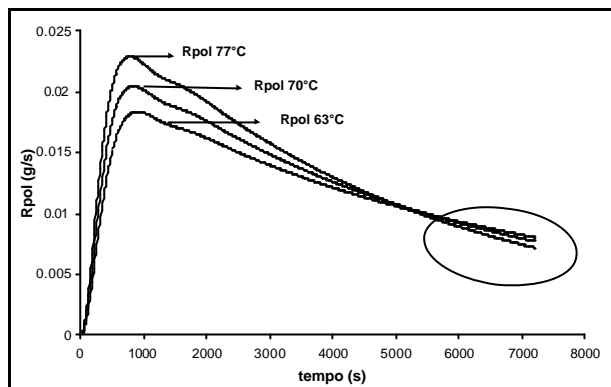


Figura 5.15: Influência da temperatura sobre R_{pol} .

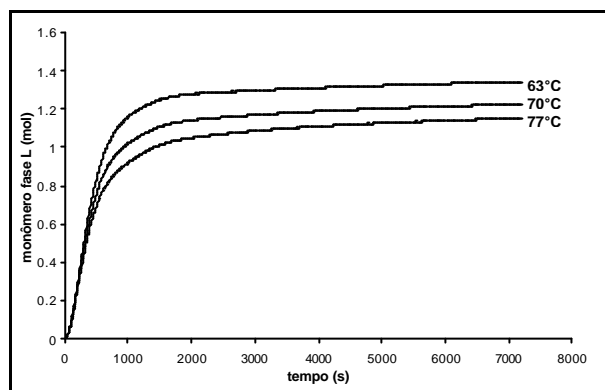


Figura 5.16: Influência da temperatura sobre monômero na fase líquida.

Influência da pressão parcial de monômero:

A pressão parcial do monômero tem uma influência na taxa de polimerização através do equilíbrio líquido-vapor e da desativação dos sítios. Pode-se observar que nos instantes finais a sua influência sobre no aumento da taxa de polimerização é reduzida, o que deve ser atribuído a desativação dos sítios dada pela reação de terminação por monômero (transferência do β -H para o monômero).

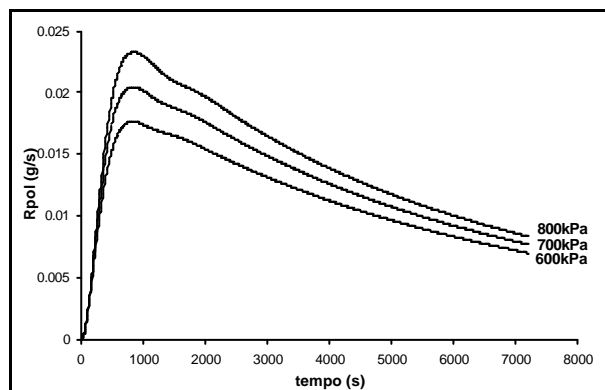


Figura 5.17: Influência da pressão parcial de monômero.

Influência da relação Al/Ti:

A relação Al/Ti afeta o sistema no modelo principalmente através do seu papel de proteção dos sítios ativos à desativação espontânea (transferência do β -H para o Ti). A Figura 5.18 mostra o perfil da taxa para as relações 200, 300 e 400 utilizadas nos experimentos. Nota-se que a sua influência é não-linear e no sentido de elevar a taxa, através da redução da constante de reação de terminação espontânea. A Tabela 5.22 mostra um exemplo da influência do cocatalisador sobre a constante de reação para as relações utilizadas nas simulações da Figura 5.18.

Tabela 5.22: Influência da relação Al/Ti sobre k_{tEsp} .

Al/Ti	k_{tEsp}
200	$2,06 \times 10^{-4}$
300	$9,54 \times 10^{-5}$
400	$4,67 \times 10^{-5}$

T=343,15K

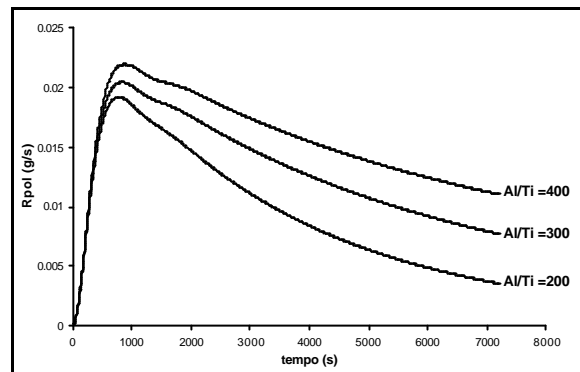


Figura 5.18: Influência da relação Al/Ti.

Influência da massa de polímero no coeficiente convectivo de troca térmica:

A Figura 5.19 ilustra a influência da massa de polímero em crescimento sobre o coeficiente convectivo de troca térmica no interior do reator (h_r). Nota-se que na medida em que a massa de polímero cresce há uma redução do h_r . Esta redução foi implementada especificamente devido a imperfeição da mistura reacional o que ocasiona sedimentação das partículas do polímero, aumentando a resistência de troca térmica. Assim, com a devida substituição do sistema de agitação atual por um mais eficiente, o termo inserido na correlação de h_r poderá ser retirado.

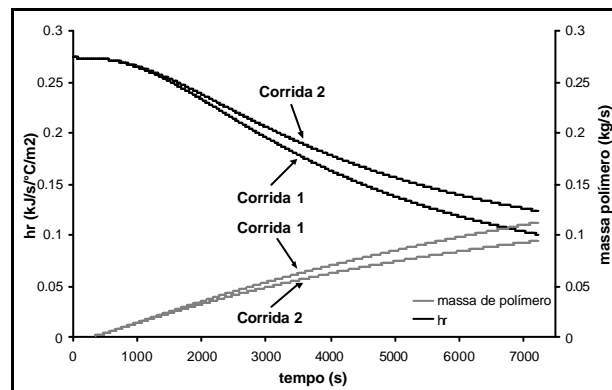


Figura 5.19: Influência da massa de polímero sobre o h_r .

Capítulo 6

Conclusões

A modelagem do reator experimental utilizado neste trabalho para a polimerização *slurry* do eteno mostrou-se satisfatória em todos os aspectos do modelo (troca térmica, cinética, termodinâmica e transferência de massa), mostrando que este pode ser utilizado para avaliar o mecanismo reacional envolvido de forma a aproximar-se das reais características do processo. Porém algumas condições de idealidade assumidas previamente na modelagem mostraram-se inadequadas ao sistema sendo modificadas durante o decorrer do trabalho. A metodologia de estudo evoluiu durante os trabalhos devido as dificuldades encontradas e que foram tratadas de maneira a produzir resultados com coerência física, além de melhorar o entendimento sobre o processo fornecendo sempre um número maior de informações para futuros trabalhos.

A modelagem térmica do reator mostrou-se bastante útil visto os efeitos da temperatura sobre a taxa de reação e sobre a fluidodinâmica envolvida no processo. O sistema de agitação do reator, tanto a forma do impelidor como a velocidade de agitação devem ser melhor estudadas buscando garantir uma melhor dispersão do calor no meio reacional e sua retirada pela camisa. Este problema parece ter afetado a estimativa do calor de reação que apresentou-se discrepante em relação a valores encontrados na literatura. A importância da agitação pode ser ainda estendida para a problemática de transferência de massa líquido-sólido, contudo isto não parece ter afetado o sistema neste estudo visto o bom ajuste dos dados de vazão de monômero alcançados.

O modelo cinético mostrou-se adequado ao ajuste dos dados após as modificações sugeridas pela análise prévia do modelo via sensibilidade comparado com os efeitos de experimentos fatoriais. Esta metodologia mostrou-se eficiente na avaliação do modelo quanto as suas características de predição, ajudando na identificação de possíveis falhas e evidenciando as vantagens de uma metodologia experimental adequada. As reações de terminação e transferência de cadeia mostraram-se ser responsáveis pela desativação de sítios ativos, porém as desativações devidas a impurezas (água e oxigênio principalmente) devem ser levadas em consideração na extrapolação do modelo para o processo industrial ou quando

utilizados reagentes de menor grau de pureza. A desativação do catalisador durante sua manipulação no preparo da corrida experimental mostrou-se significativa sobre o número de sítios ativos e este fato deve ser levado em consideração nas etapas de estimação dos parâmetros e análises prévias. O estudo preliminar realizado sobre o catalisador buscando modelar a reação de ativação deve ser retomado visto a importância da identificação dos tipos de sítios ativos presentes. Contudo, a proposta utilizada neste trabalho para a ativação e partição dos sítios mostrou-se suficiente aos ajuste dos dados, sendo futuramente melhor avaliada com o uso dos resultados das análises de massa molar e polidispersão dos polímeros gerados nos experimentos.

Uma etapa determinante para o bom desenvolver do processo de estimação dos parâmetros é a escolha dos dados de saída a utilizar para a estimação de determinado parâmetro. Um bom conhecimento do processo, que no caso deste trabalho foi garantido pela utilização de adequada metodologia experimental, é de importância ímpar nestas escolhas.

O modelo termodinâmico e de transferência de massa apresentaram-se adequados para os objetivos do trabalho. A utilização de funções de aproximação das constantes de equilíbrio, ajudou para uma implementação simplificada do modelo termodinâmico, permitindo uma atenção maior para o real objetivo do trabalho. O software gPROMS mostrou-se adequado a estimação de parâmetros, principalmente por apresentar um bom pacote estatístico para a análise dos resultados da estimação.

