

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

**Modelagem e Simulação dos Reatores de  
Polimerização em Fase Líquida do  
Processo Spheripol**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Alex Sandro Reginato

**Porto Alegre**

**2001**

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

**Modelagem e Simulação dos Reatores de  
Polimerização em Fase Líquida do  
Processo Spheripol**

Alex Sandro Reginato

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

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

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

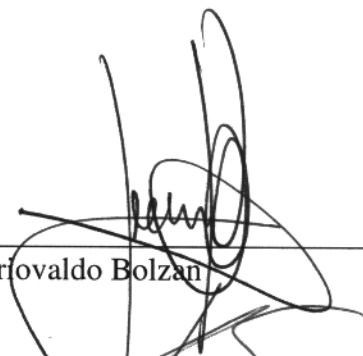
**Porto Alegre**

**2001**

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

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação *Modelagem e Simulação dos Reatores de Polimerização em Fase Líquida do Processo Spheripol*, elaborada por Alex Sandro Reginato, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia.

Comissão Examinadora:



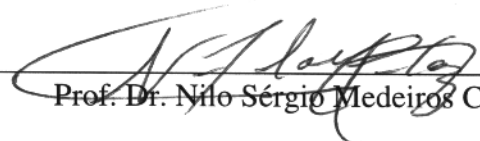
---

Prof. Dr. Arivaldo Bolzan



---

Profa. Dra. Keiko Wada



---

Prof. Dr. Nilo Sérgio Medeiros Cardozo

## **Agradecimentos**

Para a OPP Petroquímica S. A. pela oportunidade ímpar de desenvolver o trabalho em contato direto com o processo e num excelente ambiente de trabalho.

Para a CAPES, pelo suporte financeiro.

Ao professor Dr. Argimiro Resende Secchi e ao Eng. Dr. Jorge Jardim Zacca, responsáveis diretos pelo sucesso do trabalho.

A Aline e Carine, do Centro de Informações Tecnológicas da OPP Petroquímica, pela dedicação em buscar os artigos.

A Mariá, que tornou ainda mais agradáveis os anos dedicados a este trabalho.

# Sumário

<b>1. Introdução.....</b>	<b>1</b>
1.1 Motivação .....	1
1.2 Objetivos.....	2
1.3 Estrutura da Dissertação .....	2
<b>2. A produção de polipropileno .....</b>	<b>5</b>
2.1 Catalisadores para Produção de Polipropileno .....	5
2.1.1 Catalisadores de primeira geração .....	6
2.1.2 Catalisadores de segunda geração .....	7
2.1.3 Catalisadores de terceira geração .....	7
2.1.4 Catalisadores de quarta geração .....	8
2.1.5 Catalisadores de quinta geração .....	8
2.1.6 Catalisadores de sexta geração - metallocenos.....	8
2.1.7 O sistema catalítico.....	10
2.2 Processos de Polimerização.....	12
2.2.1 Processos de polimerização slurry.....	12
2.2.2 Processos de polimerização em solução.....	13
2.2.3 Processos de polimerização Bulk .....	14
2.2.4 Processos de polimerização em Fase Gás .....	15
2.3 O Processo <i>Spheripol</i> .....	16
2.4 A reação de polimerização de propileno .....	20
2.5 Referências Bibliográficas.....	23
<b>3. Modelagem dos reatores do processo <i>Spheripol</i>.....</b>	<b>25</b>
3.1 Modelo do reator .....	26
3.1.1 Modelo não ideal.....	27
3.1.2 Concentração efetiva .....	30
3.1.3 Balanço de energia .....	35
3.1.4 Cálculo da vazão de saída.....	36
3.2 Modelo cinético .....	37
3.2.1 Ativação de sítios .....	37
3.2.2 Iniciação de cadeia .....	38
3.2.3 Propagação de cadeia .....	38
3.2.4 Transferência de cadeia .....	39
3.2.5 Desativação de sítios .....	39
3.2.6 Transformação de sítios.....	40
3.2.7 Reativação de sítios .....	41
3.2.8 Eliminação de impurezas.....	41
3.2.9 Desativação de donor .....	41
3.3 Taxas de Reação .....	41
3.4 Propriedades do polímero.....	46

3.4.1	Grau de polimerização médio numeral.....	46
3.4.2	Polidispersão.....	47
3.4.3	Composição média do polímero.....	47
3.4.4	Massa molar média numeral.....	48
3.4.5	Massa molar média em massa.....	48
3.4.6	Comprimento médio das seqüências.....	48
3.4.7	Índice de Fluidez.....	49
3.5	Implementação do modelo.....	49
3.5.1	Interface entre o usuário e o modelo.....	50
3.5.2	Condições iniciais.....	52
3.6	Análise do modelo.....	52
3.6.1	Homopolimerização com um tipo de sítio.....	54
3.6.2	Homopolimerização com dois tipos de sítios.....	58
3.6.3	Copolimerização propeno - eteno com dois tipos de sítios.....	60
3.6.4	Influência do hidrogênio na taxa de polimerização.....	62
3.6.5	Equilíbrio de sítios.....	64
3.7	Conclusões.....	72
3.8	Referências bibliográficas.....	72
<b>4.</b>	<b>Análise de sensibilidade e estimação de parâmetros .....</b>	<b>75</b>
4.1	Análise de Sensibilidade.....	75
4.1.1	Análise das matrizes de sensibilidade.....	78
4.2	A estimação de parâmetros.....	79
4.2.1	Dados utilizados na estimação de parâmetros e na validação do modelo ....	79
4.2.2	Metodologia de estimação de parâmetros.....	80
4.2.3	Estimação de parâmetros para a planta bulk 1.....	81
4.2.4	Estimação de parâmetros para a planta bulk 2.....	85
4.3	Conclusões.....	97
4.4	Referências Bibliográficas.....	97
<b>5.</b>	<b>Estudo de caso.....</b>	<b>99</b>
5.1	Equacionamento do problema.....	99
5.1.1	Análise da pressão no interior da bomba.....	100
5.1.2	Análise da pressão na parte superior do reator.....	100
5.1.3	Análise dos erros de medida.....	103
5.1.4	Estudo de transições entre produtos.....	105
5.1.5	Influência da massa específica da mistura reacional sobre o ponto de bolha.....	109
5.1.6	Análise da influência da pressão sobre a temperatura do ponto de bolha..	111
5.2	Conclusões.....	112
5.3	Referências bibliográficas.....	113
<b>6.</b>	<b>Conclusões e sugestões .....</b>	<b>115</b>
<b>A.</b>	<b>Propriedades da operação vetorial.....</b>	<b>117</b>
A.1	Primeira propriedade.....	118
A.2	Segunda propriedade.....	118
A.3	Terceira propriedade.....	118

<b>B. Dedução das expressões para as taxas de reação dos momentos.....</b>	<b>121</b>
B.1 Momentos de ordem zero do polímero vivo .....	121
B.2 Momentos de ordem zero do polímero <i>bulk</i> .....	122
B.3 Momentos de ordem um do polímero vivo.....	123
B.4 Momentos de ordem um do polímero <i>bulk</i> .....	125
B.5 Momento de ordem dois do polímero <i>bulk</i> .....	125
<b>C. Cálculo do ponto de bolha da mistura reacional.....</b>	<b>129</b>
C.1 Modelo termodinâmico utilizado.....	130
C.2 Referências Bibliográficas.....	136
<b>D. Análise de valores singulares.....</b>	<b>139</b>
D.1 Decomposição em valores singulares.....	140
D.2 Comparação do modelo linear com o modelo não-linear e planta. ....	142
D.3 Referências Bibliográficas.....	143
<b>E. Nomenclatura .....</b>	<b>145</b>
<b>Lista de figuras .....</b>	<b>viii</b>
<b>Lista de tabelas .....</b>	<b>xi</b>

## Lista de figuras

<b>Figura 2.1:</b>	Conversão entre as formas cristalinas do $TiCl_3$ .....	6
<b>Figura 2.2:</b>	Etapas no processo de produção de polipropileno para cada geração de catalisadores.....	9
<b>Figura 2.3:</b>	Processo <i>Hercules</i> de produção de polipropileno em <i>slurry</i> .....	13
<b>Figura 2.4:</b>	Processo de Polimerização de Propeno em Solução da <i>Eastman</i> . ....	14
<b>Figura 2.5:</b>	Processo <i>Rexall</i> de Produção de Polipropileno em Fase Líquida.....	15
<b>Figura 2.6:</b>	Processo <i>Unipol</i> para produção de polipropileno.....	16
<b>Figura 2.7:</b>	Reator <i>loop</i> utilizado no processo <i>Spheripol</i> .....	18
<b>Figura 2.8:</b>	Processo <i>Spheripol</i> de produção de polipropileno. ....	19
<b>Figura 2.9:</b>	Possíveis formas estruturais do polipropileno.....	21
<b>Figura 2.10:</b>	Inserção de propeno à cadeia polimérica na posição 1-2. ....	21
<b>Figura 2.11:</b>	Inserção de propeno à cadeia polimérica na posição 2-1. ....	21
<b>Figura 2.12:</b>	Mecanismo bimetálico.....	22
<b>Figura 2.13:</b>	Mecanismo monometálico.....	23
<b>Figura 3.1:</b>	Representação esquemática do modelo distribuído de reator <i>loop</i> (Zacca, 1991).....	26
<b>Figura 3.2:</b>	Variação da relação entre as concentrações na saída do reator e dentro do reator em função de $w_{P,R}$ para diversos valores de $Fd$ .....	30
<b>Figura 3.3:</b>	Regiões de uma partícula de polímero semi-cristalino.....	31
<b>Figura 3.4:</b>	Relação entre a concentração efetiva e a concentração <i>bulk</i> para diversos valores de fator de inchamento em função da fração volumétrica de polímero.....	33
<b>Figura 3.5:</b>	Valores limites para a fração volumétrica de polímero em função da cristalinidade e fator de inchamento.....	34
<b>Figura 3.6:</b>	Concentração de monômero e massa específica da mistura reacional. ....	54
<b>Figura 3.7:</b>	Produção instantânea e vazão mássica de polímero na saída do reator.....	55
<b>Figura 3.8:</b>	Influência do fator de descarga do reator 1 sobre a produção dos reatores. ....	56
<b>Figura 3.9:</b>	Influência do fator de descarga do reator 1 sobre o tempo de residência do polímero nos reatores. ....	56
<b>Figura 3.10:</b>	Peso molecular médio em massa e concentração de hidrogênio.....	57
<b>Figura 3.11:</b>	Índice de fluidez e concentração de hidrogênio. ....	58
<b>Figura 3.12:</b>	Polidispersão prevista pelo modelo com um tipo de sítio e com dois tipos de sítios. ....	59
<b>Figura 3.13:</b>	Distribuição dos tipos de sítios.....	60
<b>Figura 3.14:</b>	Composição molar do polímero em função do tipo de sítio.....	61
<b>Figura 3.15:</b>	Comprimento médio das sequências de cada monômero na cadeia polimérica. ....	62
<b>Figura 3.16:</b>	Variação da constante global da taxa de propagação de cadeia em função da concentração de hidrogênio para diversos valores da constante de equilíbrio.....	66
<b>Figura 3.17:</b>	Concentração de hidrogênio nos dois reatores. ....	67



<b>Figura 3.18:</b> Variação na produção dos reatores em função da variação da concentração de hidrogênio utilizando o mecanismo de ativação de sítios por hidrogênio.....	68
<b>Figura 3.19:</b> Distribuição dos tipos de sítios modificada pelo efeito da concentração de hidrogênio segundo o mecanismo de ativação de sítios potenciais.....	69
<b>Figura 3.20:</b> Variação da distribuição de sítios em função da reativação de sítios por hidrogênio.....	69
<b>Figura 3.21:</b> Efeito da reativação de sítios na produção individual dos reatores.....	70
<b>Figura 3.22:</b> Produção individual dos reatores de acordo com o mecanismo de equilíbrio de sítios.....	71
<b>Figura 3.23:</b> Composição de tipos de sítios ativos segundo o mecanismo de ativação de sítios para $K=1000 \text{ m}^3/\text{kgmol}$ .....	71
<b>Figura 4.1:</b> Metodologia para estimação de parâmetros.....	81
<b>Figura 4.2:</b> Produção do reator 1 para o conjunto de dados utilizado na estimação de parâmetros.....	82
<b>Figura 4.3:</b> Produção do reator 2 para o conjunto de dados utilizados na estimação de parâmetros.....	83
<b>Figura 4.4:</b> Índice de fluidez para o segundo reator para o conjunto de dados utilizado na estimação de parâmetros.....	83
<b>Figura 4.5:</b> Produção do reator 1 para o segundo conjunto de dados.....	84
<b>Figura 4.6:</b> Produção do reator 2 para o segundo conjunto de dados.....	84
<b>Figura 4.7:</b> Índice de fluidez experimental e simulado para o conjunto de dados utilizados como validação.....	85
<b>Figura 4.8:</b> Saídas do reator 1 para o conjunto de dados utilizado na estimação de parâmetros.....	86
<b>Figura 4.9:</b> Saídas do reator 2 para o conjunto de dados utilizados na estimação de parâmetros.....	86
<b>Figura 4.10:</b> Saídas do reator 1 para um segundo conjunto de dados.....	87
<b>Figura 4.11:</b> Saídas do reator 2 para um segundo conjunto de dados.....	87
<b>Figura 4.12:</b> Produção medida e predita pelo modelo para o produto A. A predição é baseada nos parâmetros estimados anteriormente.....	94
<b>Figura 4.13:</b> Produções para o produto A com os parâmetros estimados para o mesmo conjunto de dados utilizado na estimação de parâmetros.....	95
<b>Figura 4.14:</b> Índice de fluidez para o produto A para o mesmo conjunto de dados utilizado na estimação de parâmetros.....	96
<b>Figura 4.15:</b> Produções para o produto A para um conjunto diferente de dados.....	96
<b>Figura 5.1:</b> Posição de medição da pressão e pontos de baixa pressão do reator.....	100
<b>Figura 5.2:</b> Variação típica da temperatura do ponto de bolha e da temperatura do reator 1.....	104
<b>Figura 5.3:</b> Variação típica da temperatura do ponto de bolha e da temperatura do reator 2.....	105
<b>Figura 5.4:</b> Variação na folga com a concentração de hidrogênio no reator.....	106
<b>Figura 5.5:</b> Temperatura do ponto de bolha e temperatura do reator 1 durante a transição.....	107
<b>Figura 5.6:</b> Temperatura do ponto de bolha e temperatura do reator 2 durante a transição.....	107
<b>Figura 5.7:</b> Variação da folga durante as transições.....	108

<b>Figura 5.8:</b> Alterações no processo efetuadas para manter o índice de fluidez constante e diminuir a massa específica da mistura. ....	110
<b>Figura 5.9:</b> Variação da temperatura do ponto de bolha com a massa específica da mistura. ....	110
<b>Figura 5.10:</b> Aumento da temperatura do ponto de bolha da mistura em função do aumento da pressão de operação. ....	111
<b>Figura 5.11:</b> Aumento do rendimento catalítico global em função do aumento da temperatura. ....	112
<b>Figura C.1:</b> Constantes de Henry para os sistemas binários envolvidos para diferentes temperaturas.....	131

## Lista de tabelas

<b>Tabela 2.1:</b> Desempenho das diferentes gerações de catalisadores.....	9
<b>Tabela 3.1:</b> Vetor de estados do modelo .....	49
<b>Tabela 3.2:</b> Dados cinéticos a 70°C utilizados na análise do modelo.....	52
<b>Tabela 3.3:</b> Dados de processo utilizados na análise do modelo.....	53
<b>Tabela 3.4:</b> Degraus na concentração de hidrogênio.....	66
<b>Tabela 4.1:</b> Análise de sensibilidade paramétrica para as constantes cinéticas e o fator de descarga.....	77
<b>Tabela 4.2:</b> Análise de sensibilidade a entradas do modelo.....	78
<b>Tabela 4.3:</b> Parâmetros estimados e estimativas iniciais e finais para a planta <i>bulk 1</i> . ...	82
<b>Tabela 4.4:</b> Parâmetros estimados para a planta <i>bulk 2</i> . .....	88
<b>Tabela 4.5:</b> Matriz de covariância para os parâmetros estimados.....	92
<b>Tabela 4.6:</b> Desvios padrão para os parâmetros estimados para a planta <i>bulk 2</i> . .....	92
<b>Tabela 4.7:</b> Matriz de correlação entre os parâmetros estimados.....	93
<b>Tabela 4.8:</b> Parâmetros estimados para a planta <i>bulk 2</i> para o produto <i>A</i> . .....	95
<b>Tabela 5.1:</b> Parâmetros da equação de Einstein generalizada segundo Thomas.....	102
<b>Tabela 5.2:</b> Erros de medida dos instrumentos.....	103
<b>Tabela C.1:</b> Parâmetros para a constante de Henry.....	132
<b>Tabela C.2:</b> Constantes utilizadas pelo modelo de PR.....	134
<b>Tabela C.3:</b> Parâmetros de iteração binária de Peng-Robinson.....	134
<b>Tabela C.4:</b> Fator de compressibilidade de Rackett.....	136
<b>Tabela D.1:</b> Matriz de sensibilidade a entradas.....	139
<b>Tabela D.2:</b> Matriz <i>U</i> da decomposição em valores singulares. ....	140
<b>Tabela D.3:</b> Matriz <i>S</i> da decomposição em valores singulares. ....	140
<b>Tabela D.4:</b> Matriz <i>V</i> da decomposição em valores singulares.....	140
<b>Tabela D.5:</b> Direções das entradas reais da planta. ....	141
<b>Tabela D.6:</b> Direções das saídas reais da planta.....	142
<b>Tabela D.7:</b> Direções das saídas do modelo linearizado.....	142
<b>Tabela D.8:</b> Direções de saídas previstas pelo modelo não linear. ....	142

## **Abstract**

The Spheripol process is, nowadays, one of the most used in polypropylene and its copolymers production. The process is composed of two loop reactors in series that can be followed by one or two gas phase reactors, also in series. In this work, a model for the loop reactors is presented. The loop reactors are modelled as non-ideal CSTR. The kinetic scheme used is comprehensive and able to lead with multisite copolymerization. A qualitative model analysis is performed with parameters presented in the literature. A quantitative model analysis is performed with actual plant data and, based on this data, a parameter estimation and a model validation is performed. Finally, the adjusted model is used in a case study together with a liquid-vapor thermodynamic model for the reaction system based on Henry's law and Peng-Robinson equation of state.

**Keywords: modeling and simulation, loop reactor, Spheripol, polymerization, parameter estimation, vapor-liquid equilibrium, PP.**

## Resumo

O processo *Spheripol* é, atualmente, um dos mais utilizados na produção industrial de polipropileno e seus copolímeros. É composto por dois reatores tipo *loop* em série e, em alguns casos, um ou dois reatores tipo fase gás também em série. Neste trabalho é apresentado um modelo para os reatores *loop* do processo *Spheripol*. Os reatores *loop* são modelados como CSTR não ideais. O esquema cinético implementado é relativamente amplo, sendo capaz de englobar copolimerizações multisítio. Uma análise qualitativa do modelo é feita utilizando parâmetros cinéticos presentes na literatura e uma análise quantitativa do modelo é feita com base em dados reais de planta industrial. Ainda com base em dados de planta é feita uma estimação de parâmetros e a validação do modelo. Finalmente, o modelo com parâmetros estimados é aplicado num estudo de caso no qual também é criado um modelo de equilíbrio termodinâmico para a mistura reacional baseado na lei de Henry e na equação de estado de Peng-Robinson.

**Palavras-chave:** modelagem e simulação, reator loop, Spheripol, polimerização, estimação de parâmetros, equilíbrio líquido-vapor, PP.

# Capítulo 1

## Introdução

### 1.1 Motivação

Modelos matemáticos dinâmicos de processos são ferramentas auxiliares em diversas áreas da engenharia. Entre as aplicações, destacam-se o desenvolvimento de controladores, o estudo de processos e o desenvolvimento de produtos.

Na engenharia de controle, muitas vezes é necessário conhecer o comportamento do processo quando sofre alguma perturbação. Neste caso, pode-se experimentar diretamente no processo e analisar sua resposta. Experimentos deste tipo além de demorados, em geral são economicamente inviáveis. Modelos matemáticos 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 se está mais interessado nas não linearidades do modelo e nos ganhos em relação às entradas 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 à engenharia de processos 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.

Além de ser academicamente interessante, a modelagem de reatores de polimerização, por tudo o que foi exposto, é de muito interesse industrial por permitir estudos variados tanto qualitativa quanto quantitativamente.

## 1.2 Objetivos

Este trabalho tem como objetivos principais o desenvolvimento de um modelo para os reatores *loop* do processo *Spheripol* e o ajuste de parâmetros de forma que o modelo seja capaz de representar qualitativa e quantitativamente a produção da planta e propriedades básicas do polímero produzido.

Com esta finalidade, é apresentado um modelo baseado nos princípios da conservação de massa e energia, com um esquema cinético amplo para permitir estudos além dos abordados nesta dissertação, onde será abordado principalmente casos de homopolimerização de propeno. O modelo cinético é genérico em termos de número de monômeros envolvidos e número de sítios considerados na descrição do catalisador.

A aplicação na engenharia de processos é ilustrada através de um estudo de caso, onde um problema específico de uma unidade industrial é abordado. A mistura da modelagem de reatores de polimerização e da modelagem termodinâmica do sistema reacional permite estudos de otimização de condições de operação dos reatores.

## 1.3 Estrutura da Dissertação

Esta dissertação apresenta-se dividida em seis capítulos, conforme descritos a seguir:

### Capítulo 1 - Introdução

### Capítulo 2 - Processos e catalisadores para produção de polipropileno

Apresenta de forma sucinta a evolução dos sistemas catalíticos e dos processos de polimerização de olefinas, em especial do propileno, ao longo dos últimos 50 anos. É uma retrospectiva que tem a intenção de situar o leitor no atual estágio de desenvolvimento dos processos de polimerização e desta forma melhor compreender o processo estudado neste trabalho. Um destaque especial será dado ao processo *Spheripol* de produção de polipropileno em fase líquida, objeto desta dissertação.

