

0382 – PS5 – 053

**ALARGAMENTO DA DISTRIBUIÇÃO DE MASSA MOLAR DE
POLIOLEFINAS OBTIDAS COM CATALISADORES
METALOCÊNICOS**

Adriano Fisch¹, Nilo S. M. Cardozo¹, João H. Z. dos Santos² e Argimiro R. Secchi¹

1-Departamento de Engenharia Química – Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)
Rua Eng. Luis Englert s/n Campus Central. CEP: 90040-040 - Porto Alegre - RS – BRASIL
Telefone: (51) 3316-3528 – Fax: (51) 3316-3277 – Email: {fisch,nilo,arge}@enq.ufrgs.br
2- Instituto de Química – Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)
Av. Bento Gonçalves, 9500 Campus do Vale. CEP: 91501-970 – Porto Alegre – RS – BRASIL
Telefone: (51) 3316-7238 – Fax: (51) 3316-7304 – Email: jhzds@iq.ufrgs.br

RESUMO – Catalisadores metallocênicos apresentam como característica a produção de polímeros com uma estreita dispersão de massas molares, que melhora as propriedades mecânicas da resina, mas compromete a sua processabilidade. Para o alargamento desta dispersão são passíveis de serem aplicadas duas metodologias: a primeira utiliza diferentes tipos de metallocenos em um mesmo suporte, gerando sítios com diferentes velocidades de reações e, a segunda, utiliza condições de polimerização que permitam o controle da taxa de reação por meio difusivo intrapartícula, disponibilizando diferentes concentrações de monômero aos sítios ativos em função do raio da partícula em crescimento. Neste trabalho estas metodologias são estudadas através da utilização de simulação e otimização dinâmica de um modelo matemático do processo, incluindo o modelo multigranular para a partícula de polímero em crescimento.

PALAVRAS-CHAVE: Metalloceno, Polimerização, Otimização, Crescimento de Partícula, Difusão.

ABSTRACT – Metallocene catalysts show a narrow molar mass distribution of the polymer as main characteristic, which increase the mechanical properties but it harms its processing. For broadening polymer mass distribution, it is possible to apply two methodologies: 1) it is combining different metallocenes onto the same support, generating active sites with distinct reaction rate and 2) it is using polymerization conditions that allow the reaction control by monomer diffusion throughout the polymer particle. In this work, these methodologies are studied using simulation and dynamic optimization of a mathematical model of the polymerization process, which includes particle growth with multigrain model.

1. INTRODUÇÃO

Catalisadores metallocênicos podem polimerizar α -olefinas com alta atividade e excelente controle estereoquímico. A razão disto é o controle da esfera de coordenação do metal de transição que permite definir as propriedades do polímero formado (Coates, 2000). Este tipo de sistema catalítico produz polímeros com distri-

buição de massas molares (DMM) estreita, isto é, polímeros com polidispersão próxima a dois. Uma DMM estreita melhora as propriedades mecânicas, porém compromete a processabilidade da resina, especialmente em altas massas molares. Assim, o alargamento da distribuição de massas molares em polímeros produzidos por metallocenos representa uma importante questão na tecnologia de poliolefinas.

Atualmente, polímeros com distribuição mais larga são produzidos basicamente de duas formas (Hlatky, 2000). A primeira forma consiste no processo envolvendo um catalisador com sítio único (metaloceno) e dois reatores operando em condições diferentes. A segunda rota de produção consiste em usar dois catalisadores em um ou mais reatores. Neste último caso, a resposta do sistema ao hidrogênio, que é um agente de controle da massa molar, deve ser diferente entre os catalisadores para possibilitar a formação de polímeros com diferentes massas molares. Ademais, a blenda adequada de polímeros também pode melhorar a processabilidade da resina. Entretanto, estes métodos têm custos elevados de operação devido ao uso de dois reatores, principalmente.

Considerando os catalisadores Ziegler-Natta, que possuem diferentes tipos de sítios catalíticos produzindo polímeros com distribuição de tamanho de cadeia larga, a combinação adequada de 2 ou mais metalocenos em um único suporte apresenta-se como uma rota alternativa para a produção de polímeros com uma distribuição mais larga de tamanho de cadeia em um único reator.

Desta forma, este trabalho tem o objetivo de estudar o alargamento da distribuição de massa molar obtido quando diferentes tipos de catalisadores metalocênicos são combinados em um sistema catalítico. Para tanto, a modelagem matemática do processo de polimerização e a formulação adequada de um problema de otimização são utilizados como ferramentas deste estudo. Além disto, a importância da difusão no processo é avaliada.