Como sugestões para trabalhos futuros, buscando reduzir ou eliminar dificuldades encontradas neste trabalho, pode-se citar: 1) a retomada dos estudos de quantificação de tipos de sítios ativos, conforme já evidenciado anteriormente; 2) mudanças no método experimental (metodologia de polimerização e/ou tratamento dos reagentes) com o objetivo de reduzir a variância experimental.; 3) mudança no desenho do agitador buscando evitar o depósito de polímero devido a deficiência no processo de mistura e 4) realizar um planejamento experimental com mais de 2 níveis para melhorar a avaliação dos efeitos das variáveis sobre a atividade do catalisador e sobre a taxa de reação.

De forma geral, concluí-se que apesar das restrições impostas pela falta de dados, foi possível estimar constantes importantes do modelo cinético e ampliar o conhecimento sobre demais peculiaridades do sistema experimental disponível para este estudo.

Referências Bibliográficas

- ALBIZZATI, E E GALIMBERT, M. Catalysts for Oleofins Polymerization. *Catalysis Today*, **41**, 159-168, 1998.
- ATIQULLAH, M.; HAMMAWA, H. E HAMID, H. Modeling the Solubility of Ethylene and Propylene in a Typical Polymerization Diluent: Some Selected Situations. *Eur. Polym. J.*, **34**, 1511-1520, 1998.
- BAULIN, A. A.; BUDANOVA, M. A.; IVANCHEV, S. S.; SOKOLOV, V. N. E YEROFEYEV, B. V. Kinetic Characteristics of the Propagation Reaction in Polymerization of Ethylene Using Highly Effective Ziegler Type Catalytic Systems Containing Magnesium. *Polymer Science USSR*, **22**, 1814-1823, 1980a.
- BAULIN, A. A.; RODIONOV, A. G.; IVANCHEV, S. S. E DOMAREVA, N. M. The Number of Propagation Species and Some Rate Constants of Elementary Acts for the Polymerization of Ethylene And α -Olefins using Supported Ziegler catalysts. *European polymer Journal*, **16**, 937-940, 1980b.
- BISENBERGER, J. E SEBASTIAN, D. Principles of Polimerization Engineering. *Malabar, Florida: Krieger*, 1993.
- BOCHIN, F. S.; POMOGAILO, A. D. E DYACHKOVSKII, F. S. Polymer-Supported Titanium-Magnesium Catalysts for Ethylene Polymerization *Reactive Polymers*, **9**, 99-107, 1988.
- BOERO, M.; PARRINELLO, M. E TERAURA, K. First Principles Molecular Dynamics Study of Ziegler-Natta Heterogeneous Catalysis. *J. Am. Soc.*, **120**, 2746-2752, 1998.
- BOERO, M.; PARRINELLO, M. E TERAURA, K. Ziegler-Natta Heterogeneous Catalysis by First Principles Computer Experiments. *Surface Science*, **438**, 1-8, 1999.
- BOERO, M.; PARRINELLO, M.; WEISS, H. E HUFFER, S. A First Principles Exploration of a Variety of Active Surfaces and Catalytic Sites in Ziegler-Natta Heterogeneous

Catalysis. *J. Phys. Chem. A*, **105**, 5096-5105, 2001.

BUKATOV, G. D. CHUMAEVSKII, N. B. ZAKHAROV, V. A., KUZNETSOVA, G. I. E YERMAKOV, Y. I. Study of the Mechanism of Propagation and Transfer Reactions in the Polymerization of Olefins by Ziegler-Natta Catalysts, 3. Determination of the Rate Constants of Chain Transfer with an Organo-Aluminium Cocatalyst. *Makromol. Chemie*, **178**, 953-965, 1977.

CAVALLO, L.; GUERRA, G.; CORRADINI, P. Mechanism of Propagation and Termination Reactions in Classical Heterogeneous Ziegler-Natta Catalytic Systems: A Nonlocal Density Funcional Study. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 2428-2436, 1998.

CERRUTI, L. Historical and Philosophical Remarks on Ziegler-Natta Catalysts – A Discourse on Industrial Catalysis. *HYLE – International Journal for Philosophy of Chemistry*, **5**, 3-41, 1999.

CHUMAEVSKII, N. B., ZAKHAROV, V. A., BUKATOV, G. D., KUZNETSOVA, G. I. E YURII, I. Y. Study of the Mechanism of Propagation and Transfer Reactions in the Polymerization of Olefins by Ziegler-Natta Catalysts, 1. Determination of the Number of Propagation Centers and the Rate Constant. *Die Makromolekulare Chemie*, **177**, 747-761, 1976.

COUTINHO, MELLO E SANTA MARIA. Setor Petroquímico. *BNDES Estudos setoriais*, 2003.

DADEBO S. A.; BELL, M. L.; MCLELLAN, P. J. E MCAULEY, K. B. Temperature Control of Industrial Gas Phase Polyethylene Reactors. *J. Proc. Cont.*, **7**, 83-95, 1997.

GALDÁMEZ, E. V. C. Aplicação das Técnicas de Planejamento e Análise de Experimentos na Melhoria da Qualidade de um Processo de Fabricação de Produtos Plásticos. *Dissertação de Mestrado – UFScar*, 2002.

HATZANTONIS, H.; YIANNOULAKIS, H.; YAGOPOULOS, A. E KIPARISSIDIS, C. Recent Developments in Modeling Gas-Phase Catalyzed Olefin Polymerization Fluidized-Bed Reactors: The Effect of Bubble Size Variation on Reactor's Performance. *Chemical Engineering Science*, **55**, 3237-3259, 2000.

HIMMELBLAU, D. M. E BISCHOFF, K. B. Process Analysis and Simulation – Deterministic Systems. *New York: John Wiley*, 1968.

HIMMELBLAU, D. M. Process Analysis by Statistical Methods. *2nd Edition, Englewood Cliffs, N.J. : Prentice-Hall*, 1967.

INCROPERA, F.; DEWITT, D. P. Fundamentos de Transferência de Calor e Massa. *3^o Edição, Rio de Janeiro : Livros Tecnicos e Científicos*, 1992.

-
- JENSEN, V. R.; BORVE, K. J. E YSTENES, M. Ziegler-Natta Ethylene Insertion Reaction for a Five-Coordinate Titanium Chloride Complex Bridged to an Aluminum Hydride Cocatalyst. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 4109-4117, 1995.
- KERN, D. Q. Processos de Transmissão de Calor. *Rio de Janeiro: Guanabara Dois*, 1987.
- KHARE, N. P.; SEAVEY, K. C.; LIU, Y. A.; RAMANATHAN, S.; LINGARD, S. E CHEN, CHAU-CHYUN. Steady-State and Dynamic Modeling of Commercial Slurry High-Density Polyethylene (HDPE) Processes. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**, 5601-5618, 2002.
- KIPARISSIDIS, C. Polymerization Reactor Modeling: A Review of Recent Developments and Future Directions. *Chemical Engineering Science*, **51**, 1637-1659, 1996.
- KREITSER, T. V., BAULIN, A. A. E IVANCHEV, S. S. A Mathematical Model for Kinetics of Ethylene Polymerization on Supported Ziegler Catalysts. *Polymer Science USSR*, **26**, 621-627, 1984.
- KREITSER, T. V., TUMINA, S. D. E L'VOVSKII, E. Effect of the Parameters of the Mathematical Model of Polymerization Kinetics on estimation of the Molecular weight of polyethylene. *Polymer Science USSR*, **22**, 2989-2998, 1979.
- LEITES, I. L. Some Trends and a Prediction of the Solubility of Gases in Liquids and the Heat of Dissolution. *Separation and Purification Technology*, **12**, 201-213, 1997.
- LI, J., TEKIE, Z., MIZAN, T. I., MORSI, B. I., MAIER, E. E. E SINGH, C. P. P. Gas-Liquid Mass Transfer in a Slurry Reactor Operating Under Olefinic Polymerization Process Conditions. *Chemical Engineering Science*, **51**, 549-559, 1996.
- MCAULEY, K. B.; MACGREGOR, J. F. E HAMIELEC, A. E. A Kinetic Model for Industrial Gas-Phase Ethylene Polymerization. *AIChE J.*, **36**, 837-850, 1990.
- MCAULEY, K.B., Modelling, Estimation and Control of Product Properties in a Gas Phase Polyethylene Reactor. *Ph.D. Thesis, McMaster University, Ontario Canadá*, 1991.
- MONTENEGRO, R. S. P. BNDES 50 Anos – Histórias Setoriais: O Setor Petroquímico. *Estudo setorial BNDES*, 2002.
- MONTGOMERY, D. C. Design and Analysis of Experiments. *5th Edition, New York: John Wiley*, 2001.
- MOORE, E. P. Polypropylene Handbook. *Hanser Publisher*, 1996.
- MORI, H.; ENDO, M.; TERANO, M. Deviation of Hydrogen Response During Propylene Polymerization With Various Ziegler-Natta Catalysts. *J. of Molecular Catalysis A: Chemical.*, **145**, 211-220, 1999.