### Capítulo 3 - Modelo dos reatores do processo *Spheripol*

O capítulo 3 é o centro do trabalho. As considerações feitas para os modelos cinético e do reator são apresentadas. Os fenômenos que envolvem a polimerização de propileno em fase líquida são abordados e equacionados de acordo com trabalhos prévios e algumas inovações são inseridas. Na parte final do capítulo, algumas simulações de ordem qualitativa demonstram a utilização do modelo. As simulações envolvem desde o modelo cinético mais simples até copolimerizações com mais de um tipo de sítio.

**Capítulo 4 - Análise de sensibilidade e estimação de parâmetros**

Neste capítulo é apresentada uma metodologia de análise de sensibilidade e estimação de parâmetros utilizada para ajustar os parâmetros do modelo a dados de processo. A estimação de parâmetros é realizada com dados provenientes das plantas de polimerização de propileno. Neste capítulo também é feita a validação do modelo.

**Capítulo 5 - Estudo de caso**

O capítulo 5 mostra a utilização do modelo para resolver um problema real da indústria. A temperatura do ponto de bolha da mistura reacional limita a temperatura de operação do reator. Para encontrar os limites de operação e desta forma otimizar a temperatura de operação, um modelo termodinâmico capaz de prever a temperatura do ponto de bolha foi acoplado ao modelo de reator. A aplicação do modelo proposto juntamente com o modelo termodinâmico permite estudos mais avançados utilizando simulações de condições operacionais em casos específicos.

**Capítulo 6 - Conclusões e sugestões**

O capítulo 6 mostra as conclusões obtidas deste trabalho e abre um leque de novas possibilidades de estudo na área de forma a melhorar os resultados e aumentar o número de aplicações para o modelo.





## Capítulo 2

### A produção de polipropileno

O polipropileno (PP) é um dos mais importantes materiais plásticos produzidos atualmente. Sua importância deve-se principalmente à alta versatilidade nas aplicações. As propriedades mecânicas do polipropileno, intermediárias ao polietileno e ao poliestireno, mas com resistência maior à temperatura, permitiram a rápida penetração no mercado (Moore, 1996). A produção atual de polipropileno está em torno de 23000 kt/ano, perdendo apenas para o PVC, com cerca de 27000 kt/ano.

Os processos de produção de polipropileno tem progredido durante as últimas décadas de forma contínua. Esta evolução se deve em muito aos avanços tecnológicos na produção de catalisadores com maior rendimento e especificidade. Com estes avanços, os processos de produção de polipropileno tornaram-se mais simples, eliminando etapas de remoção de catalisador e de polímero atático (cera).

#### 2.1 Catalisadores para Produção de Polipropileno

Os catalisadores desempenham um papel fundamental na produção de polipropileno. As características do sistema catalítico definem não apenas o rendimento do catalisador, mas também as propriedades do polímero formado. O sucesso do polipropileno como resina industrial deve-se em grande parte aos avanços obtidos nos sistemas catalíticos.

A maior parte dos processos de produção de polipropileno utilizam catalisadores Ziegler-Natta (Z-N). Um catalisador Z-N pode ser definido como um composto de metal de transição capaz de inserir continuamente unidades monoméricas em uma cadeia polimérica (Moore, 1996). Geralmente, mas não necessariamente, o catalisador é formado por dois componentes, um sal de metal de transição (geralmente um haleto) e um composto organometálico, que é o ativador de sítios, também chamado de cocatalisador.

Karl Ziegler, em 1953, foi o primeiro a produzir polietileno utilizando uma mistura de  $\text{TiCl}_4/\text{AlR}_3$ . Logo após, em 1954, Giulio Natta conseguiu produzir polipropileno utilizando o mesmo sistema catalítico. O polipropileno produzido com este sistema possuía isotaticidade muito baixa, entre 30 e 40%. Natta, logo em seguida, percebeu que, substituindo o  $\text{TiCl}_4$  solúvel por  $\text{TiCl}_3$  cristalino, é possível obter polipropileno com isotaticidade entre 80 e 90%.

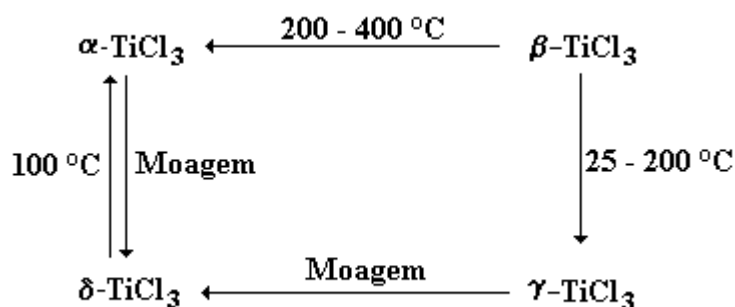
Deste então, o polipropileno isotático se tornou um dos mais importantes materiais plásticos produzidos e muito trabalho tem sido feito no sentido de produzir catalisadores mais eficientes tanto ao nível de rendimento como ao nível de isotaticidade.

A evolução dos sistemas catalíticos para produção de poliolefinas, em especial polipropileno, pode ser dividida em etapas. Cada etapa representa um avanço e o seu entendimento é fundamental para a compreensão do estágio atual dos processos de polimerização. A seguir são apresentadas sucintamente as etapas de desenvolvimento dos catalisadores Z-N.

### 2.1.1 Catalisadores de primeira geração

Também conhecidos como catalisadores convencionais, foram os primeiros a serem usados na polimerização estereoespecífica de olefinas. Desenvolvidos por K. Ziegler e G. Natta (1955), consistem basicamente de tricloreto de titânio sólido ( $\text{TiCl}_3$ ) cocristalizado com um haleto de alumínio ( $\text{AlCl}_3$ ), como resultado da redução do  $\text{TiCl}_4$  com um composto organo-alumínio (ex. cloreto de dietil-alumínio (DEAC) -  $\text{AlCl}_2\text{Et}_2$  - ou cloreto de trietil-alumínio (TEA) -  $\text{AlClEt}_3$ ).

O  $\text{TiCl}_3$  apresenta quatro tipos diferentes de estruturas cristalinas:  $\alpha$  (hexagonal),  $\beta$  (linear),  $\gamma$  (cúbica) e  $\delta$  (intermediária entre hexagonal e cúbica). Entre estas formas, a  $\gamma$  e a  $\delta$  são especialmente ativas na polimerização estereoespecífica de olefinas (Zacca, 1991). A conversão entre as formas cristalinas do  $\text{TiCl}_3$  é feita através de tratamento térmico e moagem, conforme mostra a figura 2.1.



**Figura 2.1:** Conversão entre as formas cristalinas do  $\text{TiCl}_3$ .

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 exigiam 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). O aumento da fração de Ti ativo gerou uma segunda geração de catalisadores Z-N.

### **2.1.2 Catalisadores de segunda geração**

A segunda geração de catalisadores Z-N, também conhecidos como catalisadores modificados, é obtida dos catalisadores de primeira geração após:

- Tratamento químico com doadores de elétrons, por exemplo di-n-butil éter e;
- Deposição do catalisador sobre um suporte inerte, como  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{CaO}$ .

Os catalisadores de segunda geração mostraram-se adequados para polimerização tanto de eteno como de propeno. Embora a atividade do catalisador de segunda geração seja de 6 a 10 vezes maior que a do catalisador de primeira geração, a remoção do catalisador ainda é necessária pelos mesmos motivos expostos anteriormente. A isotaticidade obtida com catalisadores de segunda geração fica 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  $150 \text{ m}^2/\text{g}$  enquanto que os catalisadores de primeira geração apresentavam área superficial entre 30 e  $40 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Os catalisadores de segunda geração permitem um certo controle morfológico e, usados com DEAC (cloreto de dietil-alumínio) como cocatalisador, ainda são utilizados em alguns processos.

### **2.1.3 Catalisadores de terceira geração**

A terceira geração de catalisadores Z-N (catalisadores de alto rendimento) surgiu na década de 70 devido a estudos na área de produção comercial de polipropileno e polietileno. As principais características são o uso do  $\text{MgCl}_2$  como suporte e a introdução do doador de elétrons interno (donor interno) como um componente efetivo do catalisador e de um doador

de elétrons externo (donor externo). Os doadores de elétrons são bases de Lewis como por exemplo ésteres, silanos e aminas.

Este catalisador suportado em  $MgCl_2$  e modificado pelo doador de elétrons possui atividade suficiente para evitar a extração do catalisador do polímero. No entanto, ainda exige a remoção de polímero atático que, dependendo das condições de processo, constitui de 6 a 10% do total de polímero. 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.

#### **2.1.4 Catalisadores de quarta geração**

A quarta geração de catalisadores possuem suporte esférico e alto rendimento e isotaticidade. Uma nova combinação de doadores de elétrons, os diésteres, como donor interno e silanos como donor externo melhoraram significativamente o rendimento e isotaticidade do polímero. Finalmente a isotaticidade atingiu índices que permitem a comercialização do polímero atático formado juntamente com o polímero isotático, sem prejudicar as propriedades mecânicas do produto. Com isso, o processo de polimerização foi simplificado, diminuindo o custo de produção.

Este catalisador é utilizado em grande parte das indústrias de polipropileno atualmente.

#### **2.1.5 Catalisadores de quinta geração**

Na segunda metade da década de 80, foi descoberto um novo tipo de doadores de elétrons, os diéteres (especialmente os 1-3 diéteres) que, se usados como donors internos, promovem extremamente alta isotaticidade e rendimento sem necessidade de um donor externo. Estes catalisadores ainda não são usados industrialmente mas, devido a alta potencialidade, podem ser chamados de catalisadores de quinta geração.

#### **2.1.6 Catalisadores de sexta geração - metallocenos**

Catalisadores homogêneos de alta especificidade e rendimento podem ser obtidos combinando metais de transição, como Hf ou Zr com metil-aluminoxano (MAO). Este catalisador é capaz de gerar polipropileno tanto isotático como sindiotático com rendimentos e especificidades bastante altos. A descoberta gerou grande interesse tanto da indústria como do meio acadêmico tanto pela motivação científica como pela possibilidade de gerar produtos com propriedades impossíveis com catalisadores obtidos até então. Por estas inovações, pode-se considerar os metallocenos como uma sexta geração de catalisadores.

Os processos de produção dos catalisadores são um tanto complexos. Envolvem etapas de moagem, tratamento térmico e químico que são fundamentais para definir as propriedades do catalisador. O objetivo aqui é apresentar apenas uma introdução para que se perceba a importância da evolução dos sistemas catalíticos na definição do atual estágio dos processos de polimerização. Um estudo aprofundado das etapas envolvidas na produção de catalisadores vai além dos objetivos deste trabalho.

Uma comparação do desempenho dos catalisadores de cada geração é apresentada em Moore (1996) baseado em dados obtidos em reatores de laboratório. Embora as condições de reação não sejam mantidas para todos os catalisadores, pode-se ter uma idéia do avanço obtido nos sistemas catalíticos. A tabela 2.1 mostra os resultados.

**Tabela 2.1:** Desempenho das diferentes gerações de catalisadores

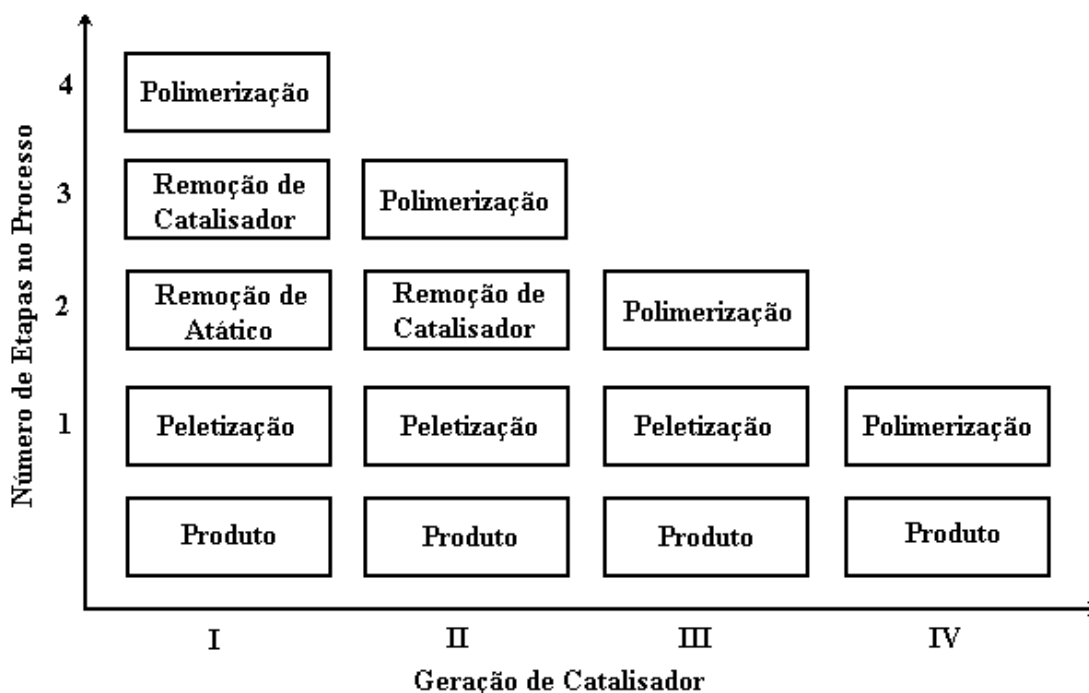
Geração	Composição	Produtividade <sup>a</sup> (kg PP/ g cat)	Isotaticidade (%)	Controle morfológico
1 <sup>a</sup>	$\delta$ -TiCl <sub>3</sub> /0.33AlCl <sub>3</sub> + DEAC	0,8 - 1,2	90 - 94	Impossível <sup>b</sup>
2 <sup>a</sup>	$\delta$ -TiCl <sub>3</sub> + DEAC	3 - 5 (10 - 15)	94 - 97	Possível
3 <sup>a</sup>	TiCl <sub>4</sub> /Ester/MgCl <sub>2</sub> + AlR <sub>3</sub> /Ester	5 - 10 (15 - 30)	90 - 95	Possível
4 <sup>a</sup>	TiCl <sub>4</sub> /Diéster/MgCl <sub>2</sub> + TEA/Silano	10 - 25 (30 - 60)	95 - 99	Possível
5 <sup>a</sup>	TiCl <sub>4</sub> /Diéster/MgCl <sub>2</sub> + TEA	25 - 35 (70 - 120)	95 - 99	Possível
6 <sup>a</sup>	Zirconoceno + MAO	(5 - 9.10 <sup>3</sup> ) <sup>c</sup>	90 - 99	Ainda não obtido

<sup>a</sup> Polimerização *slurry* em hexano, pressão de monômero 0,7 MPa, 4 h, hidrogênio para controle de peso molecular (valores entre parenteses são para polimerização em massa durante 2 h a 70 °C com H<sub>2</sub>).

<sup>b</sup> Só é possível com TiCl<sub>3</sub> reduzido com alquil-Al com tamanho de partícula de 200-300  $\mu$ m.

<sup>c</sup> Uma hora de polimerização.

Ainda para ilustrar a importância das melhorias obtidas nos catalisadores, a figura 2.2 mostra as etapas envolvidas no processo para cada geração de catalisadores utilizados nas indústrias de produção de polipropileno (IC, 1989).



**Figura 2.2:** Etapas no processo de produção de polipropileno para cada geração de catalisadores.

### **2.1.7 O sistema catalítico**

Os diferentes componentes do sistema catalítico possuem papéis específicos na produção de polipropileno com catalisadores Z-N. Embora ainda não se conheça completamente as reações e interações entre os componentes, alguns pontos são aceitos e apresentados a seguir.

#### ***Suporte catalítico***

A função do suporte catalítico é principalmente aumentar a área superficial de catalisador exposta para polimerização. A estrutura altamente porosa permite que se obtenham áreas específicas muito altas. O suporte que apresentou mais vantagens para os catalisadores Z-N foi o  $MgCl_2$ . As razões pelas quais isto acontece são:

- Eficiente acesso ao metal ativo como uma consequência da estrutura desorganizada do cloreto de magnésio;
- Produção de pequenas partículas esféricas que é possível juntando um doador de elétrons (donor interno) que evita a aglomeração das partículas, originando partículas de polímero também esféricas (fenômeno da réplica), o que permite a exclusão da etapa de peletização;
- Aumento da reatividade dos sítios ativos por causa do efeito do íon magnésio que é menos eletronegativo que o metal de transição.

#### ***Cocatalisador***

O cocatalisador é utilizado no sistema catalítico como um ativador de sítios. Os centros ativos são produzidos pela interação entre o catalisador sólido que contém o metal de transição e o composto organometálico. A altas concentrações de cocatalisador, ocorre um decréscimo na isotaticidade, enquanto que a baixas concentrações a atividade catalítica é baixa. Por isso, existe uma concentração ótima onde tanto a isotaticidade como o rendimento são satisfatórios. Para catalisadores convencionais (primeira geração), o ponto ótimo está em relações molares Al/Ti menores que um, enquanto que para catalisadores suportados a relação ótima fica entre 10 e 50. Mesmo sem a adição de doador de elétrons externo, é possível obter isotaticidades maiores que 90% apenas ajustando a relação molar Al/Ti (Busico et al., 1986). Além disso, o cocatalisador é utilizado, muitas vezes, em excesso para eliminar impurezas do sistema reacional por possuir alta reatividade com compostos que contenham hidroxilas (por exemplo a água) e com o oxigênio, que são venenos poderosos para o catalisador.

O cocatalisador utilizado em catalisadores suportados em  $MgCl_2$  são invariavelmente compostos organometálicos de alumínio. O trietil-alumínio (TEA) e o tri-iso-butil-alumínio (TIBA) são de longe os mais utilizados.

### *Doador de elétrons (bases de Lewis)*

Os catalisadores mais utilizados atualmente nos processos de polimerização de polipropileno utilizam doadores de elétrons de forma a aumentar o rendimento e especificidade do polímero.

A coordenação superficial do  $TiCl_4$  com o  $MgCl_2$  resulta na geração de uma grande variedade de sítios ativos, sendo que apenas uma fração é altamente isoespecífica para a produção de polipropileno (Busico et al., 1991). Escolhas diferentes de bases de Lewis podem produzir diferentes distribuições de espécies ativas à polimerização e conseqüentemente alterar a especificidade do catalisador.

Muitos compostos tem sido usados como doadores de elétrons, tais como esterés, éteres, álcoois, silanos e aminas.

### **Doador de elétrons interno**

O doador de elétrons interno (donor interno) é colocado juntamente com o suporte catalítico e possui as seguintes funções:

- Aumentar a área superficial do suporte pois evita a aglomeração;
- Direcionar a coordenação do  $TiCl_4$  para as faces do  $MgCl_2$  onde os centros estereoespecíficos podem ser formados;
- Alterar a solubilidade do  $MgCl_2$  quando o suporte é sintetizado por precipitação.

### **Doador de elétrons externo**

O doador de elétrons externo é juntado ao catalisador antes de iniciar o processo de polimerização e possui as seguintes funções:

- Envenenar seletivamente sítios não estereoespecíficos;
- Transformar sítios atáticos em sítios isotáticos;
- Aumentar a taxa de propagação por um efeito eletrônico sobre os sítios ativos.



## 2.2 Processos de Polimerização

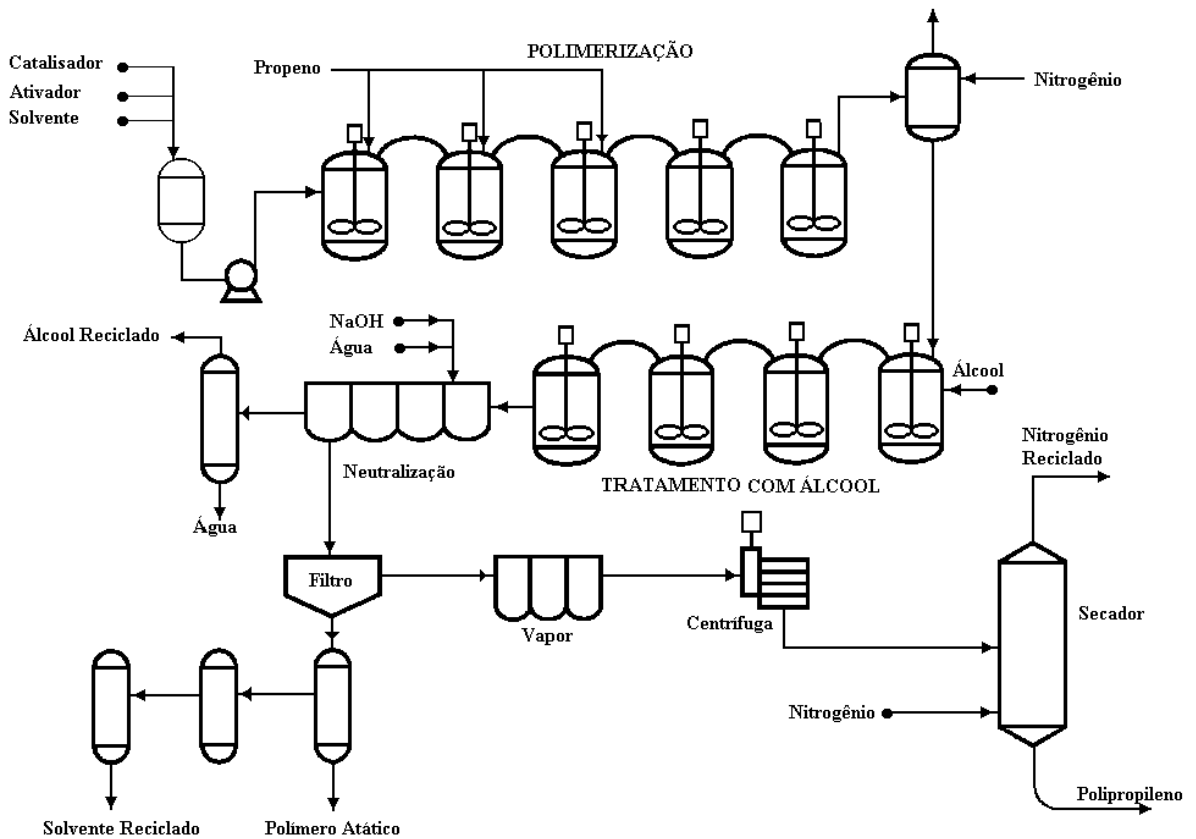
Os processos utilizados para produção de polipropileno inicialmente foram projetados para lidar com as limitações dos catalisadores Z-N disponíveis. A remoção do catalisador do produto e a separação do polímero atático eram requeridos para obtenção de um produto adequado (Moore, 1996). Com o desenvolvimento dos catalisadores, os processos foram simplificados. Os mais importantes processos de polimerização de propileno existentes podem ser divididos em quatro tipos:

- 1 – Processos de polimerização em lama (*slurry*);
- 2 - Processos de polimerização em solução;
- 3 – Processos de polimerização em massa (*bulk*);
- 4 – Processos de polimerização em fase gás.