2. MODELAGEM

O modelo utilizado contemplou, além da cinética de reação, o crescimento da partícula de polímero para um processo isotérmico segundo as considerações do modelo multigranular.

2.1 Cinética de Reação

O modelo cinético, descrito na Tabela 1, apresenta as reações para cada metaloceno presente no catalisador combinado. Para a ativação dos sítios foi considerada a reação com MAO em duas etapas. Inicialmente, o sítio potencial (ainda não ativo) tem os cloros substituídos por metilas (sítio metilado) e após, umas destas metilas é extraída (sítio ativo-metilado) (Tabela 1a,b). Nesta última reação surge o íon, que em conjunto com o contraíon formado pelo MAO, é considerado o sítio ativo (Coevoet *et al.*, 1998).

Tabela 1 – Modelo cinético

Modelo Cinético	
$L_2ZrCl_2 + MAO \xrightarrow{k_{a1}} L_2ZrMe_2$	(a)
$L_2ZrMe_2 + MAO \xrightarrow{k_{a2}} [L_2ZrMe]^+ [MAO]^-$	(b)
$2[L_2ZrMe]^+ \xrightarrow{k_{d1}} I^a$	(c)
$I^a \xrightarrow{k_{d2}} I^b$	(d)
$I^a + MAO \xrightarrow{k_{a3}} L_2ZrMe_2$	(e)
$L_2ZrMe + C_3^{1,2} \xrightarrow{k_p^{1,2}} L_2Zr - P_1(Me)$	(f)
$L_2Zr - P_n + C_3^{1,2} \xrightarrow{k_p^{1,2}} L_2Zr - P_{n+1}$	(g)
$L_2ZrH + C_3^{1,2} \xrightarrow{k_p^{1,2}} L_2Zr - P_1(H)$	(h)
$L_2ZrP_n + C_3^{2,1} \xrightarrow{k_p^{2,1}} [L_2ZrP_{n+1}]^{dorm}$	(i)
$[L_2ZrP_n]^{dorm} \xrightarrow{k_{isom}} L_2ZrP_n$	(j)
$L_2Zr - P_n \xrightarrow{k_{\beta H \rightarrow Zr}} L_2ZrH$ $+ CH_2 = C(Me) - D_{n-1}$	(k)
$L_2ZrP_n \xrightarrow{k_{\beta Me \rightarrow Zr}} L_2ZrMe + CH_2 = CH - D_{n-1}$	(l)
$L_2ZrP_n + C_3 \xrightarrow{k_{\beta H \rightarrow C_3}} L_2Zr - (CH_2)_2 - Me$ $+ CH_2 = C(Me) - D_{n-1}$	(m)
$L_2ZrP_n + Al(Me)_3 \xrightarrow{k_{\beta Al}} L_2ZrMe + D_n$ $- Al(Me)_2$	(n)
$L_2ZrP_n + H_2 \xrightarrow{k_{\beta H}} L_2ZrH + D_n - H$	(o)
$[L_2ZrP_n]^{dorm} + H_2 \xrightarrow{k_{\beta H}} L_2ZrH + D_n - H$	(p)
$L_2ZrP_n + L_2ZrP_n \xrightarrow{k_{d3}} 2CH_2 = CH - D_{n-3}$ $+ L_2Zr(CH_2)_2ZrL_2$	(q)
$\mu_k^P = \sum_{n=1}^{\infty} n^k P_n$	(r)
$\mu_k^D = \sum_{n=1}^{\infty} n^k D_n$	(s)
$PD = \frac{M_w}{M_n} = \frac{(\mu_2^P + \mu_2^D)(\mu_0^P + \mu_0^D)}{\mu_1^P + \mu_1^D}$	(t)

Uma desativação temporária (dormên-

cia) dos sítios é dada por reação bimolecular entre 2 sítios ativos com formação de um dímero (Tabela 1c). A reativação é realizada com MAO (Tabela 1e). Entretanto, uma lenta desativação permanente ocorre a partir do sítio dormente de acordo com a Tabela 1d (Fischer e Mühlaupt, 1991).

As reações de inserção 1,2 de monômero são dadas na Tabela 1f-h, para a primeira inserção, inserções subseqüentes e propagação para o sítio formado a partir da terminação de cadeia por H₂, respectivamente. Foi assumido para o sítio ativo-hidrogenado que ele não segue as mesmas reações de dormência e desativação do sítio ativo-metilado.