- MORRISON, R. E BOYD, R. Química Orgânica. 13^o Edição, Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1996.
- MUÑOZ-ESCALONA, A. E PARADA, A. Factors affecting the Nascent structure and Morphology of Polyethylene obtained by Heterogeneous Ziegler-Natta Catalysts: 1. Polymerization Kinetics. *Polymer*, **20**, 474-481, 1979.
- NAGEL, E. J.; KIRILLOV, V. A. E RAY, W. H. Prediction of Molecular Weight Distributions for High-Density Polyolefins. *Ind. Eng. Chem. Res. Div.*, **19**, 372-379, 1980.
- NITTA, T.; LIU, B.; NAKATANI, H.; TERANO, M. Formation, deactivation and transformation of stereospecific active sites on $TiCl_4$ /dibutylphthalate/ $Mg(OEt)_2$ catalyst induced by short time reaction with Al-alkyl cocatalyst. *J. of Molecular catalysis A: Chemical*, **180**, 25-34, 2002.
- NOWLIN, T. E. Low Pressure Manufactory of Polyethylene. *Prog. Polym. Sci*, **11**, 29-55, 1985.
- PERRY, R. H.; GREEN, D. W. Chemical Engineer's Handbook. McGraw Hill Handbooks. 7^o Edição, 1997.
- PETITJEAN, L.; PATTOU, D. E RUIZ-LÓPEZ, M. F. Theoretical Study of Hydrogenolysis Termination Processes in Ethylene Polymerization. *Tetrahedron*, **57**, 2769-2774, 2001.
- PIACOCK, A. J. Handbook of Polyethylene. Basel, Nova York: Ed. Marcel Dekker, Inc, 2000.
- PRAUSNITZ, J. M. Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria. Englewood Cliffs, N.J. : Prentice-Hall, 1969.
- REGINATO, ALEX SANDRO. Modelagem e Simulação dos Reatores de Polimerização em Fase Líquida do Processo Spheripol. *Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul*, 2001.
- REID, R. C.; PRAUSNITZ, J. M.; POLING, B. E. The Properties of Gases and Liquids. 4th Edition, New York : Ed. McGraw-Hill, Inc., 1987.
- SAKAI, S. Ab Initio Studies on the Ziegler-Natta Polymerization Reaction Mechanism. The Role of Cocatalysis. *J. Phys. Chem*, **98**, 12053-12058, 1994.
- SANDLER, S. I. Chemical and Engineering Thermodynamics. 3rd Edition, New York: John Wiley, 1999.
- SECCHI, A. R. Modelagem e Simulação de Processos. *Notas de Aula*, 1995.
- SEPPÄLÄ, J. V. E AUER, M. Factors Affecting Kinetics in Slurry Type Coordination

Polymerization. *Prog. Polym. Sci.*, **15**, 147-176, 1990.

SUPPES, G. Selecting Thermodynamic Models for Process Simulation of Dynamic VLE and LLE Systems. *Class Notes, Department of Chemical Engineering, The University of Missouri-Columbia*, 2003.

WELLS, G. J.; RAY, W. H. E KOSEK, J. Effects of Catalyst Activity Profiles on Polyethylene Reactor Dynamics. *AIChE Journal*, **47**, 2768-2780, 2001.

ZACCA, J. J. Distributed Parameter Modelling of the Polymerization of Olefins in Chemical Reactors. *Tese de Doutorado, Universidade de Wisconsin, Madison, EUA*, 1995.

ZACCA, J. J. E RAY, W. H. Modelling of the Liquid Phase Polymerizations of Olefins in Loop Reactors. *Chem. Eng. Science*, **48**, 3743-3765, 1993.

ZAKHAROV, V. A., CHUMAEVSKII, N. B., BUKATOV, G. D. E YERMAKOV, Y. I. Study of the Mechanism of Propagation and Transfer Reactions in the Polymerization of Olefins by Ziegler-Natta Catalysts, 2. The Influence of Polymerization Temperature on the Kinetic Characteristics of Propagation. *Die Makromolekulare Chemie*, **177**, 763-775, 1976.

ZLOTNIKOV, L. M., KREITSER, T. V., PONOMAREVA, Y. L., KAZAKOV, V. P. E BUDTOV, V. P. Experimental and Calculated Kinetic Parameters of the Polymerization of Ethylene using a Titanium Magnesium Catalyst and the Molecular Mass Distribution of the Polyethylene. *Polymer Science USSR*, **33**, 93-98, 1991.

ZLOTNIKOV, L. M., PONOMAREVA, KHAIKIN, S. Y., KOROTKOV, S. I., GRIGOR'EV, V. A., BUDTOV, V. P. E IVANCHEV, S. S. Determination of the Concentration of Active Centres and the Propagation Reaction Rate Constants of the Macrochain on Polymerization of Ethylene on highly Active Catalysts. *Polymer Science USSR*, **30**, 16-22, 1988.

Apêndice A

Aplicação da Técnica dos Momentos da Distribuição a Modelagem Cinética

Este arquivo descreve o tratamento matemático das equações químicas envolvendo as reações de polimerização utilizando o método dos momentos conforme *Zacca (1995)*. Todas as concentrações envolvendo reações referem-se a fase líquida.

A.1 Equações químicas para as reações.

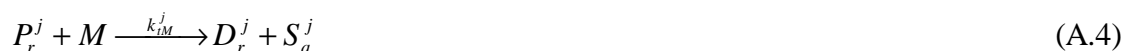
A.1.1 Reação de iniciação.



A.1.2 Reação de propagação.



A.1.3 Reação de transferência e terminação.



A.1.4 Reação de desativação do catalisador e eliminação de impurezas.



A.2 Equações matemáticas para as reações.

As taxas de reação são de 1º ordem para cada componente em reação.

A.2.5 Para o sítio ativo.

$$\frac{d(S_a^j)}{dt} = (k_{iH}^j H_2 + k_{iM}^j M) \frac{\sum_{r=1}^{\infty} P_r^j}{V_L} - k_i^j S_a^j \frac{M}{V_L} \quad (A.8)$$

A.2.6 Para o monômero.

É considerado o monômero da fase líquida.

$$\frac{d(M)}{dt} = -\frac{M}{V_L} (k_i^1 S_a^1 + k_i^2 S_a^2 + (k_p^1 + k_{iM}^1) \sum_{r=1}^{\infty} P_r^1 + (k_p^2 + k_{iM}^2) \sum_{r=1}^{\infty} P_r^2) \bar{M}_M \quad (A.9)$$

A.2.7 Para o polímero vivo.

Para o polímero de tamanho 1, apenas 1 unidade monomérica, tem-se a equação A.11. A equação A.12 é para as cadeias de tamanho superior sendo, então, $r=2$.

$$\frac{d(P_1^j)}{dt} = k_i^j \frac{M}{V_L} S_a^j - P_1^j (k_p^j \frac{M}{V_L} + k_{iH}^j \frac{H_2}{V_L} + k_{iM}^j \frac{M}{V_L} + k_{iEsp}^j) \quad (A.10)$$

$$\frac{d(P_r^j)}{dt} = k_p^j \frac{M}{V_L} P_{r-1}^j - P_r^j (k_p^j \frac{M}{V_L} + k_{iH}^j \frac{H_2}{V_L} + k_{iM}^j \frac{M}{V_L} + k_{iEsp}^j) \quad (A.11)$$

A.2.8 Para o polímero vivo e morto de tamanho r .

$$\frac{d(P_r^j)}{dt} = d_r k_i^j \frac{M}{V_L} S_a^j + (1 - d_r) k_p^j \frac{M}{V_L} P_{r-1}^j - P_r^j (k_p^j \frac{M}{V_L} + k_{iH}^j \frac{H_2}{V_L} + k_{iM}^j \frac{M}{V_L} + k_{iEsp}^j) \quad (A.12)$$

$$\frac{d(D_r^j)}{dt} = P_r^j (k_{iH}^j \frac{H_2}{V_L} + k_{iM}^j \frac{M}{V_L} + k_{iEsp}^j) \quad (A.13)$$

Onde d_r tem valor 1 para $r=1$ e é nulo para $r \neq 1$. Este coeficiente é utilizado para simplificar as equações A.11 e A.12 em apenas uma, a equação A.12, devido a diferença na forma da equação para a formação de P_1 (que é a reação de iniciação) e $P_{2,3,4,\dots}$ que são reações de propagação.

A.2.9 Para o hidrogênio.

Neste caso é considera-se apenas o H_2 envolvido na reação, isto é, a sua concentração na fase líquida.

$$\frac{d(H_2)}{dt} = -\frac{H_2}{V_L} (k_{tH}^1 \sum_{r=1}^{\infty} P_r^1 + k_{tH}^2 \sum_{r=1}^{\infty} P_r^2) \quad (\text{A.14})$$

Aplicando a definição de momento e tratamentos algébricos, as equações podem ser resolvidas em funções dos momentos do polímeros.

A.3 Definição e aplicação do momento da distribuição para a solução do sistema de equações diferenciais.

A.3.1 Definições.

Para o polímero vivo:

$$m_k^{l,j} = \sum_{r=1}^{\infty} r^k P_r^j \quad (\text{A.15})$$

Para o polímero morto:

$$m_k^{d,j} = \sum_{r=1}^{\infty} r^k D_r^j \quad (\text{A.16})$$

Para obter as médias da distribuição, isto é, as massas molares médias do polímero, necessita-se fazer a razão entre dois momentos de ordem subsequente e, portanto, é necessário calcular os momentos de ordem superior (zero, 1, 2 e 3) para os polímeros vivo e morto.