### 2.2.1 Processos de polimerização *slurry*

A polimerização *slurry* de olefinas em séries de reatores CSTR é um processo comum para a produção comercial de homopolímeros, copolímeros aleatórios e copolímeros de impacto com catalisadores Ziegler-Natta (Soares e Hamielec, 1996). A homopolimerização pode ser efetuada em um ou mais reatores em série. As condições de reação podem ser iguais ou diferentes em cada reator, produzindo assim *grades* diferentes em cada reator. Copolímeros aleatórios são obtidos injetando o comonômero juntamente com o monômero principal sob condições de reação semelhantes às da produção de homopolímeros. A produção de copolímeros de alto impacto (heterofásicos) necessita de pelo menos dois reatores (Debling et al., 1997). Apenas um monômero é injetado ao primeiro reator, que produz conseqüentemente homopolímero. Uma mistura de monômeros é injetada nos reatores subseqüentes e desta forma produz a fase copolimérica internamente à fase homopolimérica. A fase aleatória é responsável pelo aumento da resistência ao impacto da matriz homopolimérica produzida no primeiro conjunto de reatores. Um exemplo de processo *slurry* é o *Hercules*. Na forma original, utiliza querosene como solvente. A desativação do catalisador é feita com álcool e possui equipamentos para separação de atático. A figura 2.3 mostra o processo *Hercules*.

Embora os processos *slurry* possuam um custo alto quando comparados a processos mais modernos, ainda existem diversas plantas operando. A causa principal são as características diferenciadas do polímero formado nestes processos, como a alta polidispersão que pode ser obtida. Em alguns casos, a produção do polímero atático também é economicamente viável.



**Figura 2.3:** Processo *Hercules* de produção de polipropileno em *slurry*.

### 2.2.2 Processos de polimerização em solução

A polimerização em solução é possível acima de 140 °C onde o polipropileno cristalino é solúvel em hidrocarbonetos alifáticos. O calor liberado pode ser convertido adequadamente em vapor. O processo *Eastman*, mostrado na figura 2.4 é o único que opera em solução. Como os catalisadores Z-N convencionais não são suficientemente estereoespecíficos nestas temperaturas, utiliza-se um catalisador contendo compostos de lítio como o hidreto de alumínio e lítio. Os componentes do catalisador, monômeros e solvente são continuamente injetados no reator de polimerização. Os monômeros remanescentes são removidos por despressurização da solução e são reciclados. Em seguida, é adicionado mais solvente para reduzir a viscosidade da solução, facilitando a remoção do catalisador residual por filtração. A solução é então concentrada em uma série de evaporadores na seção de concentração. O polímero sólido é obtido por extrusão desvolatizadora. Uma purificação adicional é obtida por extração do polímero sólido com heptano ou outro hidrocarboneto, o qual também remove o polímero atático. Finalmente o polímero isotático é separado do solvente num secador. Este processo foi utilizado na produção de polipropileno com propriedades físicas muito específicas que não eram possíveis nos processos *slurry*. Atualmente este processo já não é mais utilizado na produção de polipropileno.

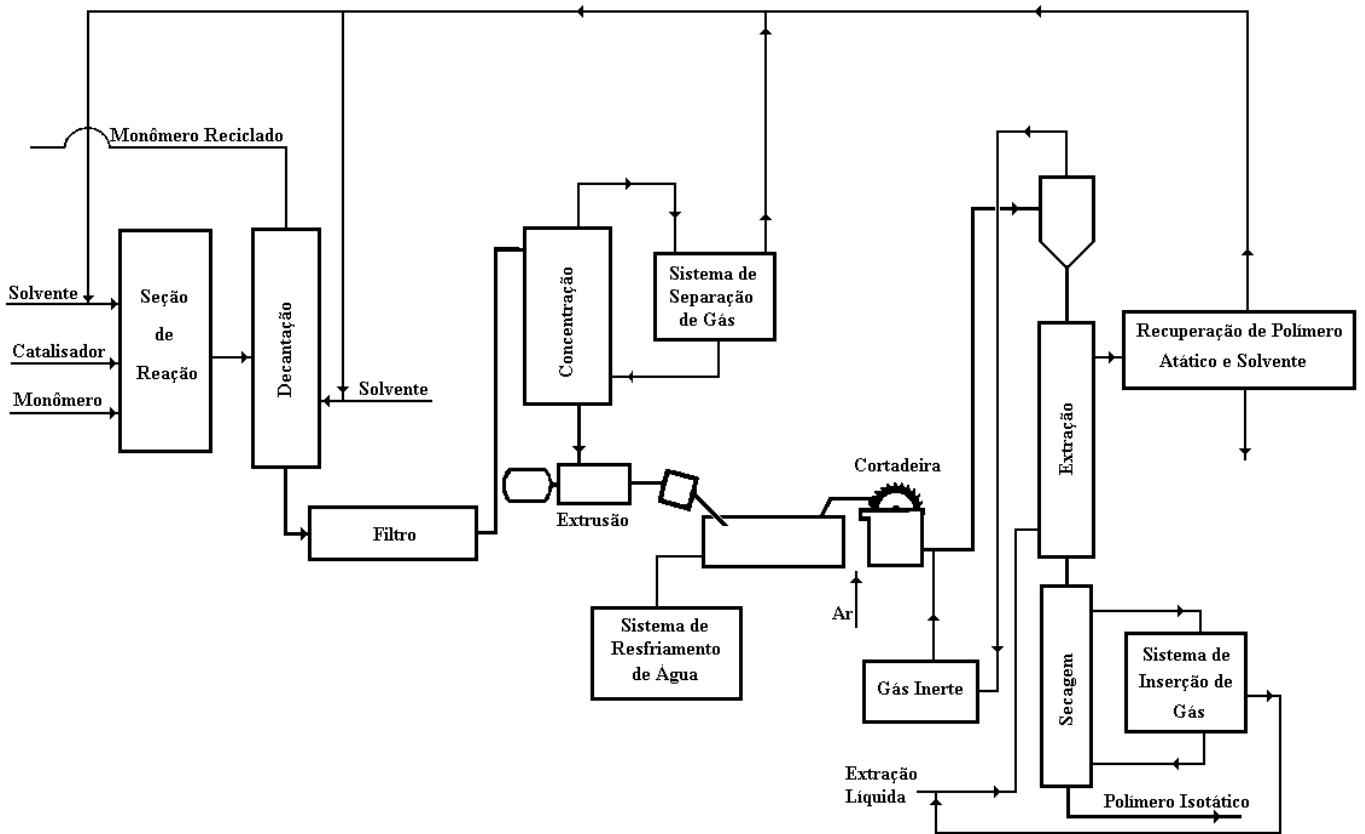


Figura 2.4: Processo de Polimerização de Propeno em Solução da *Eastman*.

### 2.2.3 Processos de polimerização Bulk

A utilização de monômero líquido como meio de polimerização possui duas vantagens em relação ao uso de solvente ou diluente: alta taxa de polimerização devido à alta concentração de monômero e a simplificação do processo que reduz o custo pois desta forma é eliminada a etapa de recuperação do solvente. A pressão de operação deve ser maior que a pressão de vapor do monômero líquido, cerca de 30 bar a 70°C. Existem diversos processos que operam desta forma, tais como o processos *Rexall* (da El Paso), *Exxon* (da Sumitomo), *Hypol* (da Mitsui) e o *Spheripol* (da Montell), que é o objeto deste trabalho e explorado na seção 2.3. O processo *Rexall* utiliza um reator de tanque agitado (CSTR) onde é injetado o monômero no estado líquido, juntamente com catalisador. A separação do polímero é feita em um ciclone, após evaporação do monômero, que é recirculado após ser condensado num trocador de calor. A separação de polímero atático e a extração do catalisador pode ser necessária dependendo do tipo de catalisador utilizado. A figura 2.5 mostra esquematicamente o processo *Rexall*. O processo *Exxon* utiliza um reator CSTR e a remoção do polímero atático é feita pela lavagem do polímero com monômero puro. O processo *Hypol* utiliza uma série de reatores CSTR seguida por um reator em fase gás onde é possível produzir copolímeros de alto impacto.

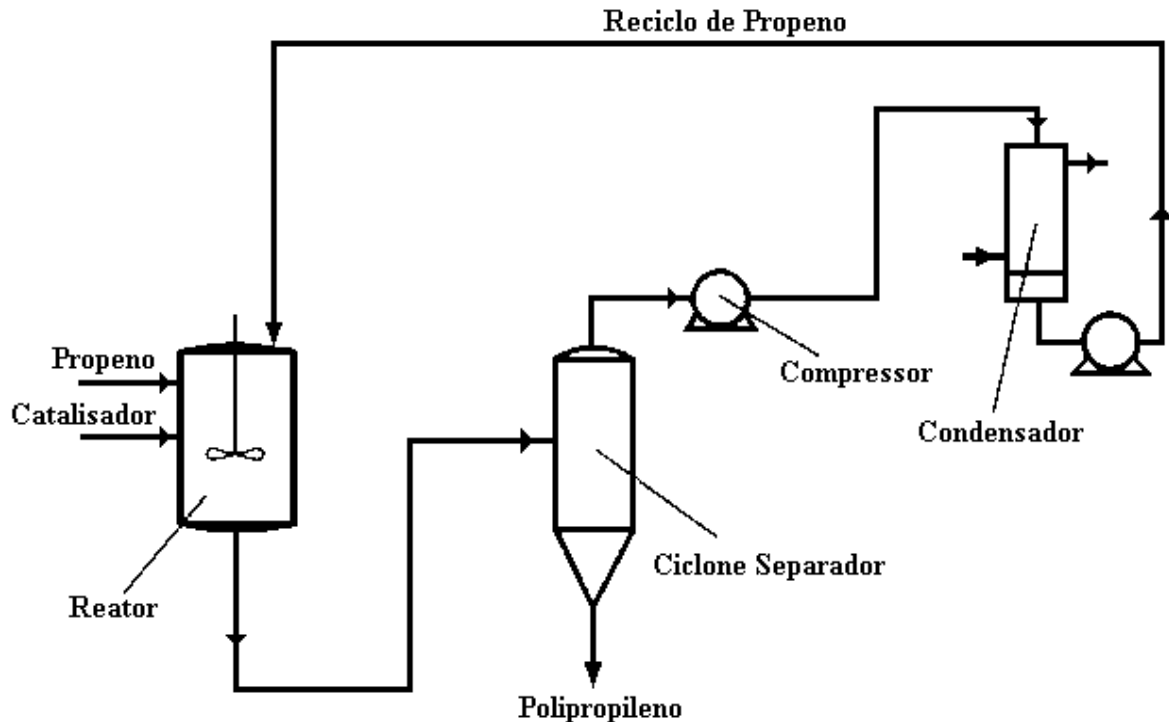


Figura 2.5: Processo *Rexall* de Produção de Polipropileno em Fase Líquida.

### 2.2.4 Processos de polimerização em Fase Gás

A característica que distingue o processo de polimerização em fase gás é o fato de que não envolve nenhuma fase líquida na zona de reação (Xie et al., 1994). A polimerização ocorre na interface entre o catalisador sólido e a matriz polimérica. A fase gasosa desempenha os papéis de suprir o sistema com monômero, agitar as partículas de polímero e remover o calor gerado na reação.

O primeiro processo em fase gás utilizado na polimerização de propeno foi o processo *BASF* na década de 60. Na mesma época surgiu o processo *Novolen* que utiliza um reator de leito agitado em fase gás que opera abaixo de 20 bar e temperatura de 70 a 92°C. Para manter as condições uniformes no reator é utilizado um agitador helicoidal montado na base do reator. O monômero não reagido é condensado e reciclado para remover o calor de reação. Devido à agitação mecânica ao invés de fluidização, a recirculação de monômero é minimizada. Inicialmente o processo possuía apenas um reator para produção de homopolímero. Na década de 70 um segundo reator em série foi inserido ao processo para produzir copolímeros de alto impacto.

Atualmente o processo mais utilizado para produção de polipropileno em fase gás é o processo *Unipol*. O processo é constituído por um grande reator de leito fluidizado seguido por um reator menor que é utilizado na produção de copolímeros. A fluidização do polímero

mantém uniformidade e promove a remoção de calor. A remoção de calor da fase gás é obtida pelo resfriamento da corrente recirculante. O propeno recirculante pode ser resfriado abaixo de seu ponto de orvalho e introduzido no reator na forma líquida. Desta forma o calor latente do propeno auxilia na remoção de calor. Este modo de operação é conhecido como modo condensado. A figura 2.6 mostra esquematicamente o processo *Unipol* para produção de polipropileno.

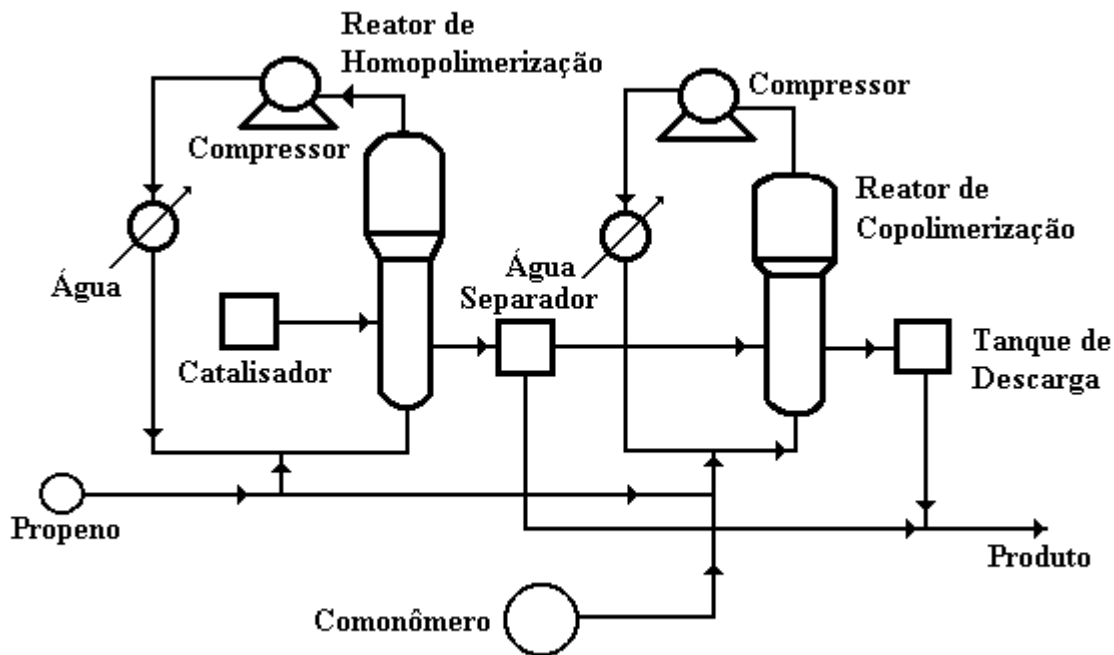


Figura 2.6: Processo *Unipol* para produção de polipropileno.

### 2.3 O Processo *Spheripol*

O processo *Spheripol* (figura 2.8) surgiu como uma alternativa para produção de polipropileno na década de 80. Como uma consequência do desenvolvimento de catalisadores de alto rendimento e especificidade, a necessidade de remoção de polímero atático foi inteiramente eliminada do processo (Zacca, 1991). A presença do solvente adequado para a remoção do polímero atático tornou-se dispensável e o próprio monômero passou a fazer o papel de solvente.

Entre as vantagens do processo *Spheripol* frente aos demais processos apresentados pode-se citar:

- a possibilidade de operação com altas concentrações de monômero já que está em fase líquida o que maximiza sua concentração, gerando altas taxas de polimerização;
- a eliminação da etapa de recuperação do solvente;
- a operação em condições brandas de temperatura e pressão;
- a alta taxa de transferência de calor provocada pela alta velocidade da mistura reacional e pela boa relação volume/área do reator;
- a possibilidade de operação com altas concentrações de polímero, podendo chegar até a 60% em massa (Ferrero e Chiovetta, 1990).

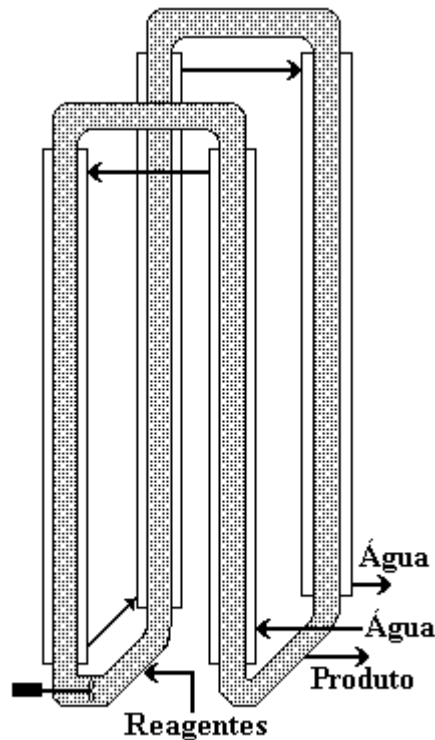
O processo *Spheripol* utiliza reatores *loop* para a produção de polipropileno e copolímeros como o copolímero aleatório propeno-eteno e ainda terpolímeros de propeno-eteno-buteno, por exemplo. Os reatores *loop* do processo *Spheripol* operam cheios de líquido, não apresentando fase vapor em equilíbrio.

Reatores *loop* são constituídos de duas seções tubulares principais conectadas de tal forma que formam um *loop*. As regiões retas do reator são encamisadas e desta forma é feita a remoção do calor gerado na polimerização. A figura 2.7 mostra um reator *loop* de forma esquemática.

A bomba axial colocada na base do reator faz com que a mistura reacional recircule a velocidade suficiente - de 3 a 7 m/s (Zacca, 1991) - para arrastar as partículas de polímero e desta forma também garante a ausência de gradientes na direção radial e axial (Liang et al., 1996). A transferência de calor também é favorecida pela alta velocidade pois aumenta o coeficiente global de troca térmica.

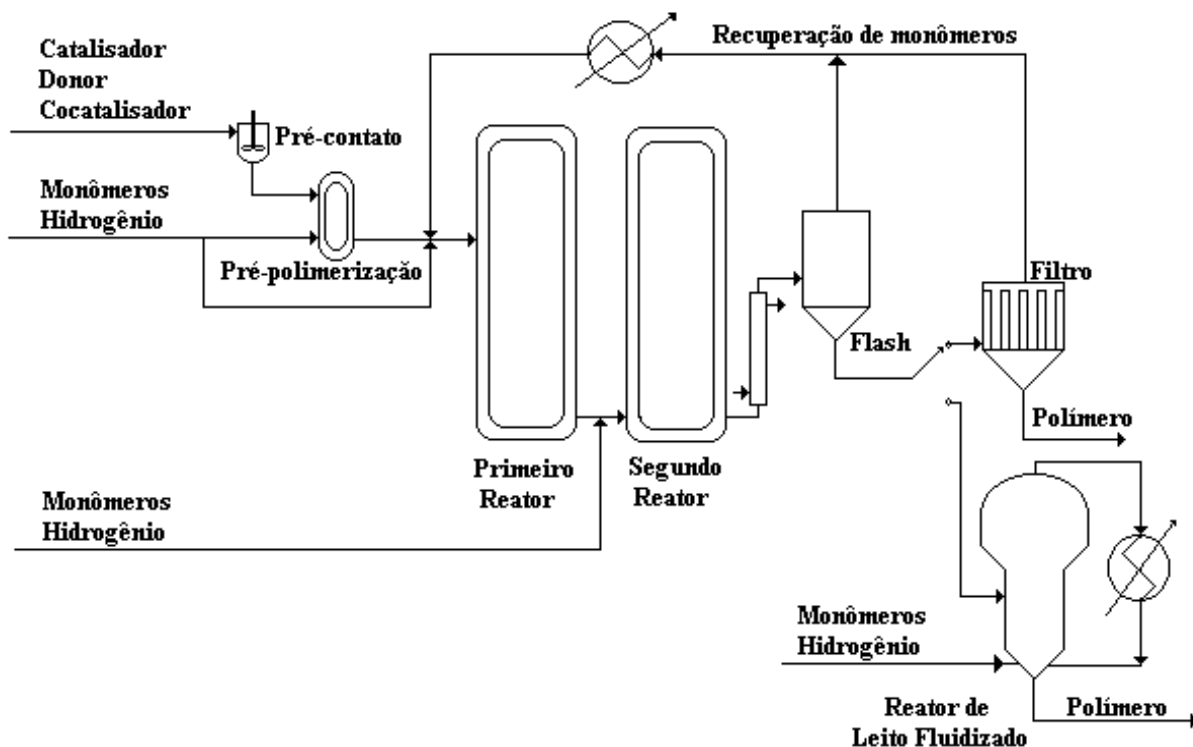
O sistema catalítico utilizado no processo *Spheripol* é composto de um catalisador tipo Ziegler-Natta de titânio suportado em cloreto de magnésio, um cocatalisador, geralmente um alquil-alumínio e um doador de elétrons (donor), geralmente um silano ou éster. Uma mistura destes componentes com composição pré-definida mais um veículo, geralmente vaselina sólida, é colocada em contato num pequeno vaso agitado onde ocorre a ativação do catalisador. O tempo de contato, a temperatura e a agitação no vaso de contato são importantes para definir o rendimento catalítico e a isotaticidade do polímero formado. As reações que ocorrem nesta etapa do processo são complexas e ainda são motivo de pesquisas. Numa etapa seguinte é feita a pré-polimerização num pequeno reator *loop*. A temperatura neste reator é bem mais baixa que nos reatores de polimerização. A finalidade desta etapa é o encapsulamento das partículas catalíticas com uma camada delgada de polímero. Este encapsulamento é importante, pois evita a quebra das partículas do catalisador em fragmentos que gerariam partículas muito pequenas e disformes de polímero. A quebra das partículas catalíticas é ocasionada pela alta taxa de polimerização inicial do catalisador em condições normais de polimerização. A pré-polimerização garante a formação de partículas de polímero

esféricas, semelhantes às partículas de catalisador e também o rendimento catalítico, já que o rendimento é prejudicado quando ocorre a fragmentação do catalisador.