O efeito de dormência da cadeia devido ao impedimento espacial causado pela inserção 2,1 do propeno foi adicionado à cinética de reação (Tabela 1i). A reativação desta cadeia é possível pela reação de isomerização (Tabela 1j) e pela reação de terminação de cadeia com H₂ (Tabela 1p). É assumido que os sítios dormentes são capazes de realizar terminação de cadeia apenas pelo H₂, (Busico *et al.*, 1994). A desativação do sítio também ocorre a partir do polímero em crescimento por reação bimolecular, gerando um polímero morto, conforme a Tabela 1q.

As reações de terminação são dadas na Tabela 1k-p. O carbono na posição β desempenha um importante papel nestas reações, devido ao efeito de interação entre os seus ligantes (hidrogênio e metilas), com o metal de transição e o monômero entrante da reação. As reações k, l e m são, respectivamente, terminações por transferência do β-H da cadeia para o metal de transição, transferência do β-Me da cadeia para o metal de transição e transferência do β-H da cadeia para o monômero em coordenação. As reações de terminação podem ocorrer através de reação com compostos de Al (como trimetilalumínio, TMA) e com H₂, qual é usado para o ajuste da massa molar (Tabela 1n-p).

Para a implementação do modelo ciné-

tico foi usado conceito dos momentos da distribuição do tamanho da cadeia, tornando possível a solução numérica do problema. Os momentos foram calculados até a ordem 2, qual é suficiente para o cálculo da polidispersão (Tabela 1r-t).

2.2 Crescimento da Partícula

Dentre os modelos conhecidos para o crescimento de partícula, o modelo multigranular tem sido considerado o mais adequado na representação do fenômeno (Hamielec e Soares 1996). Este modelo pode ser descrito por uma macropartícula constituída de micropartículas catalíticas esféricas distribuídas em camadas concêntricas. Cada camada apresenta micropartículas de igual diâmetro, sendo então, o diâmetro da macropartícula formado pela soma do diâmetro das micropartículas que a compõe. A reação de polimerização ocorre nas micropartículas segundo o modelo de centro sólido. Tal modelo tem o centro formado pelo catalisador que contém na sua superfície o sítio ativo. A Figura 1 ilustra esquematicamente o modelo multigranular.

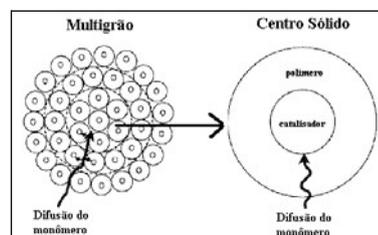


Figura 1 – Modelo multigranular de crescimento de partícula.

Uma micropartícula de uma camada j da macropartícula é descrita pela Equação 1 com as condições de contorno e iniciais dadas pelas Equações 2-4.

Para $r_C < r < R_j$ e $t > 0$:

$$\frac{\partial M_j}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(D_{ef,mi} r^2 \frac{\partial M_j}{\partial r} \right) \quad (1)$$

Para $t > 0$ e $r = r_C$:

$$\frac{3}{r_C} D_{ef,mi} \frac{\partial M_j}{\partial r} = R_M \quad (2)$$

Para $t > 0$ e $r = R_j$:

$$M_j(R_j) = M_L(r_{L,j}) \quad (3)$$

Para $t = 0$ e $r_C \leq r \leq R_j$, $R_j(0) = r_C$

$$M_j(r) = 0 \quad (4)$$

A Equação 5 descreve a difusão na macropartícula, com as condições de contorno e iniciais dadas pelas Equações 6-8.

Para $0 < r_L < R_L$ e $t > 0$:

$$\frac{\partial M_L}{\partial t} = \frac{1}{r_L^2} \frac{\partial}{\partial r_L} \left(D_{ef,ma} r_L^2 \frac{\partial M_L}{\partial r_L} \right) - R_M \quad (5)$$

Para $t > 0$ e $r_L = 0$:

$$\frac{\partial M_L}{\partial r_L} = 0 \quad (6)$$

Para $t > 0$ e $r_L = R_L$:

$$M_L(R_L) = M_{bulk} \quad (7)$$

Para $t = 0$ e $r_A \leq r_L \leq R_L$:

$$M_L(r_L) = 0 \quad (8)$$

A taxa de consumo de monômero (R_M) é dada como função do raio da macropartícula, conforme a Equação 9.

$$R_M(r_{L,j}) = M_j(r_C) (k_p^{1,2} Z_j + k_p^{2,1} Z_j + k_p^{1,2} \mu_{0,j}^P + k_p^{1,2} Z_{H,j} + k_{t\beta H \rightarrow C_3} \mu_{0,j}^P) \quad (9)$$

Onde Z_j é a concentração de sítios ativos na camada j .