Momento de ordem zero:

$$m_0^{l,j} = \sum_{r=1}^{\infty} r^0 P_r^j = \sum_{r=1}^{\infty} P_r^j \quad (\text{A.17})$$

Momento de ordem 1:

$$\mathbf{m}_1^{l,j} = \sum_{r=1}^{\infty} r^1 P_r^j \quad (\text{A.18})$$

Momento de ordem 2:

$$\mathbf{m}_2^{l,j} = \sum_{r=1}^{\infty} r^2 P_r^j \quad (\text{A.19})$$

Momento de ordem 3:

$$\mathbf{m}_3^{l,j} = \sum_{r=1}^{\infty} r^3 P_r^j \quad (\text{A.20})$$

Aplicando o operador diferencial, tem-se na forma genérica:

$$\frac{d(\mathbf{m}_k^{l,j})}{dt} = \sum_{r=1}^{\infty} r^k \frac{dP_r^j}{dt} \quad (\text{A.21})$$

Na última equação substitui-se a taxa do polímero vivo para o cálculo do momento de ordem desejada. Para o polímero morto substitui-se P_r por D_r .

A.3.2 Momento de ordem zero.

Para o polímero vivo:

$$\frac{d(\mathbf{m}_0^{l,j})}{dt} = \sum_{r=1}^{\infty} \frac{dP_r^j}{dt} = k_i^j \frac{M}{V_L} S_a^j \sum_{r=1}^{\infty} \mathbf{d}_r + k_p^j \frac{M}{V_L} \sum_{r=1}^{\infty} (1 - \mathbf{d}_r) P_{r-1}^j - (k_p^j \frac{M}{V_L} + k_{tH}^j \frac{H_2}{V_L} + k_{tM}^j \frac{M}{V_L} + k_{tEsp}^j) \sum_{r=1}^{\infty} P_r^j \quad (\text{A.22})$$

Para melhor entendimento do tratamento algébrico resolve-se separadamente os termos envolvendo somatórios. O 1º termo envolve somente o somatório do coeficiente \mathbf{d}_r , que tem valor 1 para $r=1$ e é nulo para $r \neq 1$, resultando na unidade conforme tratamento:

$$\sum_{r=1}^{\infty} \mathbf{d}_r = \mathbf{d}_1 + \mathbf{d}_2 + \mathbf{d}_3 + \dots = 1 + 0 + 0 + \dots = 1 \quad (\text{A.23})$$

O 2º somatório resulta no momento de 1º ordem como segue:

$$\sum_{r=1}^{\infty} (1 - \mathbf{d}_r) P_{r-1}^j = (1 - 1) P_{1-1}^j + (1 - 0) P_{2-1}^j + (1 - 0) P_{3-1}^j + \dots = P_1^j + P_2^j + \dots = \sum_{r=1}^{\infty} P_r^j = \mathbf{m}_0^{l,j} \quad (\text{A.24})$$

Desta forma pode-se rescrever a equação A18:

$$\begin{aligned}\frac{d(\mathbf{m}_0^{l,j})}{dt} &= k_i^j \frac{M}{V_L} S_a^j + k_p^j \frac{M}{V_L} \mathbf{m}_0^{l,j} - (k_p^j \frac{M}{V_L} + k_{tH}^j \frac{H_2}{V_L} + k_{tM}^j \frac{M}{V_L} + k_{tEsp}^j) \mathbf{m}_0^{l,j} = \\ &= k_i^j \frac{M}{V_L} S_a^j - (k_{tH}^j \frac{H_2}{V_L} + k_{tM}^j \frac{M}{V_L} + k_{tEsp}^j) \mathbf{m}_0^{l,j}\end{aligned}\quad (\text{A.25})$$

Para o polímero morto:

$$\frac{d(\mathbf{m}_0^{d,j})}{dt} = \sum_{r=1}^{\infty} \frac{dD_r^j}{dt} = (k_{tH}^j \frac{H_2}{V_L} + k_{tM}^j \frac{M}{V_L} + k_{tEsp}^j) \mathbf{m}_0^{l,j} \quad (\text{A.26})$$

A.3.3 Momento de ordem 1.

Para o polímero vivo:

$$\begin{aligned}\frac{d(\mathbf{m}_1^{l,j})}{dt} &= \sum_{r=1}^{\infty} r \frac{dP_r^j}{dt} = k_i^j \frac{M}{V_L} S_a^j \sum_{r=1}^{\infty} r d_r + k_p^j \frac{M}{V_L} \sum_{r=1}^{\infty} r(1-d_r) P_{r-1}^j - \\ &- (k_p^j \frac{M}{V_L} + k_{tH}^j \frac{H_2}{V_L} + k_{tM}^j \frac{M}{V_L} + k_{tEsp}^j) \sum_{r=1}^{\infty} r P_r^j\end{aligned}\quad (\text{A.27})$$

De maneira semelhante ao caso anterior trabalha-se com os termos separadamente.

$$\sum_{r=1}^{\infty} r d_r = 1 \cdot 1 + 2 \cdot 0 + 3 \cdot 0 + \dots = 1 \quad (\text{A.28})$$

$$\begin{aligned}\sum_{r=1}^{\infty} r(1-d_r) P_{r-1}^j &= 1 \cdot 0 \cdot P_{1-1}^j + 2 \cdot 1 \cdot P_{2-1}^j + 3 \cdot 1 \cdot P_{3-1}^j + \dots = \sum_{r=1}^{\infty} (r+1) P_r^j = \\ &= \sum_{r=1}^{\infty} r P_r^j + \sum_{r=1}^{\infty} P_r^j = \mathbf{m}_1^{l,j} + \mathbf{m}_0^{l,j}\end{aligned}\quad (\text{A.29})$$

Assim, tem-se para o momento de ordem 1:

$$\begin{aligned}\frac{d(\mathbf{m}_1^{l,j})}{dt} &= k_i^j \frac{M}{V_L} S_a^j + k_p^j \frac{M}{V_L} (\mathbf{m}_1^{l,j} + \mathbf{m}_0^{l,j}) - (k_p^j \frac{M}{V_L} + k_{tH}^j \frac{H_2}{V_L} + k_{tM}^j \frac{M}{V_L} + k_{tEsp}^j) \mathbf{m}_1^{l,j} = \\ &= k_i^j \frac{M}{V_L} S_a^j + k_p^j \frac{M}{V_L} \mathbf{m}_0^{l,j} - (k_{tH}^j \frac{H_2}{V_L} + k_{tM}^j \frac{M}{V_L} + k_{tEsp}^j) \mathbf{m}_1^{l,j}\end{aligned}\quad (\text{A.30})$$

Para o polímero morto:

$$\frac{d(\mathbf{m}_1^{d,j})}{dt} = \sum_{r=1}^{\infty} r \frac{dD_r^j}{dt} = (k_{tH}^j \frac{H_2}{V_L} + k_{tM}^j \frac{M}{V_L} + k_{tEsp}^j) \mathbf{m}_1^{l,j} \quad (\text{A.31})$$

A.3.4 Momento de ordem 2.

Para o polímero vivo:

$$\begin{aligned} \frac{d(\mathbf{m}_2^{l,j})}{dt} &= \sum_{r=1}^{\infty} r^2 \frac{dP_r^j}{dt} = k_i^j \frac{M}{V_L} S_a^j \sum_{r=1}^{\infty} r^2 \mathbf{d}_r + k_p^j \frac{M}{V_L} \sum_{r=1}^{\infty} r^2 (1 - \mathbf{d}_r) P_{r-1}^j - \\ &- (k_p^j \frac{M}{V_L} + k_{tH}^j \frac{H_2}{V_L} + k_{tM}^j \frac{M}{V_L} + k_{tEsp}^j) \sum_{r=1}^{\infty} r^2 P_r^j \end{aligned} \quad (\text{A.32})$$

Seguindo o mesmo procedimento:

$$\sum_{r=1}^{\infty} r^2 \mathbf{d}_r = 1^2 \cdot 1 + 2^2 \cdot 0 + 3^2 \cdot 0 + \dots = 1 \quad (\text{A.33})$$

$$\begin{aligned} \sum_{r=1}^{\infty} r^2 (1 - \mathbf{d}_r) P_{r-1}^j &= 1^2 (1 - 1) P_{1-1}^j + 2^2 (1 - 0) P_{2-1}^j + 3^2 (1 - 0) P_{3-1}^j + \dots = \\ &= 4P_1^j + 9P_2^j + \dots = \sum_{r=1}^{\infty} (r+1)^2 P_r^j = \sum_{r=1}^{\infty} r^2 P_r^j + 2 \sum_{r=1}^{\infty} r P_r^j + \sum_{r=1}^{\infty} P_r^j = \mathbf{m}_2^{l,j} + 2\mathbf{m}_1^{l,j} + \mathbf{m}_0^{l,j} \end{aligned} \quad (\text{A.34})$$

Tem-se para o momento de ordem 2:

$$\begin{aligned} \frac{d(\mathbf{m}_2^{l,j})}{dt} &= k_i^j \frac{M}{V_L} S_a^j + k_p^j \frac{M}{V_L} (\mathbf{m}_2^{l,j} + 2\mathbf{m}_1^{l,j} + \mathbf{m}_0^{l,j}) - (k_p^j \frac{M}{V_L} + k_{tH}^j \frac{H_2}{V_L} + k_{tM}^j \frac{M}{V_L} + k_{tEsp}^j) \mathbf{m}_2^{l,j} = \\ &= k_i^j \frac{M}{V_L} S_a^j + k_p^j \frac{M}{V_L} (2\mathbf{m}_1^{l,j} + \mathbf{m}_0^{l,j}) - (k_{tH}^j \frac{H_2}{V_L} + k_{tM}^j \frac{M}{V_L} + k_{tEsp}^j) \mathbf{m}_2^{l,j} \end{aligned} \quad (\text{A.35})$$

Para o polímero morto:

$$\frac{d(\mathbf{m}_2^{d,j})}{dt} = \sum_{r=1}^{\infty} r^2 \frac{dD_r^j}{dt} = (k_{tH}^j \frac{H_2}{V_L} + k_{tM}^j \frac{M}{V_L} + k_{tEsp}^j) \mathbf{m}_2^{l,j} \quad (\text{A.36})$$

A.3.5 Momento de ordem 3.