**Figura 2.7:** Reator *loop* utilizado no processo *Spheripol*.

O catalisador encapsulado na pré-polimerização é misturado ao monômero, ou mistura de monômeros e hidrogênio e introduzido no primeiro reator de polimerização de forma contínua. As condições de reação usuais ficam em torno de 70°C e 35 bar. A corrente de saída do primeiro reator é misturada com uma alimentação intermediária de monômeros e hidrogênio. A corrente resultante é injetada no segundo reator de polimerização, onde a reação prossegue. O tempo de residência fica entre 1 e 2 h, dependendo das condições de processo. A recirculação da mistura reacional é promovida por uma bomba axial instalada na parte inferior de cada reator *loop* capaz de mover a mistura a velocidades que variam entre 3 e 7 m/s. A dimensão da região horizontal do tubo deve ser minimizada para evitar o risco de deposição de polímero nas paredes do tubo. A taxa de produção dos reatores *loop* é relativamente alta (cerca de 400 kg de polipropileno por hora para cada metro cúbico de reator) com relativamente baixo custo energético (cerca de 30 kW por tonelada de polipropileno).



**Figura 2.8:** Processo *Spheripol* de produção de polipropileno.

A corrente de saída do segundo reator *loop* é composta por partículas de polímero e monômero líquido, além de propano e hidrogênio. A separação do monômero e demais componentes da fase líquida do polímero é iniciada numa tubulação que possui diâmetro crescente e é aquecida. Desta forma, inicia-se a vaporização da fase líquida. Um vaso de *flash* é responsável pela separação quase total da fase líquida do polímero. A fase vapor que sai do vaso de *flash* é purificada e reciclada. O polímero é então filtrado para separar o restante de monômero que ainda pode estar presente principalmente adsorvido nas partículas de polímero. O polímero agora livre de monômero, é posto em contato com vapor d'água para desativar o catalisador. A água é um veneno muito forte para os catalisadores Ziegler-Natta. A etapa final é a secagem do polímero que é feita num vaso onde o polímero é fluidizado com uma corrente de nitrogênio aquecido. A partir deste ponto, o polímero está pronto para ser armazenado na forma de esferas ou estrudado para formar os *pelets* que é a forma usual de comercialização do polipropileno, assim como muitos outros materiais poliméricos. A figura 2.8 ilustra o processo *Spheripol*.

O processo é capaz de produzir, além de homopolímero de propileno, copolímeros aleatórios de propeno com eteno e terpolímeros com eteno e buteno com quantidades moderadas de comonômero. A quantidade de comonômero que pode ser incorporada ao copolímero é limitada pela solubilidade do copolímero, de natureza elastomérica, no propeno líquido (menos de 5% em massa). Grandes quantidades de comonômero incorporado tornam a



mistura reacional muito viscosa e há o risco de deposição de polímero nas paredes do reator e demais equipamentos.

Quando há necessidade de produzir materiais poliméricos com quantidades elevadas de comonômero, como é o caso de materiais altamente resistentes ao impacto, utiliza-se um terceiro reator em série no processo, e em alguns casos dois reatores. Neste caso, o polímero após passar pela separação no vaso de *flash* segue para um reator de leito fluidizado onde a reação prossegue (ver figura 2.8). A mistura gasosa é composta de eteno, propeno e hidrogênio. Uma segunda camada de copolímero eteno-propeno, também conhecida como EPR (*Ethylene Propylene Rubber*), é formada na parte interna da matriz homopolimérica produzida nos reatores *loop*. Desta forma, a parte borrachosa do polímero fica isolada e impede aglomeração e deposição sobre as paredes do reator e demais equipamentos.

Produtos multicamadas (*alloys*) são produzidos quando um segundo reator tipo leito fluidizado é colocado em série no final do processo. Neste caso, os reatores *loop* produzem a matriz homopolimérica de propeno (polipropileno), o primeiro reator fase gás produz a fase borrachosa (EPR) e o segundo reator fase gás produz homopolímero de eteno (polietileno) internamente à camada borrachosa. As diferentes possibilidades de arranjo dos reatores permitem a produção de polímeros com um largo intervalo de propriedades físicas.

## 2.4 A reação de polimerização de propileno

Quimicamente o propileno é um hidrocarboneto insaturado de fórmula molecular  $C_3H_6$  que reage sob ação de catalisadores produzindo grandes moléculas por poliadição.

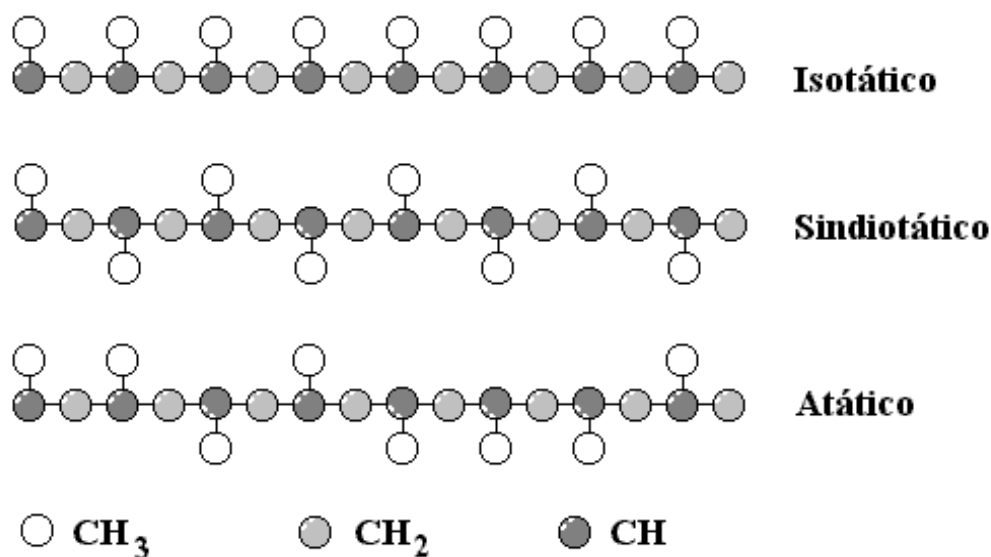
O polímero formado na polimerização de propileno pode apresentar-se em três formas distintas:

1 - Isotático - Quando todas as metilas estão voltadas para o mesmo lado da cadeia polimérica. Esta forma é de longe a mais comercializada. Os processos em geral estão voltados para produzir polipropileno (PP) isotático.

2 - Sindiotático - Quando as metilas estão intercaladas, uma voltada para um lado e outra para o outro. O PP sindiotático é obtido sob condições muito especiais de processo e ainda não é produzido comercialmente.

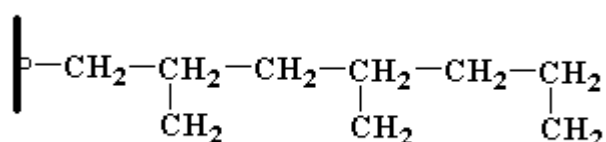
3 - Atático - Neste tipo de estrutura, as metilas estão dispostas de forma aleatória na molécula do polímero. O polipropileno atático possui características físicas muito deficientes. Normalmente o PP atático é um subproduto dos processos de polimerização mais antigos. Nos sistemas modernos de produção, o atático está presente em pequenas quantidades (2 a 4%) e é comercializado juntamente com o PP isotático.

A figura 2.9 mostra a estrutura das três formas de polipropileno.

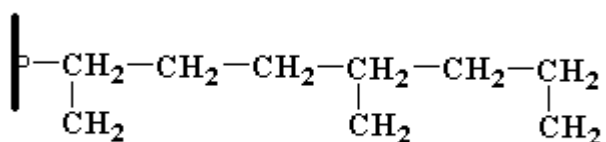


**Figura 2.9:** Possíveis formas estruturais do polipropileno.

A adição do monômero à cadeia polimérica pode acontecer de duas formas: com a metila voltada para a cadeia (posição 1-2) ou com a metila voltada para o sítio ativo (posição 2-1). As figuras a seguir mostram a adição 1-2 e 2-1 do propeno à cadeia.



**Figura 2.10:** Inserção de propeno à cadeia polimérica na posição 1-2.

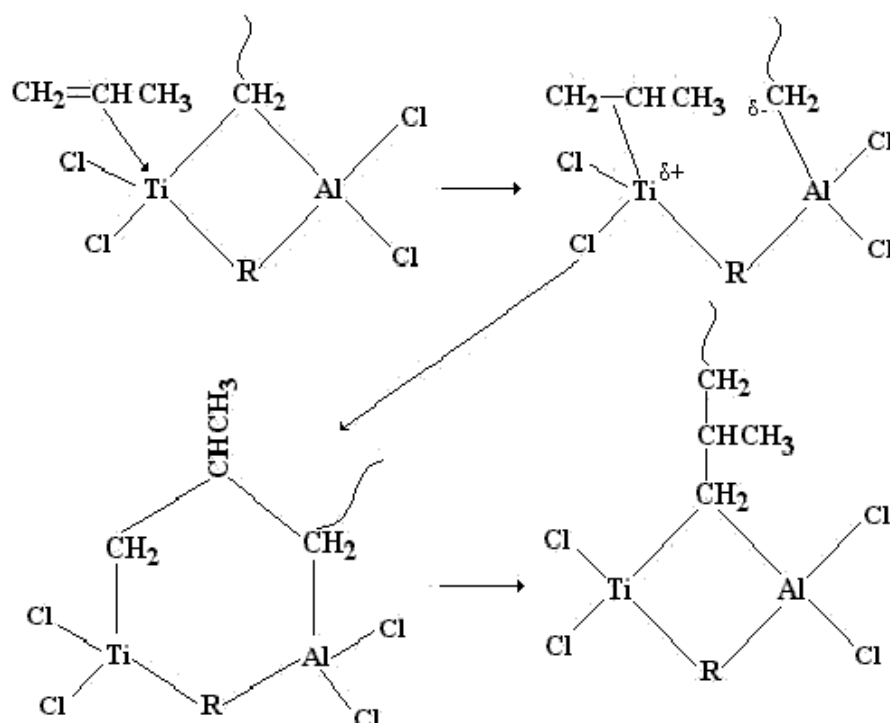


**Figura 2.11:** Inserção de propeno à cadeia polimérica na posição 2-1.

Quando o propeno é adicionado na posição 2-1, a próxima adição de monômero fica prejudicada pelo impedimento histórico. Diversos autores propuseram que após uma adição 2-1 o sítio fica incapacitado de adicionar novos monômeros (Sanson et al., 1998; Mori et al.,

1999; Soares e Hamielec, 1996). Após uma transferência de cadeia por hidrogênio, o sítio volta a ser ativo. Este mecanismo é chamado de reativação de sítios dormentes e é uma explicação possível para o aumento do rendimento catalítico quando o hidrogênio está presente no sistema reacional.

Existem diversos mecanismos propostos para a polimerização de propeno com catalisadores Z-N, mas ainda não há um consenso (Kissin et al., 1984). De acordo com o mecanismo bimetalítico proposto por Natta, a espécie ativa é um complexo no qual o Ti e o Al são ligados a um grupo alquil por uma ligação deficiente de elétrons. O monômero está inicialmente coordenado com o centro metálico antes de reagir com a cadeia em crescimento (figura 2.12).



**Figura 2.12:** Mecanismo bimetalítico

No mecanismo monometalítico de Cossee e Arlman, citado em Zacca (1991), a espécie ativa é um íon de Ti octaedralmente coordenado com uma posição vazia onde o monômero é inserido por coordenação com sua ligação  $\pi$ , conforme mostra a figura 2.13.

Ambos mecanismos concordam em dois pontos fundamentais:

- O papel fundamental do alquil-alumínio é alquilar o átomo de Ti de forma a produzir o sítio ativo;

- A inserção do monômero ocorre via uma ligação entre o Ti e o carbono do monômero.

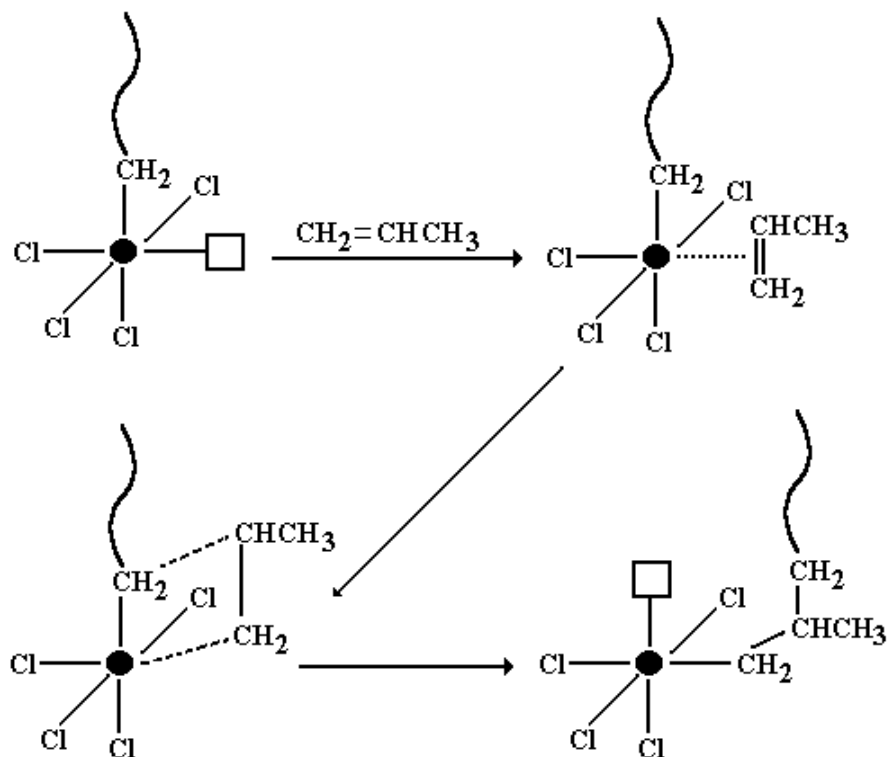


Figura 2.13: Mecanismo monometálico

## 2.5 Referências Bibliográficas

Busico, V., Corradini, P., Martini, L., Graziano, L., e Graziano, F. **Propene Polymerization in the presence of  $\text{MgCl}_2$ -supported Ziegler-Natta catalyst, 4°. Effects of Lewis bases on polymer stereochemistry.** Makromol. Chem. 192, 49-57. 1991.

Busico, V., Corradini, P., Martino, L. e Proto, L. **Polymerization of propene in the presence of  $\text{MgCl}_2$ -supported Ziegler-Natta catalyst, 2°. Effects of the co-catalist composition.** Makromol. Chem. 187, 1115-1124. 1986.

Debling, J. A., Zacca, J. J., Ray, W. H. **Reactor residence-time distribution effects on the multistage polymerization of olefins – III. Multi-layered products: impact polypropylene.** Chemical Engineering Science, 12 1969-2001. 1997.

Ferrero, M. A. e Chiovetta, M. G. **Preliminary design of a loop reactor for bulk propylene polymerization.** Polym. – Plastic. Technol. Eng., 29(3), 263-287. 1990.

IC. **Polypropylene - the way ahead.** International Conference. The Plastic and Rubber Institute. 1989.

Kissin, Y. V. e Sivak, A. J. **Modification Mechanism in Olefin Polymerization Catalyst  $TiCl_4/MgCl_2$  - Aromatic Ester -  $Al(C_2H_5)_3$ .** Journal of Polymer Science, 22:3747, 1994.

Liang, W., Jin, Y., Yu, Z., Wang, Z., Zhu, J. e Chen, J. **Flow characteristics and mixing properties in a high velocity liquid-solid loop reactor.** The Chemical Engineering Journal 63 181-188. 1996.

Moore, E. P. **Polypropylene Handbook.** Hanser Publishers. 1996.

Mori, H., Endo, M., Tashino, K. e Terano, M. **Study of activity enhancement by hydrogen in propylene polymerization using stopped-flow and conventional methods.** Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 145. 153-158. 1999.

Sanson, J. B., Bosman, P. J., Weickert, G. e Westerterp, K. R. **Liquid-Phase Polymerization of Propylene with a Highly Active Ziegler-Natta Catalyst. Influence of Hydrogen, Cocatalist and Eletron Donor on the Reaction Kinetics.** Journal of Polymer Science. Vol. 37, 219-232 . 1999.

Soares, J. B. P. e Hamielec, A. E. **Copolymerization of olefins in a series of continuous stirred-tank reactors using heterogeneous Ziegler-Natta catalysts. I. General dynamic mathematical model.** Polymer Reaction Engineering, 4(2&3), 153-191. 1996.

Xie, T., McAuley, K. B., Hsu, J. C. e Bacon, D. W. **Gas Phase Ethylene Polymerization: Production Processes, Polymer Properties and Reactor Modeling.** American Chemical Society. 1994.

Zacca, J. J. **Modelling of the liquid phase olefin polymerization in loop reactors.** Dissertação de Mestrado. University of Wisconsin, Madison. EUA. 1991.

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

## Capítulo 3

### Modelagem dos reatores do processo *Spheripol*

O processo de polimerização *Spheripol*, como apresentado no capítulo 2, possui dois reatores tipo *loop* em série. Os modelos para reatores *loop* presentes na literatura seguem duas linhas. A primeira, utilizada por Lepski e Inkov (1977), Uvarov e Tsevetkova (1974), citados por Zacca (1991) e Ferreo e Chiovetta (1990) utilizam modelo de reator CSTR para representar o reator *loop*. A justificativa principal para esta simplificação é o fato dos reatores industriais operarem a altas taxas de recirculação ( $R_{ec}$ ) da mistura reacional. Uma vez assumida esta hipótese, pode-se desprezar os gradientes de concentração e temperatura tanto na direção radial como na axial, levando a um modelo de reator de mistura ideal, ou CSTR. A razão de recirculação é definida como:

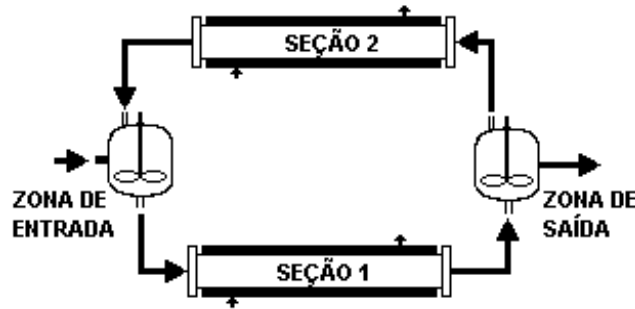
$$R_{ec} = \frac{Q_R}{Q_o} \quad (3.1)$$

onde  $Q_R$  é a vazão volumétrica de recirculação interna e  $Q_o$  é a vazão volumétrica de saída do reator. O segundo ponto de vista em relação ao modelo adequado ao reator tipo *loop* foi apresentado por Zacca (1991). Neste trabalho, o reator foi modelado como sendo composto por duas seções tubulares intercaladas por duas regiões de mistura perfeita. As regiões de mistura perfeita representam as regiões de entrada de monômero e saída de produto, enquanto as regiões tubulares representam as regiões de reação. A figura 3.1 mostra este modelo.

As regiões tubulares são modeladas como reatores PFR com mistura axial. O fato do regime no interior do reator ser turbulento leva a consideração de que não há gradientes de concentração e temperatura na direção radial. Simulações do modelo mostram que a hipótese de que o reator *loop* se comporta como um reator CSTR é válida quando a razão de

recirculação tende ao infinito. Na prática, valores de recirculação maiores que 30 já são suficientes para que a hipótese seja válida.

$$\lim_{R_{ec} \rightarrow \infty} PFR = CSTR \quad (3.2)$$



**Figura 3.1:** Representação esquemática do modelo distribuído de reator *loop* (Zacca, 1991).

### 3.1 Modelo do reator

O modelo implementado admite que o reator *loop* pode ser aproximado por um único CSTR não ideal para todos os efeitos. Além desta, as seguintes hipóteses são consideradas:

- O meio reacional é composto de duas fases: uma sólida, correspondente ao polímero e catalisador, e outra líquida, correspondente a monômeros, solvente e demais componentes da reação;
- A concentração efetiva de todas as espécies presentes na fase líquida é a concentração dos componentes na fase amorfa do polímero;
- A concentração na fase amorfa se relaciona à concentração na fase líquida através de uma constante de equilíbrio;
- A hipótese de equipartição é assumida, ou seja, a composição relativa na fase líquida e na fase amorfa do polímero é a mesma;
- Apenas monômeros, solvente e polímero possuem volume significativo no meio reacional.

A justificativa para utilizar o modelo de reator CSTR e não o modelo de reator PRF para representar o reator *loop* vem do fato de que a taxa de recirculação do reator que se pretende representar é muito maior que 30.

### 3.1.1 Modelo não ideal

Conforme já citado anteriormente, o modelo implementado é de um CSTR não-ideal. A não idealidade do modelo de reator CSTR vem do fato de que a concentração na saída do reator é diferente da concentração no interior do reator. Como a retirada de produto, ou seja, de partículas de polímero é feita na parte inferior do reator, ocorre uma maior concentração de polímero na saída (Ferrero e Chiovetta, 1990). Dois fatos parecem ter maior importância na ocorrência deste fenômeno: a força centrífuga à qual as partículas são submetidas nas curvas, empurrando-as para junto da parede, de onde são retiradas e a força gravitacional, que tende a concentrar as partículas no fundo do reator, embora estudos mostrem que isto ocorre apenas a baixas taxas de recirculação (Zacca, 1991).

O fenômeno é percebido quando se compara a produção medida com a produção calculada por um balanço de massa para o polímero:

$$P = Q_f \rho_f w_{P,R} \quad (3.3)$$

onde  $P$  é a produção,  $Q_f$  é a vazão volumétrica de alimentação,  $\rho_f$  é a massa específica da corrente de alimentação e  $w_{P,R}$  é a fração mássica de polímero no interior do reator. Assumindo que as medidas de vazão e massa específica são corretas, a variável que pode explicar a diferença é a fração mássica de polímero.

A medida da não idealidade do reator é dada pelo fator de descarga ( $Fd$ ), definido como a razão entre a fração mássica de polímero na saída do reator,  $w_{P,o}$ , e a fração mássica de polímero no interior do reator

$$Fd = \frac{w_{P,o}}{w_{P,R}} \quad (3.4)$$

Desta forma, a produção (em estado estacionário) por balanço de massa passa a ser obtida por:

$$P = Q_f \rho_f Fd w_{P,R} \quad (3.5)$$

O valor de  $Fd$  é tal que a produção obtida por este balanço de massa coincida com a produção medida.