A difusividade na micropartícula (Equação 10) é calculada pela correlação de Michaels e Bixler, conforme apresentado por Hutchinson *et al.* (1992), que considera o transporte do monômero apenas através do polímero amorfo.

$$D_{ef,mi} = \frac{D_a (1 - \chi_c)^2}{\beta} \quad (10)$$

onde:

D_a - difusividade em polímero 100% amorfo (Equação 11);

χ_c - fração de polímero cristalino;

β - fator de imobilização da cadeia.

A difusividade no polímero 100% amorfo é calculada conforme correlações apresentadas por Hutchinson *et al.* (1992) (Equações 11-14).

$$D_a = D^* e^{\left(-\frac{E_d}{RT}\right)} \quad (11)$$

$$\ln\left(\frac{10^{11} D^*}{\sigma^2}\right) = 3,66 - 1,32d \quad (12)$$

$$d = \sigma - \frac{\sqrt{\phi}}{2} \quad (13)$$

$$E_d = 2,6 + 2,2d \quad (14)$$

onde:

D^* - constante pré-exponencial;

E_d - energia de ativação;

d - diâmetro molecular reduzido;

σ - diâmetro molecular (encontrado em Reid *et al.*, 1977);

$\frac{\sqrt{\phi}}{2}$ - espaço médio não ocupado entre

duas cadeias de polímero; o valor de $0,9\text{Å}$ é usado, como sugerido na referência.

A difusividade da macropartícula é calculada pela Equação 15 segundo Wilke e Chang (Reid *et al.*, 1977) sendo corrigida através da tortuosidade e porosidade da partícula (Lützow *et al.*, 1999). Como as micropartículas de polímero podem apresentar crescimento diferente em cada camada, a porosidade pode variar em função do raio da macropartícula. Por conseguinte, a difusividade do monômero, que é corrigida pela porosidade, pode também ser diferente para cada camada j .

$$D_{ef,ma}(r_{L,j}) = \frac{D_{bulk}\phi_j}{\tau} \quad (15)$$

$$\tau = 1 + \omega\chi_c \quad (16)$$

onde:

- D_{bulk} - difusividade do monômero em n-hexano;
- ϕ_j - porosidade da partícula na camada j ;
- τ - tortuosidade;
- ω - parâmetro de ajuste.

A porosidade de uma camada j da macropartícula foi calculada a partir do seu raio (Equação 17).

$$\phi_j = 1 - \frac{n_{mi,j}R_j^3}{\left(2\sum_{k=1}^j R_k\right)^3 - \left(2\sum_{k=1}^{j-1} R_k\right)^3} \quad (17)$$

As variáveis taxa de consumo de monômero (R_M) e difusividade efetiva na macropartícula ($D_{ef,ma}$) foram calculadas para cada camada j , sendo este um domínio discreto. Através do uso de interpoladores de Lagrange, estas variáveis foram aproximadas no domínio contínuo do raio da macropartícula (r_L), necessário para integração da Equação 5.

O raio de uma micropartícula, em qualquer camada j , foi calculado convertendo a massa de polímero gerada pela micropartícula em um volume esférico, conforme a Equação 18. O raio da macropartícula (R_L) foi considerado a soma dos diâmetros das micropartículas de cada camada (Equação 19).

$$\frac{\partial R_j}{\partial t} = \frac{V_R \bar{M} R_M(r_{L,j})}{4\pi\rho_{PP}n_{mi,j}n_{ma}} \quad (18)$$

$$\text{Com } R_j(0) = r_C.$$

$$R_L = 2\sum_{j=1}^{nc} R_j \quad (19)$$

onde:

- n_{mi} - número de micropartículas;
- n_{ma} - número de macropartículas;
- ρ_{PP} - massa específica do polímero;
- \bar{M} - massa molar do propeno;
- V_R - volume do meio reacional.

Foi considerada uma distribuição homogênea de metaloceno ao longo do raio da partícula de catalisador.