Para o polímero vivo:

$$\begin{aligned} \frac{d(\mathbf{m}_3^{l,j})}{dt} &= \sum_{r=1}^{\infty} r^3 \frac{dP_r^j}{dt} = k_i^j \frac{M}{V_L} S_a^j \sum_{r=1}^{\infty} r^3 \mathbf{d}_r + k_p^j \frac{M}{V_L} \sum_{r=1}^{\infty} r^3 (1 - \mathbf{d}_r) P_{r-1}^j - \\ &- (k_p^j \frac{M}{V_L} + k_{tH}^j \frac{H_2}{V_L} + k_{tM}^j \frac{M}{V_L} + k_{tEsp}^j) \sum_{r=1}^{\infty} r^3 P_r^j \end{aligned} \quad (\text{A.37})$$

$$\sum_{r=1}^{\infty} r^3 \mathbf{d}_r = 1^3 \cdot 1 + 2^3 \cdot 0 + 3^3 \cdot 0 + \dots = 1 \quad (\text{A.38})$$

$$\begin{aligned} \sum_{r=1}^{\infty} r^3 (1 - \mathbf{d}_r) P_{r-1}^j &= 1^3 (1-1) P_{1-1}^j + 2^3 (1-0) P_{2-1}^j + 3^3 (1-0) P_{3-1}^j + \dots = 8P_1^j + 27P_2^j + \dots = \\ &= \sum_{r=1}^{\infty} (r+1)^3 P_r^j = \sum_{r=1}^{\infty} r^3 P_r^j + 3 \sum_{r=1}^{\infty} r^2 P_r^j + 3 \sum_{r=1}^{\infty} r P_r^j + \sum_{r=1}^{\infty} P_r^j = \mathbf{m}_3^{l,j} + 3\mathbf{m}_2^{l,j} + 3\mathbf{m}_1^{l,j} + \mathbf{m}_0^{l,j} \end{aligned} \quad (\text{A.39})$$

Tem-se para o momento de ordem 3:

$$\begin{aligned} \frac{d(\mathbf{m}_3^{l,j})}{dt} &= k_i^j \frac{M}{V_L} S_a^j + k_p^j \frac{M}{V_L} (\mathbf{m}_3^{l,j} + 3\mathbf{m}_2^{l,j} + 3\mathbf{m}_1^{l,j} + \mathbf{m}_0^{l,j}) - (k_p^j \frac{M}{V_L} + k_{iH}^j \frac{H_2}{V_L} + k_{iM}^j \frac{M}{V_L} + k_{iEsp}^j) \mathbf{m}_3^{l,j} = \\ &= k_i^j \frac{M}{V_L} S_a^j + k_p^j \frac{M}{V_L} (3\mathbf{m}_2^{l,j} + 3\mathbf{m}_1^{l,j} + \mathbf{m}_0^{l,j}) - (k_{iH}^j H_2 + k_{iM}^j \frac{M}{V_L} + k_{iEsp}^j) \mathbf{m}_3^{l,j} \end{aligned} \quad (\text{A.40})$$

Para o polímero morto:

$$\frac{d(\mathbf{m}_3^{d,j})}{dt} = \sum_{r=1}^{\infty} r^3 \frac{dD_r^j}{dt} = (k_{iH}^j \frac{H_2}{V_L} + k_{iM}^j \frac{M}{V_L} + k_{iEsp}^j) \mathbf{m}_3^{l,j} \quad (\text{A.41})$$

A.3.6 Balanço de massa envolvendo demais compostos.

O mesmo procedimento é válido nas equações onde se encontra somatórios de polímeros vivos:

Para o sítios ativos:

$$\frac{d(S_a^j)}{dt} = (k_{iH}^j \frac{H_2}{V_L} + k_{iM}^j \frac{M}{V_L}) \mathbf{m}_0^{l,j} - k_i^j S_a^j \frac{M}{V_L} \quad (\text{A.42})$$

Para o monômero:

Considera-se o fluxo de alimentação de monômero para a reação e tem-se que o total deste no sistema é dependente somente do consumo da reação.

$$\frac{d(M^T)}{dt} = \frac{F_M}{M_M} - \frac{M}{V_L} (k_i^1 S_a^1 + k_i^2 S_a^2 + (k_p^1 + k_{iM}^1) \mathbf{m}_0^{l,1} + (k_p^2 + k_{iM}^2) \mathbf{m}_0^{l,2}) \quad (\text{A.43})$$

Para o hidrogênio:

Considera-se que o H_2 da fase líquida é responsável pela cinética. Como o H_2 não é alimentado continuamente e sim apenas no início, tem-se que o H_2 total do sistema é dependente somente do consumo da reação.

$$\frac{d(H_2^T)}{dt} = -H_2 (k_{iH}^1 \mathbf{m}_0^{l,1} + k_{iH}^2 \mathbf{m}_0^{l,2}) \quad (\text{A.44})$$

A.3.7 Médias das massas molares e distribuição das cadeias.

Com estas equações pode-se obter as médias numérica, mássica e z do polímero com a razão entre momentos de ordem subsequentes.

Massa molar média numeral:

$$\overline{Mn} = \frac{\mathbf{m}_1^{l,1} + \mathbf{m}_1^{d,1} + \mathbf{m}_1^{l,2} + \mathbf{m}_1^{d,2}}{\mathbf{m}_0^{l,1} + \mathbf{m}_0^{d,1} + \mathbf{m}_0^{l,2} + \mathbf{m}_0^{d,2}} \overline{M}_M \quad (\text{A.45})$$

Massa molar média mássica:

$$\overline{Mw} = \frac{\mathbf{m}_2^{l,1} + \mathbf{m}_2^{d,1} + \mathbf{m}_2^{l,2} + \mathbf{m}_2^{d,2}}{\mathbf{m}_1^{l,1} + \mathbf{m}_1^{d,1} + \mathbf{m}_1^{l,2} + \mathbf{m}_1^{d,2}} \overline{M}_M \quad (\text{A.46})$$

Polidispersão:

$$PD = \frac{\overline{Mw}}{\overline{Mn}} \quad (\text{A.47})$$

Apêndice B

Taxa de Reação Simplificada

O tratamento matemático seguinte foi utilizado para um melhor entendimento das constantes de reação sobre a taxa, principalmente as constantes de terminação. As seguintes considerações foram feitas para facilitar o tratamento: 1) 1 sítio ativo; 2) concentração constante dos gases na fase líquida; 3) temperatura constante e 4) velocidade da reação de iniciação maior que as de terminação/transfêrencia de cadeias.

A taxa de reação, o momento de ordem zero e os sítio ativo são dados segundo as equações B.1 a B.4, respectivamente.

$$R_p = M(k_i S + k_p \mathbf{m}_0^l + k_{tM} \mathbf{m}_0^l) \quad (\text{B.1})$$

$$\frac{d\mathbf{m}_0^l}{dt} = k_i S M - \mathbf{m}_0^l (k_{tH} H + k_{tM} M + k_{tEsp}) \quad (\text{B.2})$$

A equação para os sítios ativos irá depender das reações de terminação. A equação B.3 representa a hipótese na qual as reações de terminação por H_2 e por monômero geram um sítio ativo. Já a equação B.4 representa a mesma hipótese mas somente para o H_2 .

$$\frac{dS}{dt} = -k_i S M + \mathbf{m}_0^l (k_{tH} H + k_{tM} M) \quad (\text{B.3})$$

$$\frac{dS}{dt} = -k_i S M + \mathbf{m}_0^l (k_{tH} H) \quad (\text{B.4})$$

Assim, considerando que não há acúmulo de sítios ativos ($dS/dt = 0$), tem-se duas possibilidades:

$$k_i SM = \mathbf{m}_0^i (k_{iH} H + k_{iM} M) \quad (\text{B.5})$$

$$k_i SM = \mathbf{m}_0^i (k_{iH} H) \quad (\text{B.6})$$

Substituindo as duas possibilidades na equação B.2 e resolvendo, tem-se:

$$\mathbf{m}_0^i = e^{-k_{iEsp} t} \quad (\text{B.7})$$

$$\mathbf{m}_0^i = e^{-(k_{iM} M + k_{iEsp}) t} \quad (\text{B.8})$$

Com isto a taxa de reação é expressa para as duas possibilidades:

$$R_p = (k_p M + k_{iH} H_2 + 2k_{iM} M) e^{-k_{iEsp} t} \quad (\text{B.9})$$

$$R_p = (k_p M + k_{iH} H_2 + k_{iM} M) e^{-(k_{iM} M + k_{iEsp}) t} \quad (\text{B.10})$$

Apêndice C

Comparação entre a Predição do Modelo e os Dados Experimentais

Uma avaliação do ajuste obtido é feito com a comparação do modelo com as curvas experimentais utilizadas na estimação. São comparados a taxa de alimentação do monômero, a pressão total do reator, a temperatura do reator e a temperatura do banho ao longo do tempo. Como legenda adotou-se: curvas claras para os dados preditos pelo modelo e curvas escuras para os dados experimentais.