O fator de descarga permite que a corrente de saída do reator seja tanto mais concentrada como menos concentrada em polímero que a mistura interna do reator. Valores de  $Fd$  maiores que a unidade indicam concentração maior de polímero na corrente que sai do reator enquanto valores menores que a unidade indicam que a corrente que sai do reator é menos concentrada em polímero que a mistura reacional.



Para levar em conta o aumento de concentração de sólidos na saída do reator e a conseqüente diminuição da concentração de componentes da fase líquida, desenvolveu-se uma expressão para relacionar a concentração na saída do reator com a concentração média do reator.

Partindo da definição de fator de descarga e substituindo as frações mássicas de polímero pelas frações mássicas de líquido, chega-se a:

$$Fd = \frac{1 - w_{l,o}}{1 - w_{l,R}} \quad (3.6)$$

As frações mássicas de líquido podem ser substituídas pela razão entre a massa de líquido e a massa total, que pode ser representada pelo volume multiplicado pela massa específica da mistura. Desta forma:

$$Fd = \frac{1 - \frac{\dot{m}_{l,o}}{\mathbf{r}_o Q_o}}{1 - \frac{m_{l,R}}{\mathbf{r}_R V_R}} \quad (3.7)$$

As razões entre a massa de líquido e o volume são as concentrações mássicas de líquido, o que nos leva a

$$Fd = \frac{1 - \frac{C_{l,o}}{\mathbf{r}_o}}{1 - \frac{C_{l,R}}{\mathbf{r}_R}} \quad (3.8)$$

Rearranjando a expressão acima e levando em conta que  $C_{l,R} = \rho_R(1 - w_{P,R})$ , chega-se a:

$$\eta = \frac{C_{l,o}}{C_{l,R}} = \frac{\rho_o}{\rho_R} \frac{1 - Fd \cdot w_{P,R}}{1 - w_{P,R}} \quad (3.9)$$

onde  $h$  representa a relação entre a concentração de líquido na saída do reator e no interior do reator. Note que se  $Fd$  for igual a um, então  $h = 1$ .

Considerando válida a hipótese da aditividade de volumes, a massa específica no reator pode ser obtida pela seguinte expressão:

$$\frac{1}{\mathbf{r}_R} = \frac{w_{P,R}}{\mathbf{r}_P} + \frac{1-w_{P,R}}{\mathbf{r}_l} \quad (3.10)$$

onde  $\mathbf{r}_R$  é a massa específica da mistura reacional,  $\mathbf{r}_P$  é a massa específica do polímero e  $\mathbf{r}_l$  é a massa específica da mistura de líquidos. A massa específica na saída do reator depende do  $Fd$  e pode ser obtida por:

$$\frac{1}{\rho_o} = \frac{Fd \cdot w_{P,R}}{\rho_P} + \frac{1-Fd \cdot w_{P,R}}{\rho_l} \quad (3.11)$$

A equação 3.9 permite obter a concentração de líquido na saída do reator conhecendo-se a composição da mistura reacional e o fator de descarga. Considerando que a composição da fase líquida não é alterada, ou seja, as composições relativas de cada componente da fase líquida são as mesmas na saída e dentro do reator, pode-se escrever

$$\frac{C_{l,o}}{C_{l,R}} = \frac{C_{j,o}}{C_{j,R}} \quad (3.12)$$

onde  $j$  denota cada componente da fase líquida.

Uma análise análoga pode ser feita para os componentes da fase sólida (polímero e catalisador), chegando-se a:

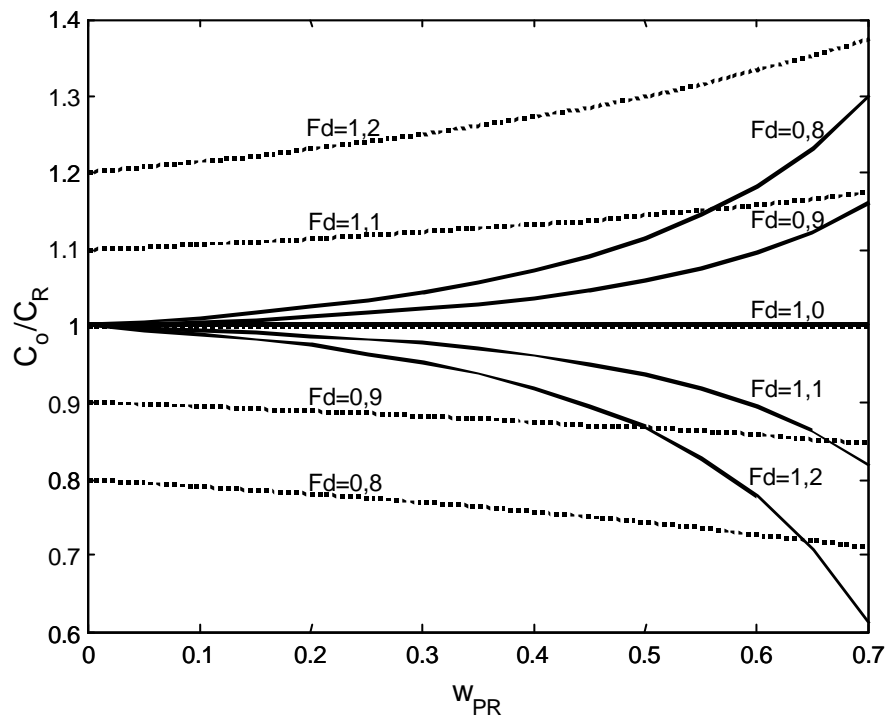
$$\mathbf{z} = \frac{C_{P,o}}{C_{P,R}} = \frac{\mathbf{r}_o}{\mathbf{r}_R} Fd \quad (3.13)$$

onde  $\mathbf{z}$  representa a relação entre a concentração dos componentes da fase sólida na saída do reator e no interior do reator.

As equações 3.9 e 3.13 serão utilizadas para obter a concentração dos componentes na saída do reator em função das concentrações no interior do reator e do fator de descarga e representam a não idealidade do modelo.

Para considerar um modelo ideal de CSTR, basta assumir o valor unitário para o fator de descarga. Desta forma, as massas específicas na saída do reator e no interior do reator calculadas pelas equações 3.11 e 3.10 respectivamente, serão iguais. As relações representadas pelas equações 3.9 e 3.13 serão iguais a um.

A figura 3.2 mostra a variação da relação entre as concentrações na saída do reator e no interior do reator em função da concentração de polímero, representado por  $w_{P,R}$  para diversos valores de  $Fd$ . Nota-se que enquanto a concentração dos componentes da fase líquida na saída diminui com o aumento do fator de descarga, a concentração dos componentes da fase sólida aumenta.



**Figura 3.2:** Variação da relação entre as concentrações na saída do reator e dentro do reator em função de  $w_{P,R}$  para diversos valores de  $Fd$ .

As linhas contínuas na figura 3.2 se referem à relação entre as concentrações dos componentes da fase líquida e as pontilhadas se referem aos componentes da fase sólida.

### 3.1.2 Concentração efetiva

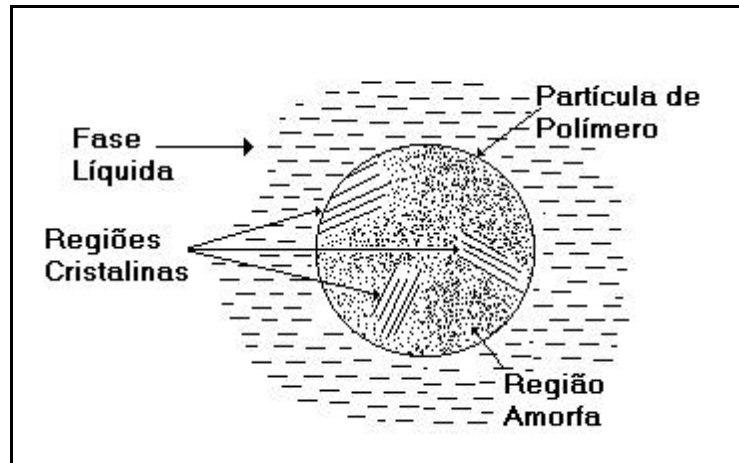
A concentração efetiva de qualquer espécie presente na fase líquida pode ser relacionada com a concentração na fase líquida por uma constante de equilíbrio (Zacca, 1991). Considera-se que a concentração efetiva é a concentração na fase amorfa do polímero. Desta forma, despreza-se qualquer gradiente de concentrações entre a fase amorfa e a superfície do catalisador. A constante de equilíbrio entre a concentração na fase líquida e na fase amorfa do polímero é dada por:

$$g_j = \frac{C_{j,a}}{C_{j,l}} \quad (3.14)$$

Para realizar os balanços de massa baseados em concentrações totais, isto é, em concentrações baseadas no volume do reator e não baseadas no volume da fase líquida, é necessário relacionar a concentração efetiva com a concentração *bulk* (concentração obtida dividindo-se o número de moles pelo volume do reator).

A concentração efetiva pode diferir significativamente da concentração *bulk*. Os fatores que influenciam na concentração efetiva são:

1. A presença de uma fase sólida referente ao polímero que diminui a concentração *bulk* dos componentes da fase líquida e;
2. A limitação de transferência de massa entre a fase líquida e amorfa, expressa pela equação 3.14.



**Figura 3.3:** Regiões de uma partícula de polímero semi-cristalino.

A região amorfa contém polímero e líquido numa proporção dada pelo fator de inchamento (*swelling factor*) (Hutchinson, 1988) definido como  $c = \frac{V_{l,a}}{V_{a,m}}$ , onde  $V_{l,a}$  é o volume de líquido na fase amorfa e  $V_{a,m}$  é o volume da fase amorfa molhada, ou seja, na presença de líquido.

Um balanço molar total para o componente  $j$  conduz a:

$$n_j = n_{j,a} + n_{j,l} \quad (3.15)$$

Por outro lado, o número de moles nas fases líquida e amorfa valem, respectivamente:

$$n_{j,l} = V_l C_{j,l} \quad (3.16)$$

$$n_{j,a} = V_{a,m} C_{j,a} \quad (3.17)$$

Combinando as equações 3.15 a 3.17, chega-se a

$$\frac{n_{j,a}}{n_j} = \frac{g_j \frac{V_{a,m}}{V_l}}{1 + g_j \frac{V_{a,m}}{V_l}} \quad (3.18)$$

A equação 3.18 relaciona o número de moles de cada componente na fase amorfa do polímero com o número total de moles presentes no reator. Rescrevendo a equação 3.18 em termos de concentração, tem-se:

$$\frac{C_{j,a}}{C_j} = \frac{V}{V_{a,m}} \frac{\gamma_j \frac{V_{a,m}}{V_l}}{1 + \gamma_j \frac{V_{a,m}}{V_l}} \quad (3.19)$$

onde  $V$  é o volume do reator que pode ser escrito pela soma dos volumes dos componentes envolvidos, ou seja

$$V = V_l + V_{P,s} + \chi V_{a,m} \quad (3.20)$$

onde  $V_{P,s}$  é o volume do polímero seco (na ausência de líquido na fase amorfa).

Combinando as equações 3.19 e 3.20, levando em conta que

$$\frac{V_{a,m}}{V_{P,s}} = \frac{1 - f_c}{1 - \chi} \quad (3.21)$$

onde  $f_c$  é a cristalinidade do polímero (ou fração de polímero cristalino) definida por

$$f_c = \frac{V_c}{V_{P,s}} \quad (3.22)$$

onde  $V_c$  é o volume de polímero cristalino, chega-se a:

$$\frac{C_{j,a}}{C_j} = \left( \frac{V_l}{V_{a,m}} + \frac{1 - \chi}{1 - f_c} + \chi \right) \frac{\gamma_j \frac{V_{a,m}}{V_l}}{1 + \gamma_j \frac{V_{a,m}}{V_l}} \quad (3.23)$$

A relação entre o volume de líquido e o volume da fase amorfa molhada pode ser determinada combinando as equações 3.20 e 3.21, chegando-se a

$$\frac{V_l}{V_{a,m}} = (1-c) \left( \frac{1}{(1-f_c)} \left( \frac{1}{f_p} - 1 \right) - \frac{c}{1-c} \right) \quad (3.24)$$

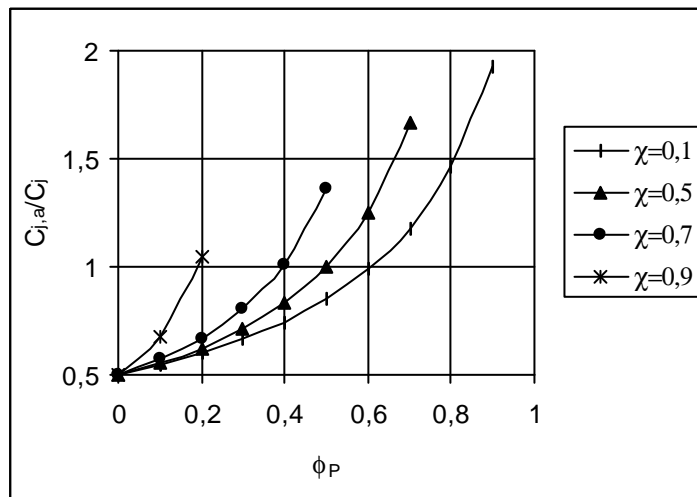
onde

$$\phi_P = \frac{V_{P,s}}{V} \quad (3.25)$$

é a fração volumétrica de polímero no reator.

A equação 3.23 permite obter a concentração efetiva a partir da concentração *bulk*, conhecendo a constante de equilíbrio entre a fase amorfa do polímero e a fase líquida, o fator de inchamento, a cristalinidade e a quantidade de polímero presente no reator.

A figura 3.4 mostra um gráfico do comportamento da relação entre a concentração na fase amorfa do polímero e a concentração *bulk* em função da fração volumétrica de polímero para diversos valores de fator de inchamento. A constante de equilíbrio entre a fase amorfa e a fase líquida ( $\gamma_j$ ) foi mantida igual a 0,5 e a cristalinidade igual a 0,6. Nota-se que quanto maior a fração de polímero, maior é a relação pois a concentração efetiva é menos suscetível à presença do polímero que a concentração *bulk*. Outro fato interessante é que quanto maior o fator de inchamento, menor é a fração volumétrica de polímero possível no reator já que o polímero molhado ocupa mais espaço no reator.



**Figura 3.4:** Relação entre a concentração efetiva e a concentração *bulk* para diversos valores de fator de inchamento em função da fração volumétrica de polímero.

Como pode ser visto na figura 3.4, o valor máximo de  $\frac{C_{j,a}}{C_j}$  depende do valor do fator de inchamento. Isto acontece porque existe um limite físico para a fração volumétrica de polímero, ou seja, o volume do reator, de tal forma que:

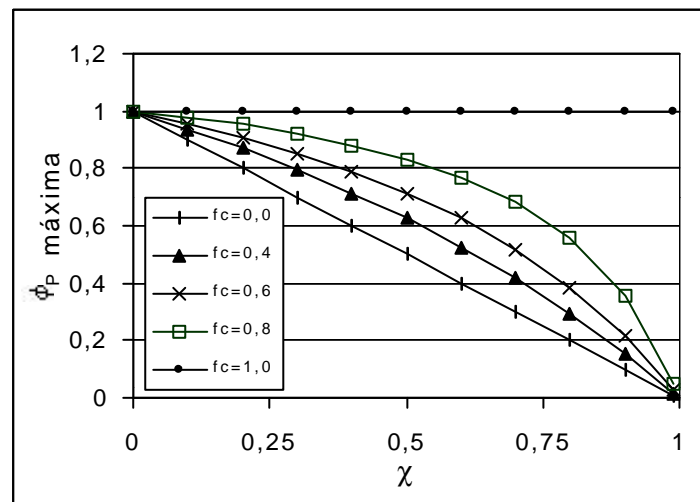
$$\frac{V_{Pm}}{V} \leq 1 \quad (3.26)$$

onde  $V_{Pm}$  é o volume do polímero molhado.

Combinando a equação 3.26 com as equações 3.20, 3.21 e 3.25, chega-se a

$$\phi_p \leq \frac{1}{1 + (1 - fc) \frac{\chi}{1 - \chi}} \quad (3.27)$$

A equação 3.27 mostra que o limite para a fração volumétrica de polímero depende apenas da cristalinidade e do fator de inchamento. A figura 3.5 mostra o valor limite da fração volumétrica de polímero em função do fator de inchamento para diversos valores de cristalinidade do polímero.



**Figura 3.5:** Valores limites para a fração volumétrica de polímero em função da cristalinidade e fator de inchamento.

A concentração de cada componente na fase líquida também pode ser relacionada com a concentração *bulk*. Para calcular algumas propriedades da fase líquida, como o ponto de bolha, é necessário conhecer a concentração na fase líquida. Combinando as equações 3.15 a 3.17 com a equação 3.25, chega-se a

$$\frac{C_j}{C_{j,l}} = (1 - f_p) \frac{1 + g_j \frac{V_{a,m}}{V_l}}{1 + c \frac{V_{a,m}}{V_l}} \quad (3.28)$$

De acordo com a equação 3.28, quando  $c = 0,5$  e  $g_j = 0,5$ ,  $j = 1, 2, \dots, NC$ , a concentração na fase líquida fica relacionada com a concentração *bulk* apenas pela fração volumétrica de polímero.

### 3.1.3 Balanço de energia

#### No reator

No balanço de energia, assume-se que

- Os termos relativos à energia cinética e potencial são desprezáveis frente à energia interna;
- O fluido é incompressível;
- O trabalho de eixo sendo efetuado sobre o sistema é desprezável;
- A mistura é ideal (o calor de mistura é zero);
- Não há perda de energia para o ambiente.

Com estas simplificações, o balanço de energia transiente toma a seguinte forma

$$\frac{dT}{dt} = \frac{1}{rVC_p} \left( r_f Q_f \sum_{j=1}^{NC} w_{j,f} \int_T^{T_f} C_{p_j} dT + V \sum_{j=1}^{Nm} (-\Delta H_j R_j) + UA(T_c - T) \right) \quad (3.29)$$

Para o calor específico de misturas, considera-se válida a hipótese da aditividade ponderada pelas frações mássicas:



$$C_{p,m} = \sum_{j=1}^{NC} w_j C_{p,j} \quad (3.30)$$

Conforme já foi visto na equação 3.10, considerando válida a hipótese de aditividade de volumes a massa específica de misturas é obtida por:

$$\frac{1}{\mathbf{r}_m} = \sum_{j=1}^{NC} \frac{w_j}{\mathbf{r}_j} + \frac{w_p}{\mathbf{r}_p} \quad (3.31)$$

### *Na camisa*

Um balanço similar para a camisa do reator, considerando a massa específica do fluido de refrigeração constante, capacidade calorífica do fluido de refrigeração constante e temperatura uniforme dentro da camisa nos leva a:

$$\frac{dT_c}{dt} = \frac{Q_c}{V_c} (T_{c_f} - T_c) + \frac{UA}{\mathbf{r}_w C_{pw} V_c} (T - T_c) \quad (3.32)$$

onde  $T_c$  é a temperatura do fluido de refrigeração,  $Q_c$  é a vazão volumétrica do fluido de refrigeração,  $V_c$  é o volume da camisa,  $U$  é o coeficiente global de troca térmica e  $A$  é a área de troca térmica.

### **3.1.4 Cálculo da vazão de saída**

A saída do reator é modelada como um transbordamento. Como o volume é constante, a vazão mássica de saída é igual à vazão mássica de entrada menos o acúmulo de massa no reator.

$$\frac{d(\mathbf{r}_R V)}{dt} = Q_f \mathbf{r}_f - Q_o \mathbf{r}_o \quad (3.33)$$

Isolando a vazão de saída, chega-se a

$$Q_o = \frac{1}{\mathbf{r}_o} \left( Q_f \mathbf{r}_f - V \frac{d\mathbf{r}_R}{dt} \right) \quad (3.34)$$

As condições da alimentação e o volume são conhecidos. A massa específica da saída pode ser obtida pela equação 3.11.

A massa específica no reator também pode ser obtida, de forma equivalente à equação 3.31, pela soma das massas específicas dos componentes ponderadas pelas respectivas frações volumétricas.

$$\mathbf{r}_R = \sum_{j=1}^{NC} \mathbf{f}_j \mathbf{r}_j + \mathbf{f}_P \mathbf{r}_P \quad (3.35)$$

Derivando a expressão 3.35 em relação ao tempo, considerando as massas específicas dos componentes constantes, chega-se a:

$$\frac{d\mathbf{r}_R}{dt} = \sum_{j=1}^{NC} \frac{\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_P}{\mathbf{r}_j} \bar{M}_j \frac{dC_j}{dt} \quad (3.36)$$

Por outro lado,

$$\frac{dC_j}{dt} = \frac{Q_f C_{j,f} - Q_o h C_j}{V} + R_j \quad (3.37)$$

Combinando as equações 3.34, 3.36 e 3.37 chega-se a:

$$Q_o = Q_f \frac{\frac{\mathbf{r}_f}{\mathbf{r}_o} - \sum_{j=1}^{NC} \frac{\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_P}{\mathbf{r}_j} \frac{\bar{M}_j}{\mathbf{r}_o} \left( C_{j,f} + \frac{VR_j}{Q_f} \right)}{1 - h \sum_{j=1}^{NC} \frac{\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_P}{\mathbf{r}_j} \frac{\bar{M}_j}{\mathbf{r}_o} C_j} \quad (3.38)$$

## 3.2 Modelo cinético

A cinética de polimerização com catalisadores Ziegler-Natta é relativamente complexa. Desta forma, é usual considerar que a reação de polimerização ocorre em etapas. A divisão da reação em etapas permite que as equações das taxas de reação tomem uma forma mais simples. A seguir são apresentadas as etapas consideradas neste trabalho bem como as expressões das taxas de reação.