Para o problema de otimização, a função objetivo (Equação 20) foi minimizada em relação ao conjunto de variáveis de decisão, que foram as constantes cinéticas de propagação ($k_p^{1,2}$), terminação de cadeia por hidrogênio (k_{th}) e por transferência do β -H da cadeia para o monômero ($k_{i\beta H \rightarrow C3}$) e para o metal de transição ($k_{i\beta H \rightarrow Zr}$). A função objetivo foi composta do erro em relação a uma polidispersão alvo (PD^*) com restrição de desigualdade de mínima massa molar média numeral (M_n) do polímero.

$$\min_D S = \left(\frac{M_w}{M_n} - PD^*\right)^2 \quad (20)$$

Onde D é o vetor de variáveis de decisão.

O modelo foi implementado em g-PROMS e adimensionalizado nas seguintes variáveis: raio da micropartícula (r), raio da macropartícula (r_L), concentração de monômero na micropartícula (M) e concentração de monômero na macropartícula (M_L) (Equações 21-24).

$$[r]_{adim,j} = \frac{r - r_C}{R_j(t) - r_C} \quad (21)$$

$$[r_L]_{adim} = \frac{r_L}{R_L(t)} \quad (22)$$

$$[M]_{adim} = \frac{M}{M_{bulk}} \quad (23)$$

$$[M_L]_{adim} = \frac{M_L}{M_{bulk}} \quad (24)$$

A Tabela 2 mostra os valores típicos adotados para alguns parâmetros do modelo.

Tabela 2 – Parâmetros do modelo multigranular.

Parâmetro	Valor	Ref.
V_R	300 cm ³	
Temp.	60°C	
[Zr]	1×10 ⁻⁵ M	
Al/Zr	500	
n_{cam}	40	
Tempo (t)	1 h	
<i>Constantes cinéticas^a</i>		
k_{a1}, k_{a2}, k_{a3}	6×10 ⁻⁴ , 6×10 ⁻⁴ , 4×10 ⁻⁵ m ³ .mol ⁻¹ .s ⁻¹	Haag (2002), Ochoteco et al. (2001), Przybyla (1999) e Busico et al. (1994).
k_{d1}, k_{d2}^b, k_{d3}	6×10 ⁻² , 1×10 ⁻¹ , 2×10 ⁻⁴ m ³ .mol ⁻¹ .s ⁻¹	
$k_p^{1,2}$	2,4×10 ⁻¹ m ³ .mol ⁻¹ .s ⁻¹	
$k_p^{2,1}$	2,4×10 ⁻⁵ m ³ .mol ⁻¹ .s ⁻¹	
$k_{i\beta H \rightarrow Zr}$	2,2×10 ⁻⁸ s ⁻¹	
$k_{i\beta H \rightarrow C3}$	1,0×10 ⁻⁴ m ³ .mol ⁻¹ .s ⁻¹	
$k_{i\beta Me \rightarrow Zr}$	0	
k_{tAl}	3,0×10 ⁻⁴ m ³ .mol ⁻¹ .s ⁻¹	
k_{tH}	2,4×10 ⁻⁵ m ³ .mol ⁻¹ .s ⁻¹	
k_{isom}	1,0×10 ⁻⁶ s ⁻¹	

^a Parâmetros cinéticos adotados para um metaloceno (Cp₂ZrCl₂).
^b s⁻¹

3. RESULTADOS

Na Tabela 3 são mostrados os resultados de simulações do modelo, para diferentes pressões de propeno, com e sem a presença de hidrogênio no sistema. Como é possível observar, em qualquer situação a PD não foi diferente de 2. O efeito da reativação das cadeias dormentes pelo H₂ (Tabela 1p) pode ser claramente observada através dos valores da atividade para diferentes valores da razão entre as pressões parciais de hidrogênio e monômero.

O perfil do monômero ao longo da macropartícula se mostrou significativamente dependente do valor da constante de propagação. A Tabela 4 mostra o valor da concentração de propeno no centro da macropartícula ($[r_L]_{adim} = 0$) em função do valor da constante cinética. A Figura 2a mostra o perfil típico da concentração ($k_p^{1,2} = 2,4 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$). A acentuada redução da concentração de propeno ao longo da macropartícula (Figura 2a), quando o valor de $k_p^{1,2}$ é 2,4 ou 4,8 m³.mol⁻¹.s⁻¹, pode ser atribuída ao efeito conjunto de consumo do monômero e rápido crescimento da partícula, o que aumenta o caminho da difusão, principalmente nas camadas mais externas (>35).