A Tabela C.2 apresenta o fator de atividade do catalisador, que representa uma correção do número de Ti ativos. Uma estimativa deste foi realizada após a estimação dos parâmetros cinéticos para cada corrida experimental separadamente, representando uma característica do experimento.

Tabela C.1: Fator de atividade do catalisador (f_a).

corrida	f_a
1	0,72
réplica de 1	0,72
2	0,51
réplica de 2	0,61
3	0,75
réplica de 3	0,60
4	0,58
réplica de 4	0,57
5	0,69
réplica de 5	0,72
6	0,60
réplica de 6	0,60
7	0,57
réplica de 7	0,43

corrida	f_a
8	0,60
réplica de 8	0,60
9	0,74
réplica de 9	0,74
var. da temperatura reator	0,70
var. da pressão reator	0,38

Tabela C.2: Comparação entre predição do modelo e dados experimentais utilizados na estimação dos parâmetros.

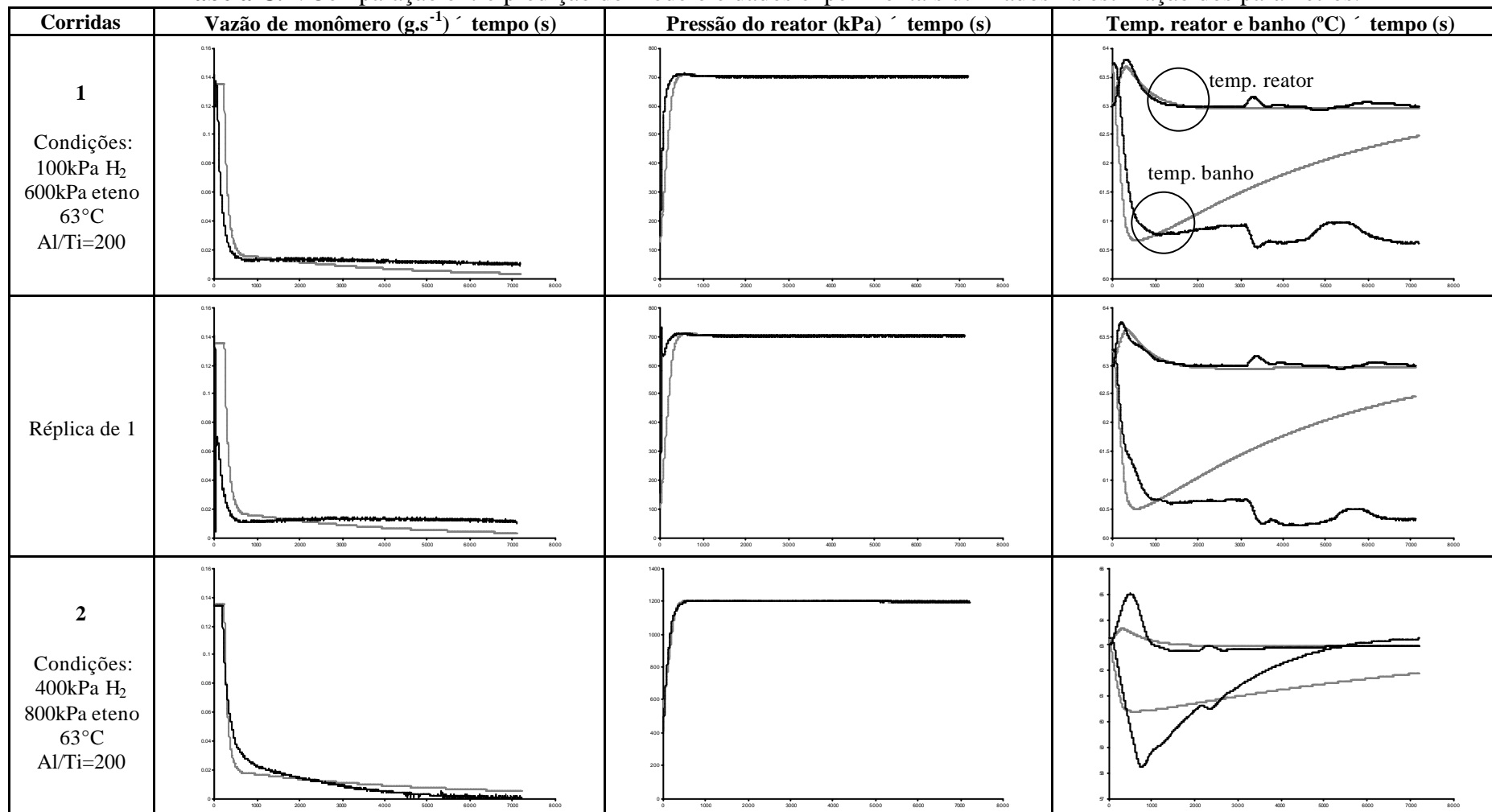


Tabela C.2: Comparação entre predição do modelo e experimentos utilizados na estimação dos parâmetros (cont.).

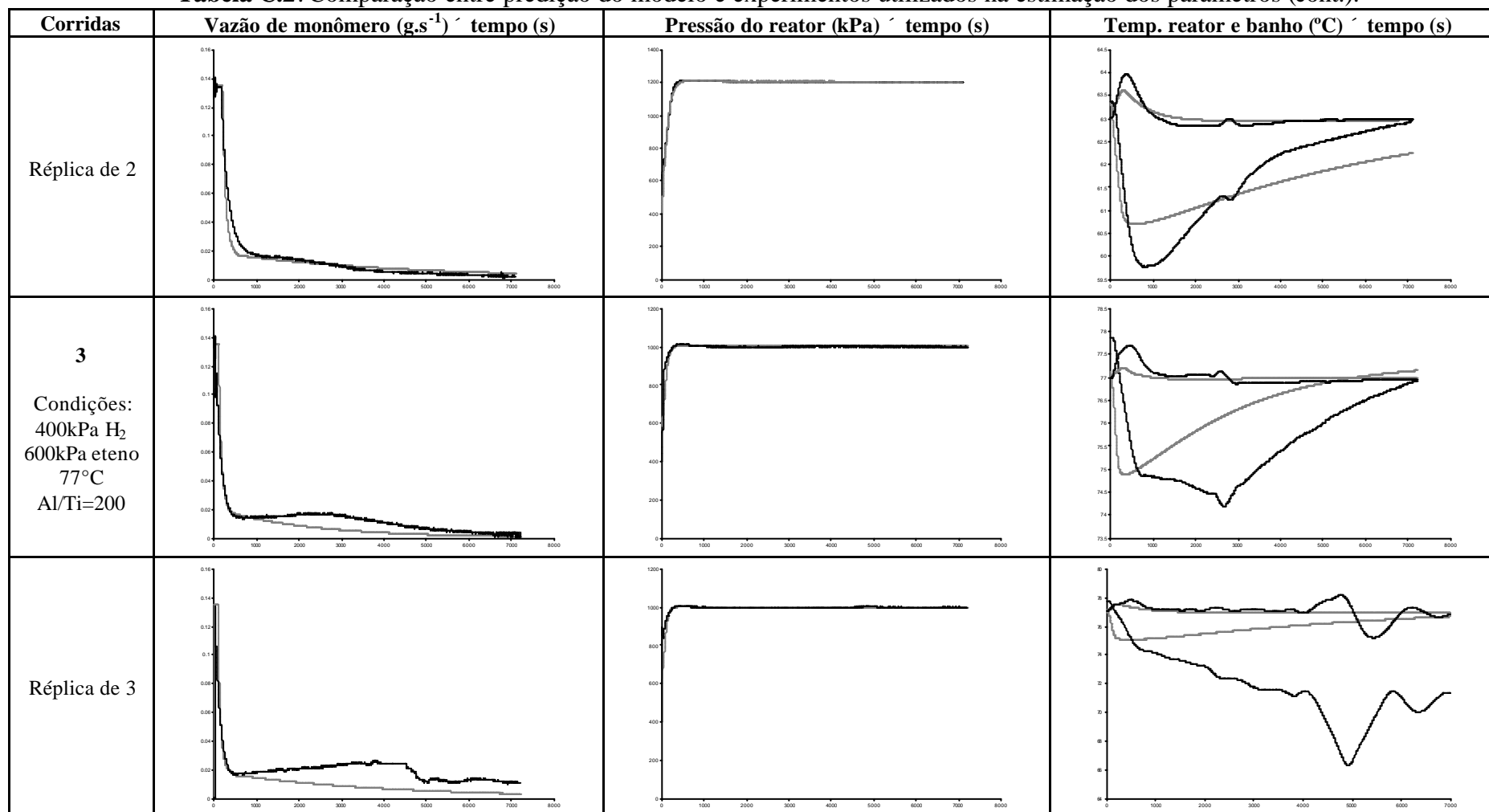


Tabela C.2: Comparação entre predição do modelo e experimentos utilizados na estimação dos parâmetros (cont.).