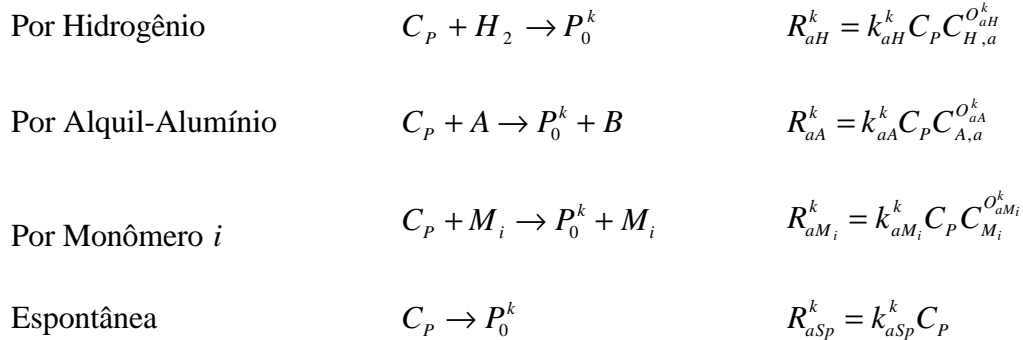
Embora outros trabalhos (Zacca, 1991; Hutchinson, 1990) apresentem um grande número de reações, neste trabalho são consideradas apenas as reações mais importantes. Outras reações, além das apresentadas nos trabalhos citados anteriormente, foram inseridas no modelo com propósitos específicos. Uma reação de reativação de sítios por hidrogênio foi inserida como uma tentativa de explicar o aumento do rendimento catalítico quando a concentração de hidrogênio é aumentada.

### 3.2.1 Ativação de sítios

A ativação de sítios é a etapa inicial das reações de polimerização. A reação consiste basicamente na transformação de um sítio potencial presente no catalisador em um sítio vago, capaz de iniciar a reação de polimerização. Entende-se por sítio potencial um átomo de metal presente na superfície do catalisador que, através de uma reação de oxi-redução, pode ser transformado num sítio ativo para polimerização.

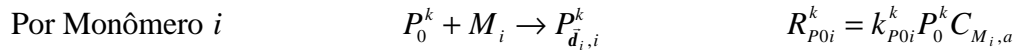
Em alguns trabalhos (Carvalho et al., 1989; Soares e Hamielec, 1996 a,b), é considerada apenas a ativação de sítios por cocatalisador (alquil-alumínio). Certamente esta reação é a de maior importância na ativação de sítios. Outros trabalhos (Zacca, 1991), consideram ativação de sítios por hidrogênio, cocatalisador, donor, monômeros e ativação espontânea, embora não apresentem possíveis mecanismos de ativação.

Neste trabalho são consideradas as reações de ativação de sítios por hidrogênio, por alquil-alumínio, por monômero e espontânea.



### 3.2.2 Iniciação de cadeia

A reação de iniciação de cadeia é o passo seguinte à ativação de sítios. O sítio vago  $P_0^k$  recebe uma molécula de monômero  $i$ , produzindo uma molécula de polímero em crescimento com apenas um monômero,  $P_{\bar{\delta}_{i,i}}^k$ . As reações são consideradas de primeira ordem em relação a ambos componentes, monômero e sítio ativo vago.

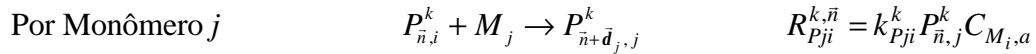


O vetor  $\bar{\delta}_i = [\delta_{1,i} \cdots \delta_{j,i} \cdots \delta_{Nm,i}]$  é uma base ortonormal definida como:

$$\delta_{i,j} = \begin{cases} 1, & \text{se } j = i \\ 0, & \text{se } j \neq i \end{cases} \quad (3.39)$$

### 3.2.3 Propagação de cadeia

A propagação de cadeia é a etapa na qual ocorre o crescimento da cadeia polimérica através da adição de monômeros. Uma molécula de monômero ( $M_j$ ) é inserida em uma cadeia em crescimento ( $P_{\bar{n},i}^k$ ), aumentando o tamanho da cadeia em uma unidade  $P_{\bar{n}+\bar{d}_{j,j}}^k$ . O modelo considera que a taxa da reação de propagação de cadeia depende apenas do último monômero já adicionado à cadeia, além da espécie monomérica que está sendo adicionada e do tipo de sítio, desconsiderando desta forma os monômeros adicionados anteriormente à cadeia.

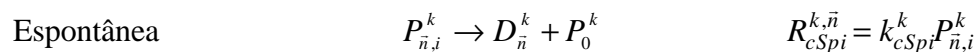
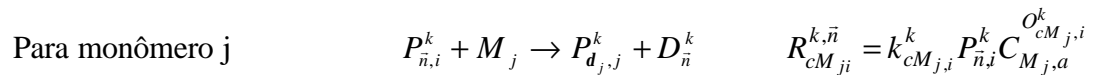
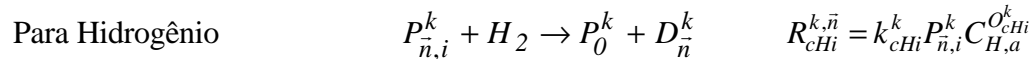


onde  $P_{\bar{n},i}^k$  representa a concentração de moléculas em crescimento em sítios do topo  $k$  com grupo terminal  $i$  e o  $j$ -ésimo elemento do vetor  $\bar{n}$  representa o número de moléculas do monômero  $j$  já adicionados à cadeia polimérica.

### 3.2.4 Transferência de cadeia

A transferência de cadeia é a reação na qual uma cadeia em crescimento é terminada, ou seja, um agente de transferência libera a cadeia produzindo um sítio vago e uma molécula polimérica incapaz de crescer. As reações de transferência de cadeia consideradas neste trabalho são para hidrogênio, para monômeros e espontânea.

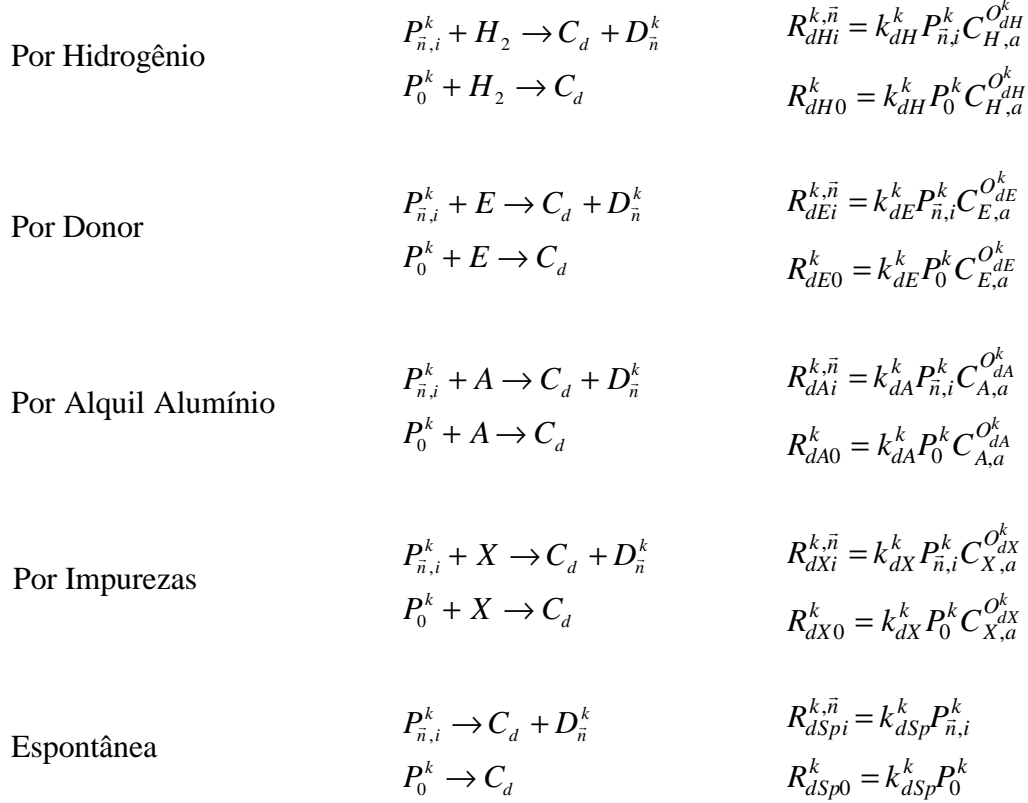
A transferência para hidrogênio é seguramente a mais importante reação de transferência na produção de polipropileno com catalisadores Ziegler-Natta. Em Soares e Hamielec, (1996a) e Carvalho et al., (1989) é considerado que a reação de transferência para hidrogênio gera uma molécula de polímero e um sítio ocupado com um átomo de hidrogênio, com propriedades diferentes do sítio vago. Neste trabalho, considera-se que a transferência para hidrogênio gera um sítio vago com propriedades idênticas aos outros sítios vagos do mesmo tipo. A transferência espontânea de cadeia é a responsável pela geração de ligações duplas terminais, comum em polimerizações com catalisadores heterogêneos (Soares e Hamielec, 1996 a, b).



### 3.2.5 Desativação de sítios

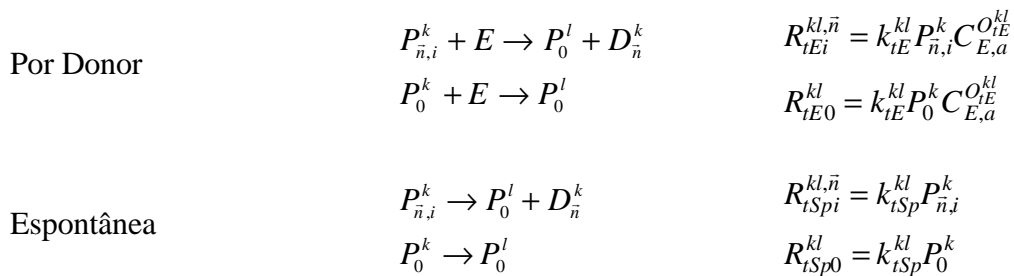
A reação de desativação de sítios é inserida no modelo com o intuito de explicar a diminuição da taxa de polimerização com o tempo percebida em polimerizações com catalisadores Ziegler-Natta (Zacca, 1991). Considera-se que tanto os sítios vagos como os sítios ocupados desativam com a mesma frequência. Em Soares e Hamielec, (1996a) e Carvalho et al. (1989) é considerada apenas a reação de desativação espontânea de sítios, desconsiderando desta forma o efeito do meio reacional na desativação. Em Sanson et al., (1999) é apresentado um estudo no qual fica demonstrado que a concentração de donor tem grande influência na taxa de reação de polimerização. Quanto maior a concentração de donor, menor a taxa de reação, indicando que o donor desativa sítios, principalmente sítios não estereoespecíficos, já que o índice de isotaticidade aumenta com o aumento da concentração

de donor. Neste mesmo trabalho, demonstra-se que o cocatalisador não tem influência na taxa de reação, embora em todos os experimentos a relação entre a concentração de cocatalisador e sítios seja grande, sempre maior que 200. Neste trabalho considera-se desativação de sítios por hidrogênio, por donor, por alquil-alumínio, por impurezas e espontânea.



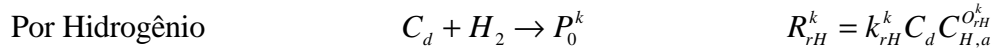
### 3.2.6 Transformação de sítios

A transformação de sítios é uma reação na qual sítios catalíticos com determinadas características são transformados em outros tipos, com características diferentes. Neste trabalho, considera-se a presença de dois tipos de sítios: um sítio responsável pela produção de solúveis em xileno e um que produz insolúveis em xileno. A fração solúvel em xileno é composta por polímero atático e por polímero de baixo peso molecular. Esta reação foi incluída para explicar o fato de que aumentando a concentração de donor o teor de solúveis em xileno cai. A transformação de sítios espontânea é considerada para contornar possíveis mudanças que ocorrem na quantidade de solúveis em xileno nos processos de polimerização.



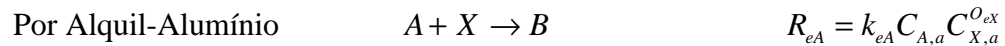
### 3.2.7 Reativação de sítios

A reativação de sítios é uma reação pela qual um sítio desativado é reativado, produzindo um sítio vago. Esta reação foi incluída no modelo para explicar o aumento da taxa de polimerização quando a concentração de hidrogênio é aumentada. Este fato ocorre principalmente em polimerizações de propileno. Muitos trabalhos (Paál e Menon, 1988; Soares e Hamielec, 1996; Rishina et al., 1994) citam a possibilidade de explicar o aumento da taxa de polimerização com o aumento da concentração de hidrogênio através de uma possível reação de reativação de sítios, embora não apresentem o mecanismo pelo qual a reação ocorre.



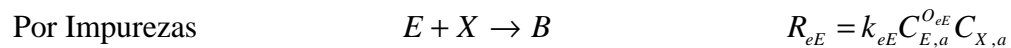
### 3.2.8 Eliminação de impurezas

A eliminação de impurezas é uma reação de complexação de impurezas pelo alquil-alumínio. Industrialmente utiliza-se excesso de alquil-alumínio para eliminar impurezas quando a taxa de polimerização cai.



### 3.2.9 Desativação de donor

A desativação de donor por impurezas é inserida no modelo para explicar o aumento da fração de polímero que é solúvel em solventes orgânicos, como xileno e heptano, mantendo a vazão de donor inalterada, observada em plantas industriais. O donor é responsável pelo controle da isotaticidade e portanto se for eliminado do sistema existe a tendência de aumentar o teor de polímero atático, grande responsável pela fração de solúveis do polipropileno.



## 3.3 Taxas de Reação

Partindo do esquema cinético proposto acima, as taxas de reação para cada componente podem ser escritas, para um número genérico de sítios e monômeros, como segue:

### Hidrogênio

$$R_H = - \sum_{k=1}^{N_s} \left[ R_{aH}^k + R_{rH}^k + R_{dH0}^k + \sum_{i=1}^{N_m} \sum_{\bar{n}=\bar{\delta}_i}^{\infty} (R_{cHi}^{k,\bar{n}} + R_{dHi}^{k,\bar{n}}) \right] \quad (3.40)$$

**Donor**

$$R_E = - \sum_{k=1}^{Ns} \left[ R_{dEO}^k + \sum_{\substack{l=1 \\ l \neq k}}^{Ns} R_{tEO}^{kl} + \sum_{i=1}^{Nm} \sum_{\substack{\bar{n}=\bar{d}_i \\ \bar{n} \neq k}}^{\infty} \left( \sum_{\substack{l=1 \\ l \neq k}}^{Ns} R_{tEi}^{kl, \bar{n}} + R_{dEi}^{k, \bar{n}} \right) \right] - R_{eE} \quad (3.41)$$

**Alquil – alumínio**

$$R_A = - \sum_{k=1}^{Ns} \left[ R_{aA}^k + R_{dA0}^k + \sum_{i=1}^{Nm} \sum_{\bar{n}=\bar{d}_i}^{\infty} R_{dAi}^{k, \bar{n}} \right] - R_{eA} \quad (3.42)$$

**Impurezas**

$$R_X = - \sum_{k=1}^{Ns} \left[ R_{dX0}^k + \sum_{i=1}^{Nm} \sum_{\bar{n}=\bar{d}_i}^{\infty} R_{dXi}^{k, \bar{n}} \right] - R_{eE} - R_{eA} \quad (3.43)$$

**Subproduto**

$$R_B = \sum_{k=1}^{Ns} R_{aA}^k + R_{eA} + R_{eE} \quad (3.44)$$

**Sítios potenciais**

$$R_{Cp} = - \sum_{k=1}^{Ns} \left( R_{aH}^k + R_{aA}^k + R_{aSp}^k + \sum_{i=1}^{Nm} R_{aM_i}^k \right) \quad (3.45)$$

**Sítios vagos**

$$R_{P_0^k} = R_{aH}^k + R_{aA}^k + R_{aSp}^k + \sum_{i=1}^{Nm} R_{aM_i}^k + R_{rH}^k - R_{dH0}^k - R_{dEO}^k - R_{dA0}^k - R_{dSp0}^k - R_{dX0}^k - \sum_{j=1}^{Nm} R_{P0j}^k + \sum_{i=1}^{Nm} \sum_{\bar{n}=\bar{d}_i}^{\infty} (R_{cHi}^{k, \bar{n}} + R_{cSpi}^{k, \bar{n}}) + \sum_{i=1}^{Nm} \sum_{\substack{l=1 \\ l \neq k}}^{Ns} \sum_{\bar{n}=\bar{d}_i}^{\infty} (R_{tEi}^{lk, \bar{n}} + R_{tSpi}^{lk, \bar{n}}) + \sum_{\substack{l=1 \\ l \neq k}}^{Ns} (R_{tEO}^{lk} + R_{tSp0}^{lk} - R_{tEO}^{kl} - R_{tSp0}^{kl}) \quad (3.46)$$

**Sítios decaídos**

$$R_{Cd} = \sum_{k=1}^{Ns} \left[ \left( R_{dH0}^k + R_{dEO}^k + R_{dA0}^k + R_{dX0}^k + R_{dSp0}^k - R_{rH}^k \right) + \sum_{i=1}^{Nm} \sum_{\bar{n}=\bar{d}_i}^{\infty} \left( R_{dHi}^{k, \bar{n}} + R_{dEi}^{k, \bar{n}} + R_{dAi}^{k, \bar{n}} + R_{dXi}^{k, \bar{n}} + R_{dSpi}^{k, \bar{n}} \right) \right] \quad (3.47)$$

**Monômero i**

$$R_{M_i} = - \sum_{k=1}^{Ns} \left[ R_{P0i}^k + \sum_{j=1}^{Nm} \sum_{\bar{n}=\bar{d}_i}^{\infty} \left( R_{Pij}^{k, \bar{n}} + R_{eM_i, j}^{k, \bar{n}} \right) \right] \quad (3.48)$$

**Polímero vivo**

$$R_{P_{\bar{n},i}^k} = \mathbf{d}(\bar{n} - \bar{\mathbf{d}}_i) \left[ R_{P_{0i}^k} + \sum_{j=1}^{Nm} \sum_{\bar{m}=\bar{d}_j}^{\infty} R_{cM_{i,j}^k, \bar{m}} \right] + \sum_{j=1}^{Nm} k_{P_{ij}^k}^k C_{M_{i,a} P_{\bar{n}-\bar{\mathbf{d}}_i, j}^k} - \sum_{j=1}^{Nm} k_{P_{ji}^k}^k C_{M_{j,a} P_{\bar{n},i}^k} - \mathbf{a}_i^k P_{\bar{n},i}^k \quad (3.49)$$

$$\text{onde } \mathbf{d}(\bar{n} - \bar{\mathbf{d}}_i) = \begin{cases} 1, & \text{se } \bar{n} = \bar{\mathbf{d}}_i \\ 0, & \text{se } \bar{n} \neq \bar{\mathbf{d}}_i \end{cases}.$$

Como exemplo, fazendo  $Nm=2$ , tem-se  $\bar{\mathbf{d}}_i = [\mathbf{d}_{1,i} \ \mathbf{d}_{2,i}]$ . Para  $i=1$ , ou seja, para cadeias em crescimento terminadas em monômero 1,  $\bar{\mathbf{d}}_1 = [\mathbf{d}_{1,1} \ \mathbf{d}_{2,1}] = [1 \ 0]$ . Para que o primeiro termo da equação 3.49 não seja nulo, é necessário que  $\bar{n} = [1 \ 0]$ , ou seja, o primeiro termo não será nulo se o monômero que está sendo adicionado ao sitio (iniciando a cadeia) e transferindo cadeia for o do tipo 1.

O termo  $\mathbf{a}_i^k$  contém os termos de transferência, de desativação e de transformação de sítios. Estas reações transformam cadeias em crescimento em cadeias poliméricas inertes.

$$\alpha_i^k = k_{cHi}^k C_{H,a}^{O_{cHi}^k} + k_{cSpi}^k + \sum_{j=1}^{Nm} k_{cM_{j,i}^k}^k C_{M_{j,a}^k} + \sum_{\substack{l=1 \\ l \neq k}}^{Ns} \left( k_{tEi}^{kl} C_{E,a}^{O_{tEi}^{kl}} + k_{tSpi}^{kl} \right) + k_{dHi}^k C_{H,a}^{O_{dHi}^k} + k_{dAi}^k C_{A,a}^{O_{dAi}^k} + k_{dEi}^k C_{E,a}^{O_{dEi}^k} + k_{dXi}^k C_{X,a}^{O_{dXi}^k} + k_{dSpi}^k \quad (3.50)$$

**Polímero morto**

$$R_{D_{\bar{n}}^k} = \sum_{i=1}^{Nm} \mathbf{a}_i^k P_{\bar{n},i}^k \quad (3.51)$$

**Polímero bulk**

Entende-se por polímero *bulk* a mistura de cadeias poliméricas em crescimento e de cadeias poliméricas mortas.

$$R_{B_{\bar{n}}^k} = \sum_{i=1}^{Nm} R_{P_{\bar{n},i}^k} + R_{D_{\bar{n}}^k} \quad (3.52)$$

$$R_{B_{\bar{n}}^k} = \sum_{i=1}^{Nm} \mathbf{d}(\bar{n} - \bar{\mathbf{d}}_i) \left[ R_{P_{0i}^k} + \sum_{j=1}^{Nm} \sum_{\bar{m}=\bar{d}_j}^{\infty} R_{cM_{i,j}^k, \bar{m}} \right] + \sum_{i=1}^{Nm} \sum_{j=1}^{Nm} k_{P_{ij}^k}^k C_{M_{i,a} P_{\bar{n}-\bar{\mathbf{d}}_i, j}^k} - \sum_{i=1}^{Nm} \sum_{j=1}^{Nm} k_{P_{ji}^k}^k C_{M_{j,a} P_{\bar{n},i}^k} \quad (3.53)$$



### Momentos

A partir das taxas de reação para polímero vivo e *bulk*, pode-se encontrar as expressões para as taxas de formação dos momentos, definidos como segue (Arriola, 1989; Zacca, 1995).

$$\mathbf{m}_{f,i}^k = \sum_{\vec{n}=\vec{d}_i}^{\infty} \vec{n}^{\vec{f}} P_{\vec{n},i}^k \quad (3.54)$$

$$\mathbf{m}_f^k = \sum_{i=1}^{Nm} \mathbf{m}_{f,i}^k \quad (3.55)$$

$$\mathbf{m}_f = \sum_{k=1}^{Ns} \mathbf{m}_f^k \quad (3.56)$$

$$\mathbf{I}_{\vec{f}}^k = \sum_{\vec{n}=\vec{d}_i}^{\infty} \vec{n}^{\vec{f}} \left( \sum_{i=1}^{Nm} P_{\vec{n},i}^k + D_{\vec{n}}^k \right) \quad (3.57)$$

$$\mathbf{I}_{\vec{f}} = \sum_{k=1}^{Ns} \mathbf{I}_{\vec{f}}^k \quad (3.58)$$

Onde as letras gregas  $\mathbf{m}$  e  $\mathbf{I}$  representam os momentos do polímero vivo e *bulk*, respectivamente. A operação vetorial

$$\vec{n}^{\vec{f}} = n_1^{f_1} \cdot n_2^{f_2} \cdot \dots \cdot n_{Nm}^{f_{Nm}} \quad (3.59)$$

resulta em um valor escalar. Algumas propriedades desta operação são utilizadas para a dedução das equações de taxas de reação dos momentos:

$$\vec{n}^{(\vec{p}+\vec{q})} = \vec{n}^{\vec{p}} \vec{n}^{\vec{q}} \quad (3.60)$$

$$(\vec{n} + \vec{m})^{\vec{p}} = \vec{n}^{\vec{p}} + \vec{m}^{\vec{p}} \quad (3.61)$$

$$(\vec{m} + \vec{n})^{(\vec{p}+\vec{q})} = (\vec{m}^{\vec{p}} + \vec{n}^{\vec{q}})(\vec{m}^{\vec{p}} + \vec{n}^{\vec{q}}) = \vec{m}^{\vec{p}+\vec{q}} + \vec{m}^{\vec{p}} \vec{n}^{\vec{q}} + \vec{m}^{\vec{q}} \vec{n}^{\vec{p}} + \vec{n}^{\vec{p}+\vec{q}} \quad (3.62)$$

As provas destas propriedades podem ser vistas no apêndice A.