A micropartícula (Figura 2b) não apresentou diferença significativa de concentração ao longo do seu raio. Foi identificada uma menor concentração de propeno na superfície da micropartícula ($[r]_{adim} = 1$) nas camadas intermediárias, possivelmente devido a sua condição de contorno (Equação 3), isto é, a concentração de propeno na macropartícula (na posição correspondente a camada da micropartícula), se reduz acentuadamente ao longo da polimerização. Esta redução de concentração na superfície da micropartícula acentua-se quando a sua difusão torna-se mais lenta.

A Figura 3 apresenta o perfil de propeno para diferentes valores de $D_{ef,mi}$. Pode-se observar que para menores valores da difusividade, a redução da concentração na superfície da micropartícula é acentuada no decorrer da polimerização, fazendo com que o seu fluxo de difusão seja invertido. Trabalhos anteriores (Rocco Jr, 1991; Przybyla et al., 1999 e Nagel et al., 1980) não identificaram este fenômeno, possivelmente, em decorrência a assumir valores mais elevados para a difusividade, tanto para macro como micropartícula e o estado quase-estacionário para a micropartícula.

Tabela 3 – Efeitos das pressões parciais de propeno e hidrogênio (parâmetros da simulação dados na Tabela 2).

Simulação	pC ₃ ^a	pH ₂ /pC ₃	Ativ. ^b	M _w ^c	PD
a	1	0	4800	164	2,0
b	2	0	10130	181	2,0
c	3	0	15900	187	2,0
d	2	0,01	16500	179	2,0
e	2	0,05	55050	171	2,0
f	2	0,1	106970	162	2,0
g	2	0	75000	1752	2,0
h	2	0,0015	107400	1700	2,0

a-f: $k_p^{1,2} = 2,4 \times 10^{-1} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ e $D_{ef,mi} = 7,6 \times 10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
g-h: $k_p^{1,2} = 2,4 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ e $D_{ef,mi} = 7,6 \times 10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
^a bar
^b kg_{pol.}.mol_{Zr}⁻¹
^c kg_{pol.}.mol⁻¹

Tabela 4 – Concentração de propeno (centro da macropartícula) em função da constante de propagação.

$k_p^{1,2}$ ^a	$[M_{ma}]_{adim}$ ^b		
	0,25h	0,5h	1h
2,4×10 ⁻¹	0,99	0,98	0,95
2,4	0,85	0,64	0,35
4,8	0,72	0,43	0,04

^a m³.mol⁻¹.s⁻¹
^b adimensional

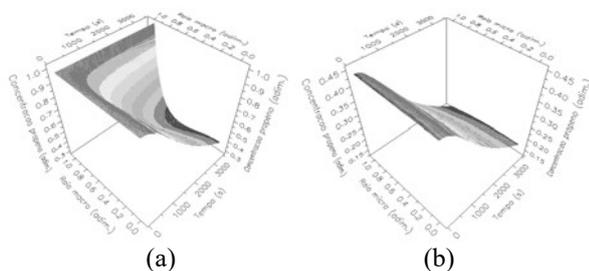


Figura 2 – Perfil de conc. de propeno na macropartícula (a) e na micropartícula da camada 20 (b) com $k_p^{1,2} = 2,4 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

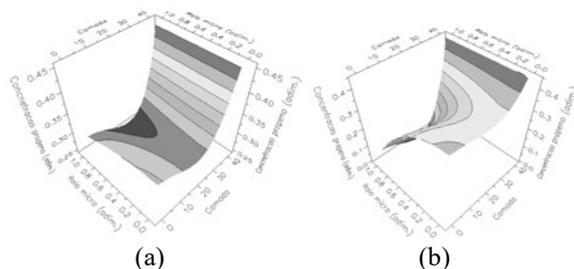


Figura 3 – Perfil de conc. de propeno na micropartícula com $D_{ef,mi} = 7,6 \times 10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (a) e com $D_{ef,mi} = 7,6 \times 10^{-14} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (b), ambas com $k_p^{1,2} = 2,4 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ e $t = 0,5 \text{ h}$.

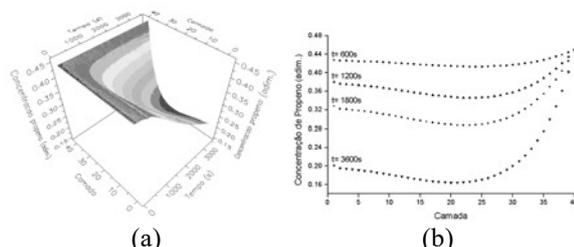


Figura 4 – Conc. de propeno na superfície reativa da micropartícula ($[r]_{adim} = 0$, $k_p^{1,2} = 2,4 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$). Gráfico em 3 dimensões (a) e em detalhe para alguns tempos (b).