Corridas	Vazão de monômero ($\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$) \times tempo (s)	Pressão do reator (kPa) \times tempo (s)	Temp. reator e banho ($^{\circ}\text{C}$) \times tempo (s)
<p>4</p> <p>Condições: 100kPa H_2 800kPa eteno 77$^{\circ}\text{C}$ Al/Ti=200</p>			
<p>Réplica de 4</p>			
<p>5</p> <p>Condições: 400kPa H_2 600kPa eteno 63$^{\circ}\text{C}$ Al/Ti=400</p>			

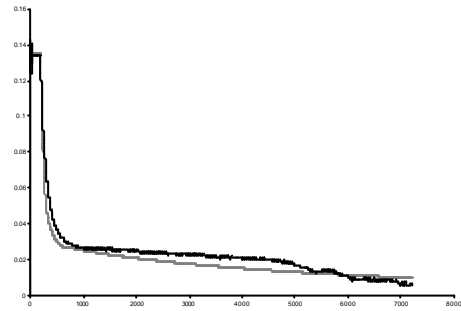
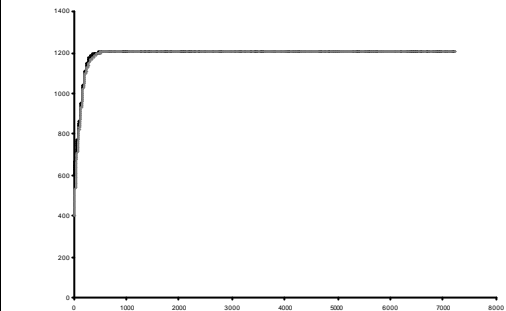
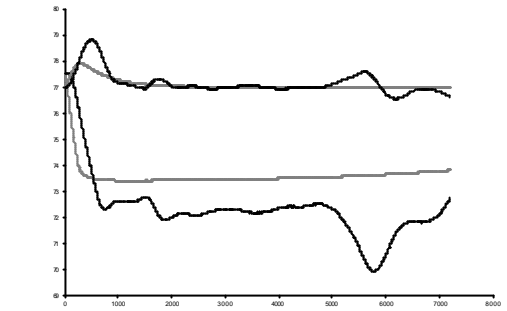
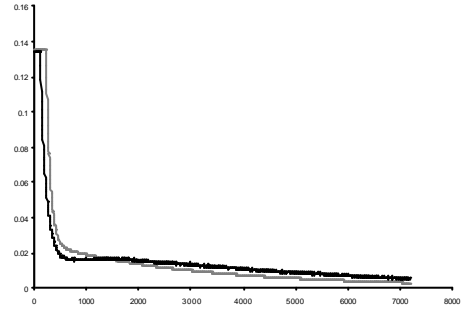
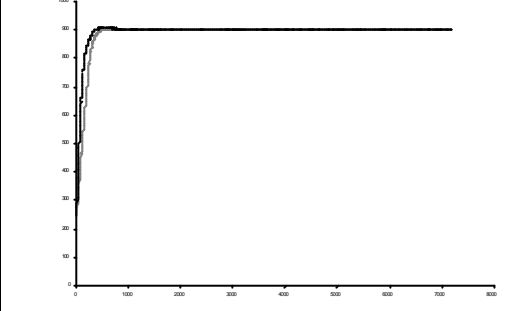
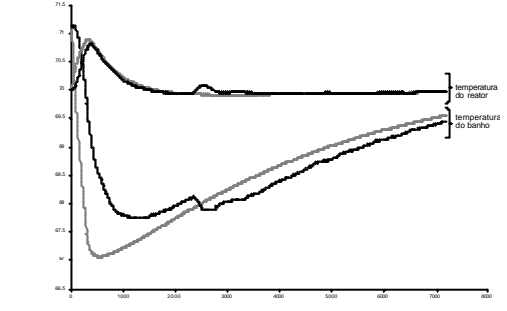
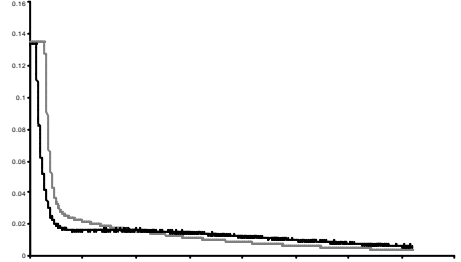
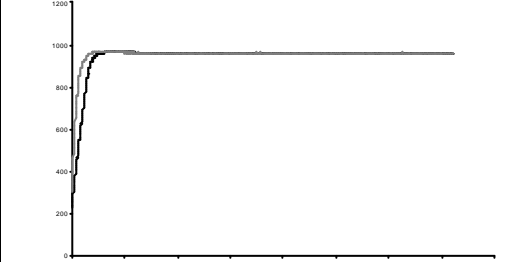
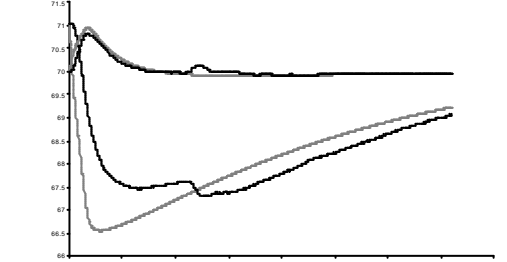
Tabela C.2: Comparação entre predição do modelo e experimentos utilizados na estimação dos parâmetros (cont.).

Corridas	Vazão de monômero ($\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$) \times tempo (s)	Pressão do reator (kPa) \times tempo (s)	Temp. reator e banho ($^{\circ}\text{C}$) \times tempo (s)
Réplica de 5			
6 Condições: 100kPa H ₂ 800kPa eteno 63°C Al/Ti=400			
Réplica de 6			

Tabela C.2: Comparação entre predição do modelo e experimentos utilizados na estimação dos parâmetros (cont.).

Corridas	Vazão de monômero ($\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$) \times tempo (s)	Pressão do reator (kPa) \times tempo (s)	Temp. reator e banho ($^{\circ}\text{C}$) \times tempo (s)
<p>7</p> <p>Condições: 100kPa H_2 600kPa eteno 77$^{\circ}\text{C}$ Al/Ti=400</p>			
<p>Réplica de 7</p>			
<p>8</p> <p>Condições: 400kPa H_2 800kPa eteno 77$^{\circ}\text{C}$ Al/Ti=400</p>			

Tabela C.2: Comparação entre predição do modelo e experimentos utilizados na estimação dos parâmetros (cont.).

Corridas	Vazão de monômero ($\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$) \times tempo (s)	Pressão do reator (kPa) \times tempo (s)	Temp. reator e banho ($^{\circ}\text{C}$) \times tempo (s)
Réplica de 8			
9 Condições: 150kPa H ₂ 700kPa eteno 70°C Al/Ti=300			
Réplica de 9			

Apêndice D

Considerações Básicas sobre Técnicas de Estimação de Parâmetros

D.1 Estimação por mínimos quadrados

Mínimos quadrados é um procedimento pelo qual obtém-se uma estimativa para os parâmetros pela minimização da soma dos quadrados dos desvios entre os valores observados experimentalmente e os preditos pelo modelo, de acordo com a Equação D.1. Este método de estimação pode ser visto como a resolução de um sistema sobre-determinado de equações em relação ao número de parâmetros. Quatro considerações básicas devem ser garantidas para a estimação por mínimos quadrados produzir parâmetros com boa qualidade:

- fatores de controle (variável independente) selecionados para a estimação não são variáveis aleatórias;
- a variância do erro é igual a variância da variável dependente e pode ser constante ou função deste;
- os dados experimentais são independentes.

Para modelos lineares com mais de uma variável independente, ou dependente, a solução analítica do método é facilitada com o uso da álgebra linear. A equação D.1 pode ser então rescrita como D.2, utilizada neste trabalho.

$$\min_{\mathbf{b}} e = \sum_i (y_i - \hat{y}_i(x_i; \mathbf{b}))^2 \quad (\text{D.1})$$

$$\min_{\mathbf{b}} f = \epsilon^T \epsilon \quad (\text{D.2})$$

$$\text{Onde: } \epsilon = Y - X\beta \quad (\text{D.3})$$

A equação D.2 tem um ponto de mínimo em relação aos parâmetros encontrados, conforme a equação D.4:

$$\frac{\partial f}{\partial \beta} = \frac{\partial}{\partial \beta} [(Y - x\beta)^T (Y - x\beta)] = -2x^T (Y - x\beta) = 0 \quad (\text{D.4})$$

Trabalhando os termos, os parâmetros são obtidos pela expressão da equação D.5:

$$\beta = \text{inv}(x^T x)x^T Y \quad (\text{D.5})$$

Os parâmetros assim estimados são não tendenciosos pois a esperança do valor predito é o valor real.

$$E\{\mathbf{b}\} = E\{(x^T x)^{-1} (x^T Y)\} = E\{(x^T x)^{-1} (x^T (xb + \epsilon))\} = b \quad (\text{D.6})$$

Para modelos não-lineares, descritos por equações diferenciais ordinárias neste trabalho, a estimação pode ser posta de maneira semelhante aos modelos lineares, sendo que a resolução deve ser realizada com uma técnica numérica disponível. O problema de estimação não-linear aparece como um problema de otimização no espaço dos parâmetros no qual as variáveis independentes e dependentes são entradas fornecidas e os parâmetros são as novas variáveis.