A seguir serão apresentadas apenas as expressões finais das taxas de reação para os momentos do polímero. Alguns passos intermediários na obtenção destas expressões podem ser vistos no apêndice B.

**Momentos de ordem zero do polímero vivo**

$$R_{\mathbf{m}_{0,j}^k} = R_{P0i}^k + \sum_{j=1}^{Nm} k_{cM_i,j}^k C_{M_i,a} \mathbf{m}_{0,j}^k - \mathbf{a}_i^k \mathbf{m}_{0,i}^k + \sum_{j=1}^{Nm} \left[ k_{Pij}^k C_{M_i,a} \mathbf{m}_{0,j}^k - k_{Pji}^k C_{M_j,a} \mathbf{m}_{0,i}^k \right] \quad (3.63)$$

**Momentos de ordem um do polímero vivo**

$$R_{\mathbf{m}_{0,i}^k} = \sum_{i=1}^{Nm} \mathbf{d}(i-l) \left[ R_{P0i}^k + \sum_{j=1}^{Nm} k_{cM_i,j}^k C_{M_i,a} \mathbf{m}_{0,j}^k \right] - \sum_{i=1}^{Nm} \mathbf{a}_i^k \mathbf{m}_{0,i}^k + \sum_{i=1}^{Nm} \sum_{j=1}^{Nm} k_{Pij}^k C_{M_i,a} \mathbf{d}(i-l) \mathbf{m}_{0,j}^k \quad (3.64)$$

**Momentos de ordem zero do polímero bulk**

$$R_{I_0^k} = \sum_{i=1}^{Nm} \left[ R_{P0i}^k + \sum_{j=1}^{Nm} k_{cM_i,j}^k C_{M_i,a} \mathbf{m}_{0,j}^k \right] \quad (3.65)$$

**Momentos de ordem um para polímero bulk**

$$R_{I_{d_i}^k} = \sum_{i=1}^{Nm} \mathbf{d}(i-l) \left[ R_{P0i}^k + \sum_{j=1}^{Nm} k_{cM_i,j}^k C_{M_i,a} \mathbf{m}_{0,j}^k \right] + \sum_{i=1}^{Nm} \sum_{j=1}^{Nm} \mathbf{d}(i-l) k_{Pij}^k C_{M_i,a} \mathbf{m}_{0,j}^k \quad (3.66)$$

**Momento de ordem dois do polímero bulk**

$$R_{I_2} = \sum_{k=1}^{Ns} \sum_{j=1}^{Nm} \left[ R_{P0j}^k + \sum_{i=1}^{Nm} k_{cM_j,i}^k C_{M_j,a} \mathbf{m}_{0,i}^k \right] + \sum_{k=1}^{Ns} \sum_{i=1}^{Nm} \sum_{j=1}^{Nm} k_{Pji}^k C_{M_j,a} (\mathbf{m}_{0,i}^k + 2\mathbf{m}_{1,i}^k) \quad (3.67)$$

onde

$$I_2 = \sum_{k=1}^{Ns} \sum_{l=1}^{Nm} \sum_{m=1}^{Nm} I_{d_l + d_m}^k \quad (3.68)$$

$$\mathbf{m}_{1,i}^k = \sum_{l=1}^{Nm} \mathbf{m}_{d_l,i}^k \quad (3.69)$$

Os balanços para cada componente podem, de maneira genérica, ser representados por uma expressão da forma

$$\frac{dC_j}{dt} = \frac{Q_f C_{j,f}}{V} - \frac{Q_o C_{j,o}}{V} + R_j \quad (3.70)$$

onde o sub índice  $j$  representa cada uma das espécies presentes no reator, incluindo os momentos. Está implícita nesta equação a hipótese de volume constante.

### 3.4 Propriedades do polímero

Normalmente utiliza-se algumas propriedades do polímero para caracterizá-lo, como por exemplo o peso molecular médio, a polidispersão, composição, o índice de fluidez, o teor de solúveis em xileno, etc. A partir dos momentos do polímero pode-se obter algumas destas propriedades (Zacca, 1991; Zacca, 1995; Hutchinson, 1990; Chen, 1991).

#### 3.4.1 Grau de polimerização médio numeral

O grau de polimerização médio numeral representa o número médio de unidades repetitivas adicionadas às cadeias do polímero. Em copolimerizações multisítio, podemos definir o grau de polimerização médio em relação a cada monômero e a cada sítio, como segue:

##### *Polímero bulk*

$$\overline{DPn}_i = \frac{I_{\bar{d}_i}}{I_{\bar{0}}} \quad (\text{monômero } i) \quad (3.71)$$

$$\overline{DPn}^k = \frac{\sum_{i=1}^{Nm} I_{\bar{d}_i}^k}{I_{\bar{0}}^k} \quad (\text{sítio } k) \quad (3.72)$$

$$\overline{DPn} = \frac{\sum_{i=1}^{Nm} I_{\bar{d}_i}}{I_{\bar{0}}} \quad (\text{total}) \quad (3.73)$$

##### *Instantâneo*

$$\overline{LDPn}_i = \frac{m_{\bar{d}_i}}{m_{\bar{0}}} \quad (\text{monômero } i) \quad (3.74)$$

$$\overline{LDPn}^k = \frac{\sum_{l=1}^{Nm} \sum_{i=1}^{Nm} m_{\bar{d}_l, i}^k}{\sum_{j=1}^{Nm} m_{\bar{0}, i}^k} \quad (\text{sítio } k) \quad (3.75)$$

$$\overline{LDPn} = \frac{\sum_{i=1}^{Nm} m_{\bar{d}_i}}{m_{\bar{0}}} \quad (\text{total}) \quad (3.76)$$

### 3.4.2 Polidispersão

A polidispersão é a relação entre o grau de polimerização médio em massa e o numeral. O grau de polimerização médio em massa é dados por:

$$\overline{DP}_w = \frac{I_2}{\sum_{i=1}^{Nm} I_{\bar{d}_i}} \quad (3.77)$$

Desta forma, a polidispersão pode ser obtida de:

$$Z_p = \frac{\overline{DP}_w}{\overline{DP}_n} = \frac{I_2 I_0}{\left( \sum_{i=1}^{Nm} I_{\bar{d}_i} \right)^2} \quad (3.78)$$

### 3.4.3 Composição média do polímero

A composição média é a fração molar de um determinado monômero no polímero. Pode-se definir a composição média a partir dos momentos de ordem 1, pois estes representam o número de unidades monoméricas na cadeia polimérica.

#### Composição bulk

$$F_{Pi} = \frac{I_{\bar{d}_i}}{\sum_{j=1}^{Nm} I_{\bar{d}_j}} \quad (3.79)$$

$$F_{Pi}^k = \frac{I_{\bar{d}_i}^k}{\sum_{j=1}^{Nm} I_{\bar{d}_j}^k} \quad (3.80)$$

#### Composição instantânea

$$LF_{Pi} = \frac{m_{\bar{d}_i}}{\sum_{j=1}^{Nm} m_{\bar{d}_j}} \quad (3.81)$$

$$LF_{Pi}^k = \frac{m_{\bar{d}_i}^k}{\sum_{j=1}^{Nm} m_{\bar{d}_j}^k} \quad (3.82)$$

### 3.4.4 Massa molar média numeral

A massa molar média numeral do polímero pode ser obtida do grau médio de polimerização de cada monômero multiplicado pela respectiva massa molar:

*Polímero bulk*

$$\overline{M}_n = \sum_{i=1}^{Nm} \overline{DP}_i n_i \overline{M}_{M_i} \quad (3.83)$$

*Instantâneo*

$$\overline{LM}_n = \sum_{i=1}^{Nm} \overline{LDP}_i n_i \overline{M}_{M_i} \quad (3.84)$$

### 3.4.5 Massa molar média em massa

A massa molar média em massa pode ser obtida da massa molar média numeral multiplicada pela polidispersão:

*Polímero bulk*

$$\overline{M}_w = Z_p \overline{M}_n \quad (3.85)$$

Onde  $Z_p$  é dada pela equação 3.78.

### 3.4.6 Comprimento médio das seqüências

O comprimento médio das seqüências representa quantos monômeros de determinado tipo são adicionados na cadeia em crescimento antes que um monômero de outro tipo seja adicionado. De acordo com a derivação proposta por Chen (1991), citada por Zacca (1991), o comprimento médio de seqüências pode ser obtido de:

$$\overline{SL}_i^k = \frac{1}{1 - Pr_i^k} \quad (3.86)$$

onde  $\overline{SL}_i^k$  é o comprimento médio (em número de unidades monoméricas) das seqüências. O termo  $Pr_i^k$  é a probabilidade de uma cadeia em crescimento num sítio tipo  $k$  e com grupo terminal  $i$  adicionar uma unidade monomérica  $i$ :

$$Pr_i^k = \frac{k_{Pii}^k C_{M_i,a}}{a_i^k \sum_{j=1}^{Nm} k_{Pji}^k C_{M_j,a}} \quad (3.87)$$

### 3.4.7 Índice de Fluidez

O índice de fluidez ( $IF$ ) é uma das mais importantes propriedades físicas do polipropileno. O  $IF$  é medido pela massa de polímero fundido a uma determinada temperatura que escoou através de um capilar quando submetida a uma determinada pressão durante um determinado tempo.

Bremner e Rudin (1990) apresentam uma expressão que relaciona o índice de fluidez com a massa molar média em massa do polímero:

$$IF = a\overline{M}_w^b \quad (3.88)$$

onde  $a = 3,39 \cdot 10^{22}$  e  $b = -3,92$ .

## 3.5 Implementação do modelo

A implementação do modelo foi realizada utilizando o software MATLAB<sup>®</sup>/Simulink<sup>®</sup>. O Simulink<sup>®</sup> é um software que permite modelagem, simulação e análise de sistemas dinâmicos. Suporta sistemas lineares e não-lineares, modelados em tempo contínuo, discreto ou sistemas híbridos (Simulink<sup>®</sup>, 1999).

O Simulink<sup>®</sup> possui diversos métodos de integração disponíveis. Na solução do modelo, o programa *ode15s* mostrou-se mais adequado pela alta velocidade de integração. Este código é uma implementação com passo quase constante do método BDF (*Backward Differentiation Formulas*) (Shampine e Reichelt, 1997).

A dimensão do problema é determinado pelo número de monômeros e sítios catalíticos utilizados na simulação. A tabela 3.1 mostra o vetor de estados do modelo.

**Tabela 3.1:** Vetor de estados do modelo

Definição	Símbolo	Unidade	Núm. de estados
Concentração de monômeros	$C_{M_i}$	$kgmol/m^3$	$Nm$
Concentração de solvente	$C_S$	$kgmol/m^3$	1
Concentração de donador	$C_E$	$kgmol/m^3$	1
Concentração de cocatalisador	$C_A$	$kgmol/m^3$	1
Concentração de veneno	$C_X$	$kgmol/m^3$	1
Concentração de hidrogênio	$C_H$	$kgmol/m^3$	1
Concentração de sítios potenciais	$C_P$	$kgmol\ de\ sítios/m^3$	1
Concentração de sítios vagos	$P_0^k$	$kgmol\ de\ sítios/m^3$	$Ns$
Concentração de sítios decaídos	$C_d$	$kgmol\ de\ sítios/m^3$	1
Momentos de ordem zero do polímero vivo	$\mathbf{m}_{0,i}^k$	$kgmol/m^3$	$Ns \cdot Nm$
Momentos de ordem zero do polímero <i>bulk</i>	$\mathbf{I}_0^k$	$kgmol/m^3$	$Ns$

Momentos de ordem um do polímero vivo	$\mathbf{m}_{d,i}^k$	$kgmol/m^3$	$Ns(Nm)^2$
Momentos de ordem um do polímero <i>bulk</i>	$\mathbf{I}_{d_i}^k$	$kgmol/m^3$	$Ns \cdot Nm$
Momento de ordem dois do polímero <i>bulk</i>	$\mathbf{I}_2$	$kgmol/m^3$	1
Temperatura do reator	$T$	$K$	1
Temperatura da jaqueta	$Tc$	$K$	1
<b>Total</b>			$10 + Nm + Ns(2 + Nm(2 + Nm))$

O modelo foi implementado na linguagem de programação do MATLAB® e em linguagem C. Nota-se que em linguagem C o tempo necessário para a integração do sistema é cerca de 90% menor.

### 3.5.1 Interface entre o usuário e o modelo

Para facilitar a entrada de dados de planta, foram utilizadas as mesmas unidades utilizadas no processo para as entradas do modelo. A transformação de unidades é feita internamente de forma a unifica-las. O usuário é requisitado a fornecer as vazões mássicas de cada componente e o programa transforma estas vazões mássicas em vazão volumétrica e concentração de cada componente na alimentação. A concentração de monômero, hidrogênio, cocatalisador, donor, solvente e veneno é facilmente obtida conhecendo-se suas massas molares.

$$C_{j,f} = \frac{\dot{m}_{j,f}}{Q_f M_j} \quad (3.89)$$

onde  $C_{j,f}$  é a concentração do componente  $j$  na alimentação,  $\dot{m}_{j,f}$  é a vazão mássica do componente  $j$  na alimentação,  $Q_f$  é a vazão volumétrica de alimentação e  $M_j$  é a massa molar do componente  $j$ .

Para a concentração de sítios tanto ativos como desativados e potenciais na alimentação, o usuário é requisitado a fornecer as frações molares de cada tipo de sítio e o número de sítios por massa de catalisador, desta forma,

$$C_{P,f} = \frac{m_{cat,f} E_{cat} \left( 1 - f_{cd} - \sum_k f_{ca}^k \right)}{Q_f} \quad (3.90)$$

$$C_{d,f} = \frac{m_{cat,f} E_{cat} f_{cd}}{Q_f} \quad (3.91)$$

$$P_{0,f}^k = \frac{m_{cat,f} E_{cat} f_{ca}^k}{Q_f} \quad (3.92)$$

onde

$$E_{cat} = \frac{w_{Ti} x_{Ti}^*}{\overline{M}_{Ti}} \quad (3.93)$$

onde  $C_{P,f}$ ,  $C_{d,f}$  e  $P_{0,f}^k$  são as concentrações de sítios potenciais, decaídos e ativos do tipo  $k$  na alimentação, respectivamente,  $f_{cd}$  e  $f_{ca}^k$  são as frações de sítios decaídos e de sítios ativos do tipo  $k$ , respectivamente,  $m_{cat,f}$  é a vazão mássica de catalisador na alimentação,  $E_{cat}$  é a quantidade de sítios por unidade de massa de catalisador,  $w_{Ti}$  é a fração mássica de titânio no catalisador,  $x_{Ti}^*$  é a fração molar de titânio ativo e  $\overline{M}_{Ti}$  é a massa molar do titânio.

Para os momentos, a obtenção das concentrações na alimentação envolvem a vazão de polímero e suas propriedades, como massa molar média numeral ( $\overline{M}_n$ ), fração molar de polímero vivo terminado em cada monômero e produzido por cada tipo de sítio ( $x_{lpi}^k$ ), fração molar do polímero *bulk* produzido por cada tipo de sítio ( $x_p^k$ ), a massa específica da alimentação ( $\rho_f$ ), grau de polimerização de cada sítio para o polímero vivo  $\overline{LDPn}^k$ , e para o polímero *bulk* ( $\overline{DPn}^k$ ) e fração de moléculas de monômero  $i$  no polímero vivo  $x_i^k$ .

$$\mathbf{m}_{0,i,f}^k = \frac{w_{P,f} \mathbf{r}_f x_{lpi}^k}{\overline{M}_n} \quad (3.94)$$

$$\mathbf{l}_{0,f}^k = \frac{w_{P,f} \mathbf{r}_f x_p^k}{\overline{M}_n} \quad (3.95)$$

$$\mathbf{m}_{i,j,f}^k = \frac{w_{P,f} \mathbf{r}_f \overline{LDPn}^k x_{lpi}^k x_i^k}{\overline{M}_n} \quad (3.96)$$

$$\mathbf{l}_{i,f}^k = \frac{w_{P,f} \mathbf{r}_f \overline{DPn}^k x_i^k}{\overline{M}_n} \quad (3.97)$$

$$\mathbf{l}_{2,f} = w_{P,f} \mathbf{r}_f \sum_{k=1}^{N_s} \sum_{i=1}^{N_m} \overline{DPn}^k x_i^k \quad (3.98)$$



### 3.5.2 Condições iniciais

As condições iniciais são especificadas pelo usuário quando fornece as frações mássicas de cada componente e a temperatura inicial. Com estas informações, é possível calcular a massa específica da mistura utilizando a equação

$$\frac{1}{\rho_{ini}} = \sum_i \frac{w_{i,ini}}{\rho_i(T_{ini})} + \frac{w_{P,ini}}{\rho_P} \quad (3.99)$$

As concentrações iniciais de cada componente da fase líquida são obtidas por:

$$C_{j,ini} = \frac{r_{ini} w_{j,ini}}{M_j} \quad (3.100)$$

As condições iniciais para a concentração de sítios tanto ativos como desativados e potenciais e para os momentos são obtidos de forma análoga às concentrações na alimentação.

## 3.6 Análise do modelo

O modelo do reator *loop* descrito anteriormente e implementado no MATLAB<sup>®</sup> foi simulado utilizando as constantes cinéticas presentes na literatura (Debling et al., 1997). A tabela 3.2 mostra os parâmetros cinéticos para copolimerização propeno (C3)-eteno (C2) considerando a presença de dois tipos de sítios ativos e a tabela 3.3 apresenta as condições de operação dos reatores.

**Tabela 3.2:** Dados cinéticos a 70°C utilizados na análise do modelo.

Constante	Valor	Símbolo	Energia de Ativação
Fração mássica de Ti no catalisador	2%	$w_{Ti}$	-
Fração de Ti ativo	40%	$x_{Ti}^*$	-
Fração inicial de cada sítio			
Sítio 1	0,8064	$f_{ca1}$	-
Sítio 2	0,1936	$f_{ca2}$	-

<b>Sítio 1: Propagação do C3</b>			
Cadeia terminada em C3	342,4 m <sup>3</sup> /kgmol/s	$k_{p11}^1$	41,86 MJ/kgmol
Cadeia terminada em C2	918,0 m <sup>3</sup> /kgmol/s	$k_{p12}^1$	41,86 MJ/kgmol
<b>Sítio 1: Propagação do C2</b>			
Cadeia terminada em C3	2642 m <sup>3</sup> /kgmol/s	$k_{p21}^1$	41,86 MJ/kgmol
Cadeia terminada em C2	7084 m <sup>3</sup> /kgmol/s	$k_{p11}^1$	41,86 MJ/kgmol
<b>Sítio 2: Propagação do C3</b>			
Cadeia terminada em C3	34,24 m <sup>3</sup> /kgmol/s	$k_{p11}^2$	41,86 MJ/kgmol
Cadeia terminada em C2	203,1 m <sup>3</sup> /kgmol/s	$k_{p12}^2$	41,86 MJ/kgmol
<b>Sítio 2: Propagação do C2</b>			
Cadeia terminada em C3	584,6 m <sup>3</sup> /kgmol/s	$k_{p21}^2$	41,86 MJ/kgmol
Cadeia terminada em C2	10402 m <sup>3</sup> /kgmol/s	$k_{p22}^2$	41,86 MJ/kgmol
<b>Desativação de sítios</b>			
Sítio 1 <sup>a</sup>	1,81x10 <sup>-4</sup> s <sup>-1</sup>	$k_{dsp}^1$	4,186 MJ/kgmol
Sítio 2	8,1x10 <sup>-5</sup> s <sup>-1</sup>	$k_{dsp}^2$	
<b>Transformação de sítios</b>			
Sítio 1 para sítio 2	2,28x10 <sup>-4</sup> s <sup>-1</sup>	$k_{isp}^{12}$	-
<b>Transferência de cadeia por H<sub>2</sub> (todas)</b>	166 m <sup>3</sup> /kgmol/s	$k_{cH}$	41,86 MJ/kgmol

<sup>a</sup> O valor 1,81x10<sup>-4</sup> s<sup>-1</sup> é utilizado em simulações com um tipo de sítio. Para dois tipos de sítios, o sítio 1 é transformado no tipo 2 e então desativado.