Os sítios ativos estão localizados sobre o centro sólido reativo da micropartícula, assim, a concentração nesta posição deve ser avaliada (Figura 4). Para um determinado tempo, observa-se uma redução do valor da concentração de propeno entre as camadas 30-40 e um valor quase constante nas demais camadas, mostrando que há diferentes concentrações de monômero disponível para os sítios ativos, porém, isto não tem se mostrado suficiente para um alargamento da distribuição de massas molares (Tabela 3).

Desta forma, a utilização de mais de um tipo de metaloceno foi avaliada através da formulação de um problema de otimização com a função objetivo da Equação 20. As variáveis

de decisão foram as constantes cinéticas $k_p^{1,2}$ e $k_{i\beta H \rightarrow C3}$ (caso sem hidrogênio, $pH_2/pC_3 = 0$) ou k_{iH} (caso com hidrogênio, $pH_2/pC_3 = 0,01$), todas pertencentes ao metaloceno adicionado (metaloceno B). As demais condições necessárias à otimização estão na Tabela 2. Em todas as situações a pressão parcial de propeno foi de 2 bar. A Tabela 5 mostra os resultados obtidos para duas diferentes PD^* com uma combinação de 50% entre os metalocenos A e B. Conforme mostrado, a PD alvo (PD^*) foi atingida, sem que algum resultado estivesse sobre a restrição.

Tabela 5 – Resultado da otimização para uma combinação de 50% de metaloceno A e B.

	$pH_2/pC_3 = 0$		$pH_2/pC_3 = 0,01$	
	6,0	8,0	6,0	8,0
PD alvo (PD^*)	6,0	8,0	6,0	8,0
Rest. M_n^a	>17	>17	>17	>17
PD	6,0	8,0	6,0	8,0
M_w^a	160,8	171,4	157,5	142,6
M_n^a	26,8	21,4	26,2	17,8
$[k_p^{1,2}]_B / [k_p^{1,2}]_A$	0,31	0,15	0,05	0,05
$[k_{i\beta H \rightarrow C3}]_B / [k_{i\beta H \rightarrow C3}]_A$	7,50	10,11	-	-
$[k_{iH}]_B / [k_{iH}]_A$	-	-	4,17	6,53
^a $\text{kg}_{pol} \cdot \text{mol}^{-1}$				

Comparando a massa molar (M_w) dos polímeros produzidos apenas com o metaloceno A (Tabela 3) e aquele produzido pela combinação dos metalocenos A e B (Tabela 5), é possível observar que o metaloceno B produz polímeros de massa molar mais baixa. Isto sugere que a polidispersão mais alta é produzida pela blenda dos polímeros produzidos por cada metaloceno dentro do reator, como esperado. Comparando os resultados com e sem hidrogênio pode-se observar que quando o hidrogênio está presente, a razão entre as constantes de propagação dos metalocenos A e B é constante. Neste caso é necessário considerar a reativação de cadeias dormentes, qual eleva a taxa de propagação através da reativação de cadeias dormentes. Neste sentido, os resultados na Tabela 5 mostram que o hidrogênio pode ser usado para regular a polidispersão no caso de catalisadores combinados, onde o mesmo par de metalocenos pode produzir polímeros de diferentes distribuições de massas molares.

A influência da fração de metaloceno é evidenciada na Figura 5 qual mostra a razão $[k_{IH}]_B/[k_{IH}]_A$ em função da fração de metaloceno A para uma $PD^*= 8$, enquanto a razão $[k_p^{1,2}]_B/[k_p^{1,2}]_A$ se manteve constante. Observa-se que, para frações mais elevadas de metaloceno A, mais elevada deve ser a constante $[k_{IH}]_B$ em relação a $[k_{IH}]_A$, isto é, mais diferente deve ser a esfera de coordenação os metalocenos.

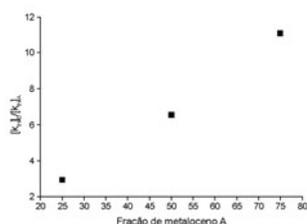


Figura 5 – Razão $[k_{IH}]_B/[k_{IH}]_A$ em função da fração de metaloceno A ($PD^*= 8,0$).