Dificuldades surgem na resolução numérica para encontrar o mínimo global quando a estimativa inicial dos parâmetros é ruim e/ou a função objetivo torna-se não limitada. Outras dificuldades que podem ser encontradas, juntas ou separadamente, são o escalonamento ruim e a interação entre parâmetros. O escalonamento dificulta a estimação quando o valor de um dos termos da função objetivo tem ordem de magnitude muito diferente de um outro. Assim a função objetivo é insensível a mudanças nos valores dos parâmetros do menor termo. Diz-se que há interação mútua entre parâmetros quando um influencia no outro, como forma de compensação. Caso um deles for estimado incorretamente, o outro também o será, mas seu efeito combinado, quando introduzido no modelo, produz uma boa predição.

D.2 Estimação por máxima verossimilhança

Esta técnica também minimiza os resíduos porém, deve-se incluir uma nova condição para a variável dependente, a qual para dado x , deve ter distribuição normal.

$$P(y_i | x_i; \mathbf{b}) = \frac{1}{s_{y_i} \sqrt{2\pi}} e^{\left(-\frac{1}{2s_{y_i}^2} (y_i - \hat{y}_i(x_i; \mathbf{b}))^2 \right)} \quad (\text{D.7})$$

A função de verossimilhança para os parâmetros baseado nas muitas observações é o produto das funções individuais, sendo estas independentes.

$$P(y | x; \mathbf{b}) = \prod_{i=1}^n P(y_i | x_i; \mathbf{b}) \quad (\text{D.8})$$

A manipulação das expressões torna-se facilitada quando aplica-se o logaritmo em ambos os lados da equação D.8.

$$\ln P(y | x; \mathbf{b}) = \sum_i \ln \left(\frac{1}{\mathbf{s}_{y_i} \sqrt{2\mathbf{p}}} \right) - \sum_i \frac{1}{2\mathbf{s}_{y_i}^2} (y_i - \hat{y}_i(x_i; \mathbf{b}))^2 \quad (\text{D.9})$$

Após simplificações a função objetivo de minimização por máxima verossimilhança torna-se:

$$\mathbf{j} = \frac{n}{2} \ln(2\mathbf{p}) + \frac{1}{2} \min_{\mathbf{b}} \sum_{i=1}^n \left(\ln(\mathbf{s}_{y_i}^2) + \frac{(y_i - \hat{y}_i(x_i; \mathbf{b}))^2}{\mathbf{s}_{y_i}^2} \right) \quad (\text{D.10})$$

O termo da variância de y_i pode ser considerado constante para os pontos experimentais ou mesmo uma função de x_i ou do próprio y_i . Para o 1º caso a minimização por máxima verossimilhança recai nos mínimos quadrados e, para modelos lineares, tem solução analítica idêntica. Caso a variância seja considerada diferente para os pontos experimentais e dada como conhecida para a função objetivo, a solução analítica do problema posto nestas condições, para um modelo linear, é dado na equação D.11, onde w é uma matriz diagonal do inverso das variâncias.

$$\beta = \text{inv}(x^T w x) x^T w Y \quad (\text{D.11})$$

A solução numérica para resolver o problema de otimização contendo um modelo não-linear também segue o exposto para mínimos quadrados quanto às dificuldades.

Apêndice E

Especificações do Reator de Bancada

Especificações de construção e operação:

Capacidade total	2,4 litros
Material de construção	Aço inoxidável 316L
Diâmetro interno	124 mm
Profundidade interna	175 mm
Tampa	Ø149×Ø157×2 (selo PTFE)
Saída central da tampa	Ø40×Ø33×2 (selo PTFE)
Parafusos	M12×45 DIN 939 A2-70
Saída fundo	Ø34×Ø24 (selo PTFE)
Agitador	Tipo propulsor Ø40
Velocidade de agitação	100 a 900 rpm * ¹
Condições de operação	0 a 100°C * ² 0 a 70bar
* ¹ Limitada pelo redutor de velocidade.	
* ² Limitado pelo fluido de troca térmica.	

Apêndice F

Simbologia

Tabela F.1: Símbolos utilizados.

Símbolos	
t	constante de tempo ou função auxiliar
r	massa específica
a	parâmetro relacionado com a causalidade dos choques entre moléculas ou significância
b	constante de equilíbrio químico da reação de ativação
e	parâmetro de energia do potencial de Lennard-Jones
m	viscosidade ou momento da distribuição de cadeia
n	velocidade do fluxo de água na camisa ou volume molar
f	coeficiente de fugacidade
w	função auxiliar
d	parâmetro da constante cinética de terminação espontânea
l	parâmetro da correlação do coeficiente convectivo de troca térmica no interior do reator
\hat{I}	erro
DH	calor de reação ou dissolução
Dp	variação absoluta no parâmetro em relação a uma referência
DT	diferença de temperatura entre o banho e o reator
Dy	variação absoluta na variável de saída em relação a uma referência
A	área ou constante do coeficiente de condutividade térmica
a	função auxiliar ou constante
b	função auxiliar ou constante
c	constante
cp	calor específico
D	diâmetro ou polímero morto
d	constante
E	energia de ativação
Ef	efeitos
F	vazão
\bar{f}	fugacidade da mistura
g	parâmetro de energia que caracteriza a interação entre componentes
h	coeficiente convectivo de troca térmica
H	constante de Henry
H_2	hidrogênio
K	constante de equilíbrio termodinâmico ou condutividade térmica
k	constante cinética de Arrhenius, constante de Boltzmann ou parâmetro de interação entre componentes
ko	constante pré-exponencial de Arrhenius

Tabela F.1: Símbolos utilizados (cont).

<i>L</i>	diâmetro do impelidor do reator
<i>m</i>	massa
<i>M</i>	monômero
\overline{M}	massa molar
<i>N</i>	rotação do agitador ou número de mols do sistema
<i>O₂</i>	oxigênio
<i>P</i>	pressão (absoluta) ou polímero vivo
<i>p</i>	parâmetro do sistema
<i>PD</i>	polidispersão
<i>Pr</i>	número de Prandtl
<i>R</i>	taxa de reação ou constante dos gases ideais
<i>r</i>	correlação
<i>Re</i>	número de Reynolds
<i>S</i>	matriz de sensibilidade
<i>T</i>	temperatura
<i>TEAl</i>	cocatalisador
<i>U</i>	coeficiente de troca térmica
<i>V</i>	volume ou matriz de covariância
<i>x</i>	fração molar na fase líquida ou solubilidade ou matriz das variáveis independentes
<i>y</i>	fração molar na fase gás ou variável de saída
<i>Z</i>	fator de compressibilidade
<i>z</i>	fração molar no sistema (fase líquida e gasosa)
Subscritos	
<i>g</i>	coeficiente de atividade
<i>y</i>	fração vaporizada do sistema
<i>H₂O</i>	água
<i>a</i>	sítio ativo ou função do parâmetro σ de Lennard-Jones (-0,88 a 0,99)
<i>aço</i>	aço
<i>ar</i>	ar ambiente
<i>b</i>	banho termostático
<i>c</i>	camisa
<i>cm</i>	média entre a entrada da camisa e sua saída
<i>cr</i>	parede do reator – lado as camisa
<i>d</i>	sítio não ativo ou reação de desativação
<i>dEsp</i>	reação de desativação de sítios espontânea
<i>dImpurezas</i>	reação de desativação de sítios por impurezas
<i>dO</i>	reação de desativação por O ₂
<i>dH</i>	dissolução do hidrogênio
<i>dM</i>	dissolução do monômero
<i>ebul</i>	ebulição
<i>eq</i>	equilíbrio químico ou termodinâmico
<i>f</i>	reação de formação do sítio
<i>G</i>	fase gasosa
<i>H</i>	hidrogênio
<i>hx</i>	hexano
<i>i</i>	reação de iniciação
<i>i</i>	componente i
<i>j</i>	componente j
<i>k</i>	ordem do momento (zero a 3)
<i>L</i>	fase líquida
<i>M</i>	monômero (eteno) ou matriz do planejamento experimental
<i>m</i>	mistura
<i>N</i>	condição normal de temperatura e pressão (1atm e 273,15K)
<i>n</i>	numeral ou normalizado

Tabela F.1: Símbolos utilizados (cont).

p	reação de propagação, temperatura na parede do reator, monômero (iniciação + propagação + terminação por monômero), potencial (ainda não ativo)
pol	polimerização (iniciação + propagação) ou polímero
r	reator ou tamanho de cadeia
RA	compressibilidade de Rackett
RAm	compressibilidade de Rackett na mistura
t	reação de terminação ou temperatura do reator corrigida pela dinâmica da camisa
T	total ou transposto
tAl	reação de terminação por cocatalisador
$tEsp$	reação de terminação espontânea
tH	reação de terminação por H_2
tM	reação de terminação por monômero
w	mássica
z	tipo z
Sobrescritos	
μ	diluição infinita
$crit$	ponto crítico
d	polímero morto
dir	reação direta
G	fase gasosa
inv	reação inversa
j	tipo de sítio (1-monometálico ou 2-bimatálico)
l	polímero vivo
L	fase líquida
red	reduzida
ref	referência
sat	saturação
T	quantidade total do componente
T_p	temperatura da parede