4. CONCLUSÕES

Através dos resultados obtidos por simulação, pode-se avaliar a importância do perfil de concentração de propeno na partícula sobre o alargamento da distribuição de massas molares. Apesar da concentração de propeno ser distinta para os sítios ativos ao longo do raio, isto não foi suficiente para gerar uma diferença significativa na velocidade de propagação. A combinação de metalocenos foi avaliada através do emprego de um problema de otimização dinâmica. Neste problema, as constantes cinéticas de propagação e terminação de cadeia, para o metaloceno adicionado, foram determinadas para a obtenção de uma polidispersão alvo. Através da combinação de metalocenos foi possível atingir as polidispersões desejadas, mostrando que o alargamento da distribuição de massas molares pode ser obtido escolhendo adequadamente a combinação do par de metalocenos.

5. REFERÊNCIA

BUSICO, V.; CIPULLO, R.; CHADWICK, J.C.; MODDER, J.F. E SUDMEIJER, O. Effects of Regiochemical and Stereochemical Errors on the Course of Isotactic Propene Polyinsertion Promoted by Homogeneous Ziegler-Natta Catalysis. *Macromol.*, v.27, p.7538-

7543, 1994.

COATES, G.W. Precise Control of Polyolefin Stereochemistry Using Single-Site Metal Catalysts. *Chem. Rev.*, v.100, p.1223-1252, 2000.

COEVOET, D.; CRAMAIL, H. e DEFFIEUX, A. U.V./visible Spectroscopic Study of the *rac*-Et(Ind)₂ZrCl₂/MAO Olefin Polymerization Catalytic System, 1 - Investigation in Toluene. *Macromol. Chem. Phys.*, v.199, p.1451-1457, 1998.

FISCHER, d. E MÜLHAUPT, R. Reversible and Irreversible Deactivation of Propene Polymerization Using Homogeneous Cp₂ZrCl₂/methylaluminoxano Ziegler-Natta Catalyst. *J. Organom. Chem.*, v.417, C17-C11, 1991.

HAAG, M. Síntese de Co- e Ter-polímeros de Etileno-Propileno a Partir de Catalisadores Metalocênicos Homogêneos e Heterogêneos. *Tese de Doutorado, UFRGS, Brasil, 2002.*

HAMIELEC, A.H. e SOARES, J.B.P. Polymerization Reaction Engineering: Metallocene Catalysts. *Prog. Polym. Sci.*, v.21, p.651-706, 1996.

HLATKY, G.G. Heterogeneous Single-Site Catalysts for Olefin Polymerization. *Chem. Rev.*, v.100, p.1347-1376, 2000.

HUTCHINSON, R.A.; CHEN, C.M. e RAY, W.H. Polymerization of Olefins Through Heterogeneous Catalysis X: Modeling of Particle Growth and Morphology. *J. App. Polym. Sci.*, v.44, p.1389-1414, 1992.

LÜTZOW, N., TIHMINGLOGLU, A., DANNER, R.P., DUDA, J.L., HAAN, A.D., WARNIER, G. E ZIELINSKI, J.M. Diffusion of Toluene and n-Heptane in Polyethylenes of Different Crystallinity. *Polym.*, v.40, p.2797-2803, 1999.

NAGEL, E.J.; KIRILLOV, V.A. e RAY, W.H. Prediction of Molecular Weight Distributions for High-Density Polyolefins. *Ind. Eng. Chem. Res. Dev.*, v.19, p.372-379, 1980.

OCHOTECO, E.; VECINO, M.; MONTES, M. e DE LA CAL, J. C. Kinetics and Properties in Metallocene Catalysed propene Polymerisations. *Chem. Eng. Sci.*, v.56, p.4169-4179, 2001.

PRZYBYLA, C.; WEIMANN, B. e FINK, G. Influence of the Particle Size Support on the Kinetics and Resulting Polymer Properties at the Polypropylene Polymerization With Heterogeneous Metallocene Catalysts; Part II: Development of a Model as Well as a Mathematical Simulation in: *Metallocene Catalyst for Synthesis Polymerization*, Ed. Kaminsky, Berlin: Springer (1999).

REID, R.C.; PRAUSNITZ, J.M. e SHERWOOD, T.K. The Properties of Gases and Liquids. 3rd Ed., New York: McGraw-Hill, 1977.

ROCCO, D.B.F. Modelagem e Simulação da Polimerização em Processo de Suspensão com Catalisador tipo Ziegler-Natta. *Dissertação de Mestrado, COPPE, Brasil, 1991.*