**Tabela 3.3:** Dados de processo utilizados na análise do modelo.

Especificação	Valor	Unidade
<b>Vazão de monômero</b>		
Reator 1	8,33	kg/s
Reator 2	3,88	
Vazão de catalisador	2,08x10 <sup>-4</sup>	kg/s
<b>Concentração de H<sub>2</sub></b>		
Alimentação reator 1	8,0x10 <sup>-4</sup>	fração molar
Alimentação reator 2	8,0x10 <sup>-4</sup>	
Concentração de propano	0,05	fração molar
Temperatura dos reatores	343	K
Sítios ativos/massa de catalisador	1,67x10 <sup>-4</sup>	kgmoles de sítios ativos/kg de catalisador

Hitchinson (1990), utilizou polimerização *slurry* em heptano para obter o fator de inchamento. Embora tenha obtido uma correlação polinomial de segunda ordem com a temperatura, em temperaturas próximas a  $70^{\circ}\text{C}$  o fator de inchamento fica em torno de 0,5. No mesmo trabalho, fica demonstrado que a constante de equilíbrio entre a concentração de monômero na fase amorfa do polímero e na fase líquida também é aproximadamente igual a 0,5 em temperaturas próximas a  $70^{\circ}\text{C}$ . Desta forma, são assumidos valores de  $c = 0,5$  e  $g_j = 0,5$   $j = 1, 2, \dots, NC$ . Para a cristalinidade, assume-se um valor de 0,6, que é um valor típico para polipropileno.

### 3.6.1 Homopolimerização com um tipo de sítio

Os homopolímeros de propeno correspondem a maior parte dos produtos comerciais produzidos nas plantas. Quando as saídas de interesse não envolvem propriedades do polímero como a fração solúvel em xileno e a polidispersão, um modelo com apenas um sítio pode ser utilizado. Neste caso, a polidispersão deve ser igual a 2.

A figura 3.6 mostra a dinâmica da concentração de monômero no reator e da massa específica da mistura reacional. A simulação parte com o reator cheio de monômero puro. Ambas variáveis possuem a mesma dinâmica já que o desaparecimento do monômero gera polímero que faz a massa específica aumentar.

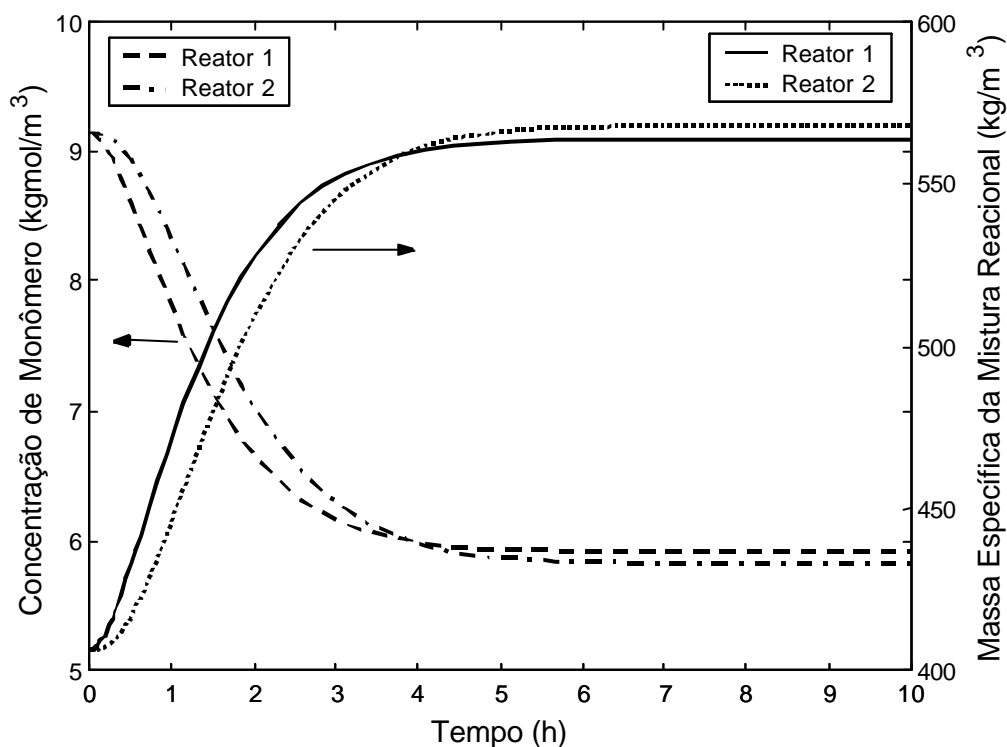
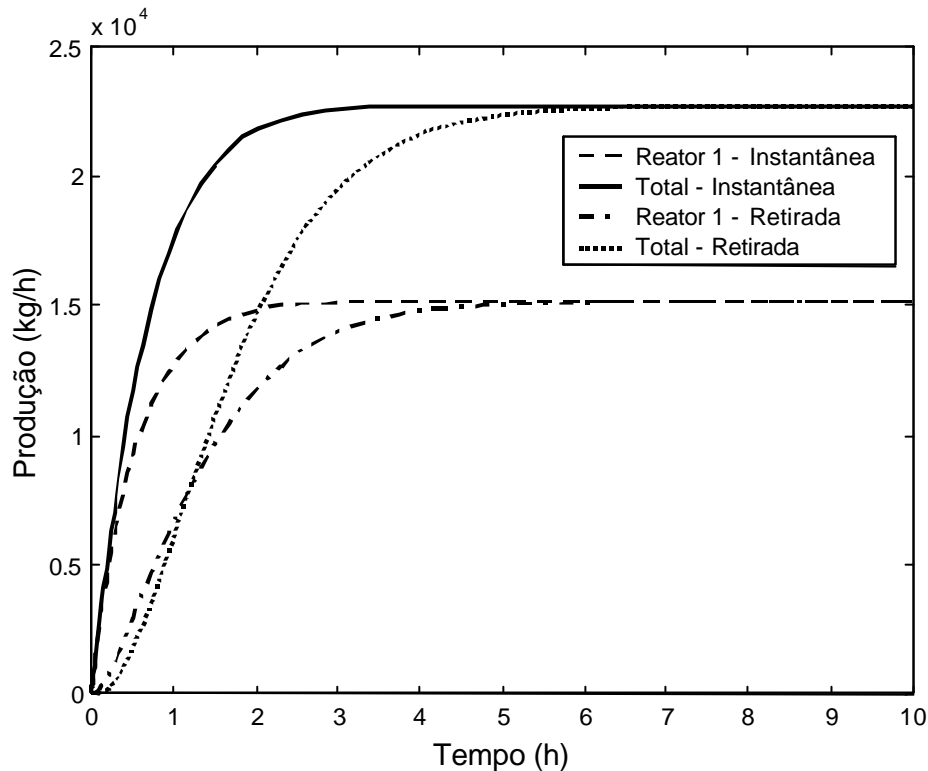


Figura 3.6: Concentração de monômero e massa específica da mistura reacional.

A figura 3.7 mostra a produção dos reatores de duas formas. A primeira é a produção instantânea, obtida diretamente da taxa da reação de propagação de cadeia. A segunda é a produção retirada do reator, ou seja, a vazão mássica de polímero na corrente de saída do reator. As duas produções devem ser iguais quando o processo estiver em estado estacionário, mas durante as transições, podem diferir significativamente. A produção instantânea é maior inicialmente. A diferença entre as produções é responsável pelo aumento da massa específica da mistura reacional, pois há um acúmulo de polímero no reator.

O conhecimento destas dinâmicas é importante ao nível de controle.



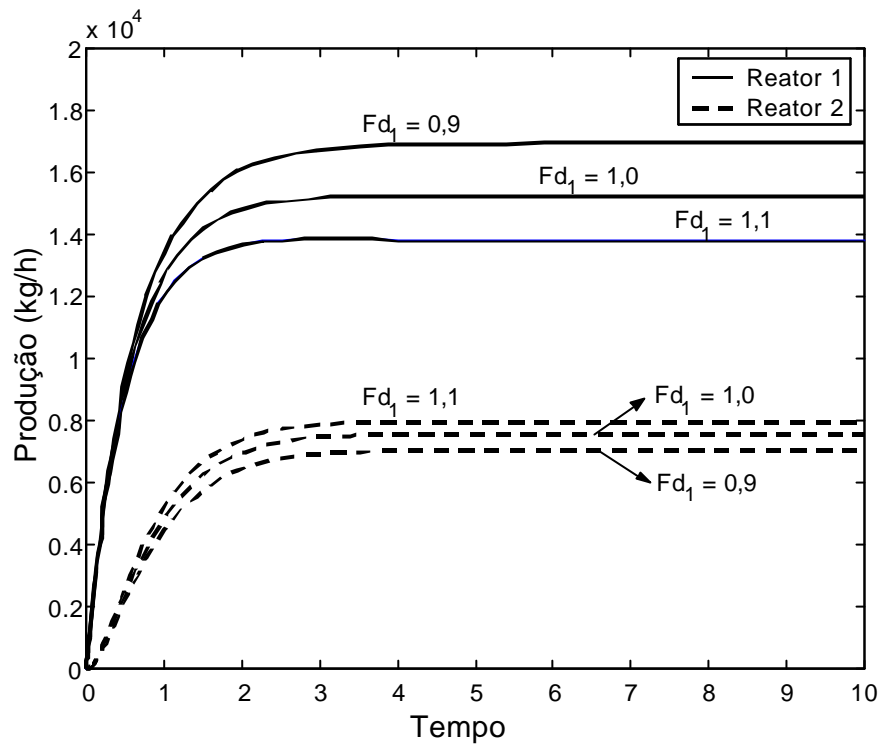
**Figura 3.7:** Produção instantânea e vazão mássica de polímero na saída do reator.

### *Influência do fator de descarga*

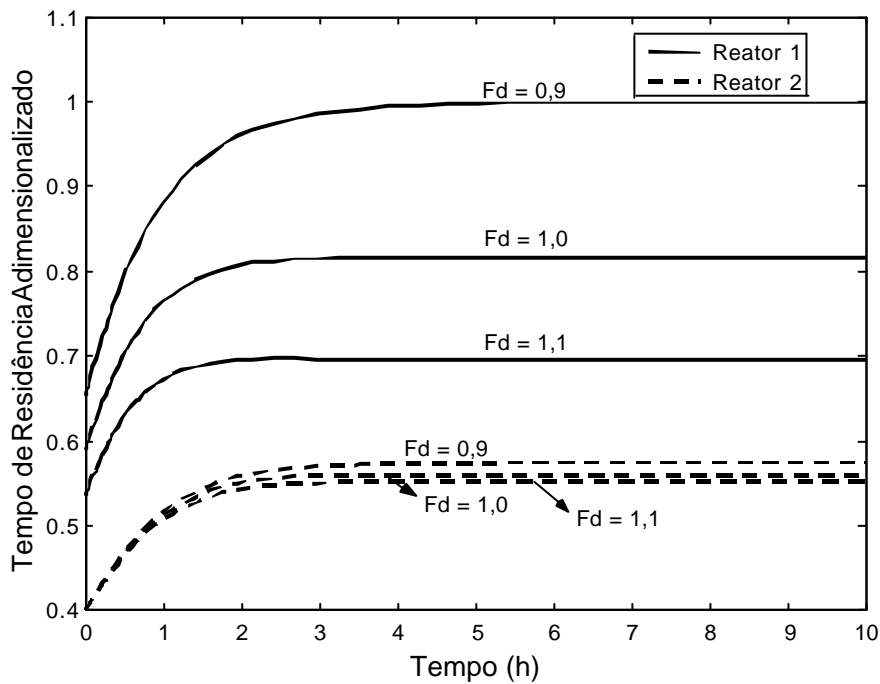
O fator de descarga influencia diretamente na concentração de sólidos na saída do reator e portanto no tempo de residência do polímero. Como consequência disso, a produção e a massa específica são alteradas pelo fator de descarga.

Um aumento no valor do fator de descarga deve diminuir a produção do reator pois diminui o tempo de residência do catalisador. No entanto, quando apenas o fator de descarga do primeiro reator é aumentado, a produção do segundo reator aumenta pois desta forma o catalisador alcança o segundo reator em menos tempo, portanto mais ativo. A figura 3.8

mostra esta situação. Embora a produção do segundo reator aumente, o saldo é negativo pois a queda na produção do primeiro reator é maior que o aumento na produção do segundo reator.



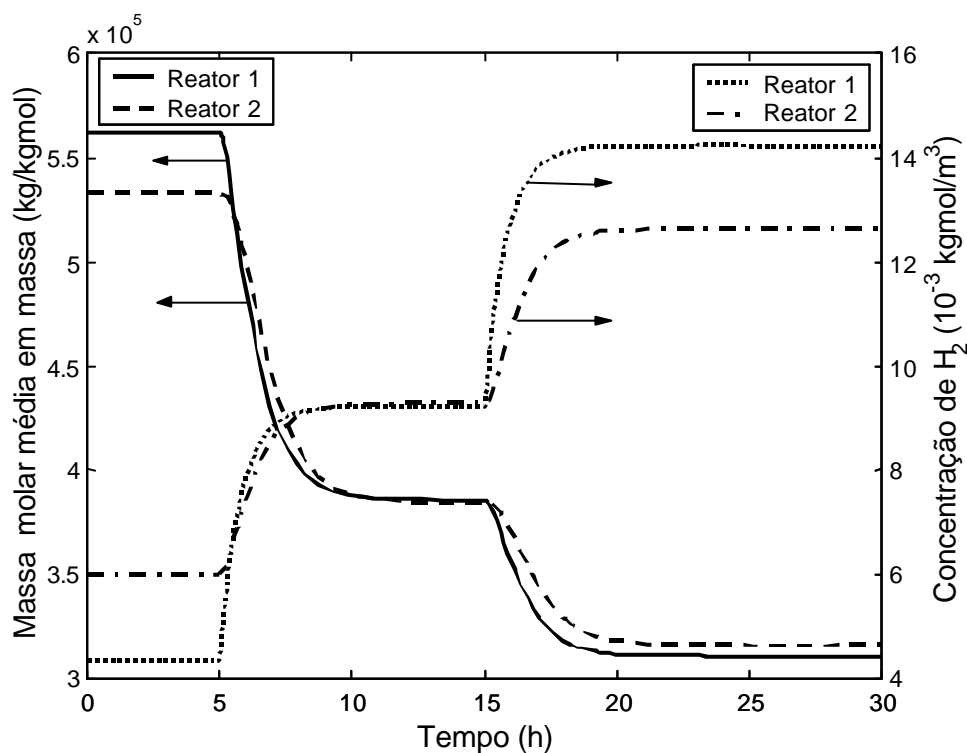
**Figura 3.8:** Influência do fator de descarga do reator 1 sobre a produção dos reatores.



**Figura 3.9:** Influência do fator de descarga do reator 1 sobre o tempo de residência do polímero nos reatores.

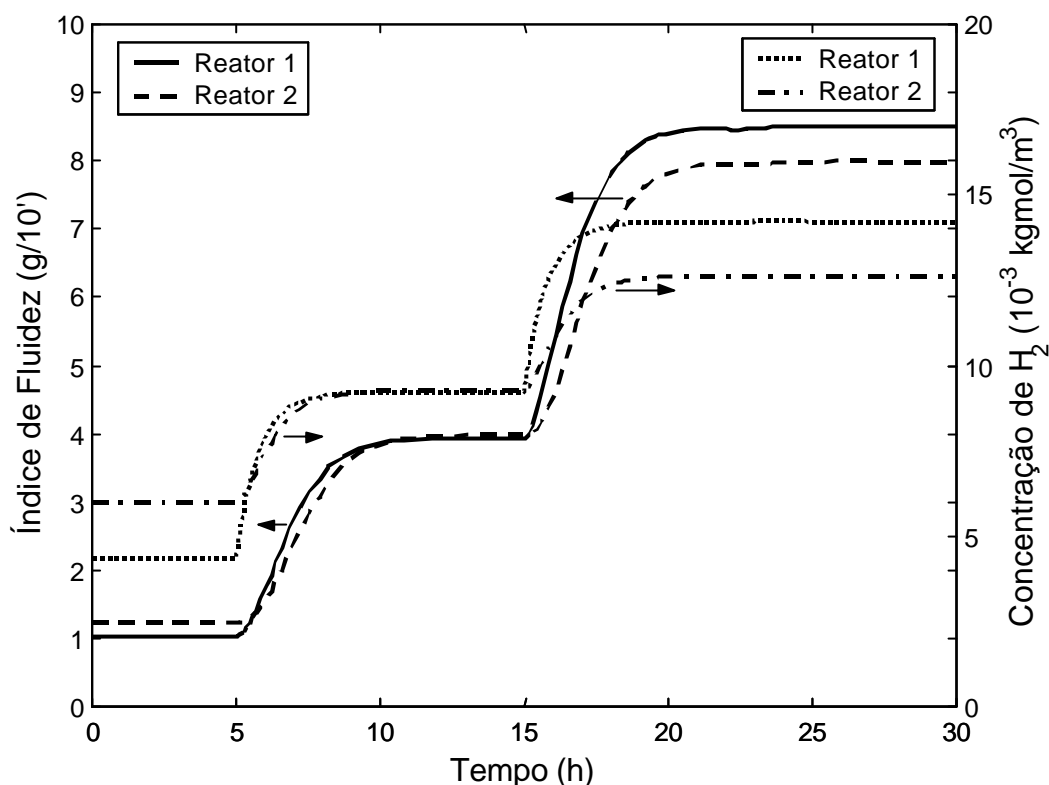
Nota-se que o fator de descarga altera de forma diferente as produções dos reatores, indicando ser um parâmetro importante para ajustar as produções individuais dos reatores. Da mesma forma, o tempo de residência do polímero no reator é alterado de forma significativa pelo fator de descarga, como pode ser visto na figura 3.9. Nota-se uma influência grande no primeiro reator e pequena no segundo.

O hidrogênio é utilizado como agente de transferência de cadeia em polimerizações com catalisadores Z-N. Quanto maior a concentração de hidrogênio, maior será a taxa de reação de transferência de cadeia e portanto menor será o peso molecular médio do polímero. A figura 3.10 mostra a dinâmica da concentração de hidrogênio e do peso molecular médio em massa para três níveis diferentes de concentração de  $H_2$ . Inicialmente a concentração na entrada do primeiro reator é 400 ppm. A partir de 5 horas, a concentração é aumentada para 800 ppm e após 15 horas para 1200 ppm. A concentração na alimentação intermediária foi mantida constante e igual a 800 ppm.



**Figura 3.10:** Peso molecular médio em massa e concentração de hidrogênio.

A figura 3.11 mostra a variação do índice de fluidez e a variação da concentração de hidrogênio. Nota-se que quanto maior a concentração de hidrogênio, maior é o índice de fluidez, já que o peso molar médio diminui com o aumento da concentração de hidrogênio. Os resultados concordam com os apresentados por Bremner e Rudin (1990) e Lattado (1999).



**Figura 3.11:** Índice de fluidez e concentração de hidrogênio.

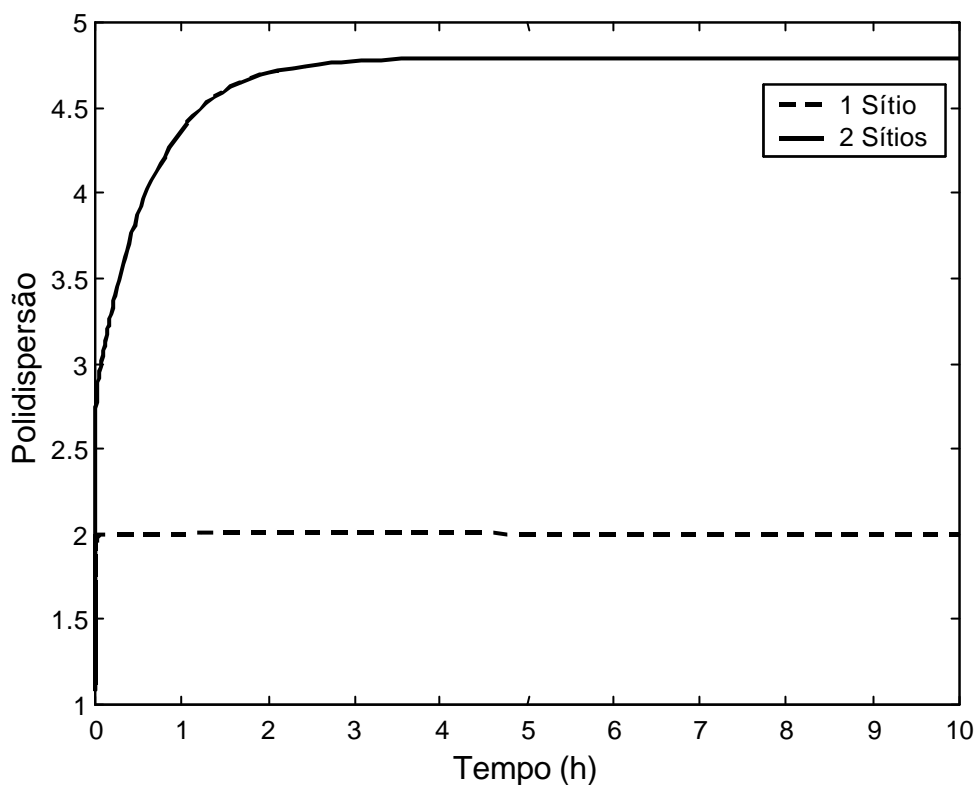
### 3.6.2 Homopolimerização com dois tipos de sítios

Os catalisadores Z-N possuem pelo menos dois tipos de sítios (Debling et al., 1996). Isto é necessário para explicar a larga distribuição de pesos moleculares observada. A polidispersão é definida como a razão entre os pesos molares médios em massa e numeral do polímero e é uma medida da largura da distribuição de pesos moleculares.

Modelos com apenas um tipo de sítio não são capazes de prever corretamente a polidispersão já que este tipo de modelo gera necessariamente polidispersões iguais a 2. Utilizando os dados mostrados nas tabelas 3.2 e 3.3 para dois tipos de sítios, foram realizadas simulações que ilustram principalmente a possibilidade de predição da polidispersão através de um modelo multisítio. Não é de se esperar que um modelo com apenas dois tipos de sítios seja capaz de reproduzir toda a curva de distribuição de pesos moleculares e a tarefa de determinar os parâmetros cinéticos para cada tipo de sítio não é trivial.

Optou-se inicialmente em demonstrar a funcionalidade do modelo utilizando dois tipos de sítios, pois para este modelo existem dados cinéticos na literatura. Também considerou-se apenas um reator. Embora seja possível obter polidispersões próximas às reais (entre 4 e 6), o modelo com dois tipos de sítios não permite obter a curva de distribuição de pesos moleculares real. A figura 3.12 mostra a polidispersão obtida com um e com dois tipos de

sítios. Nota-se que o valor obtido está dentro da faixa real de polidispersão do polipropileno produzido com catalisadores Z-N.

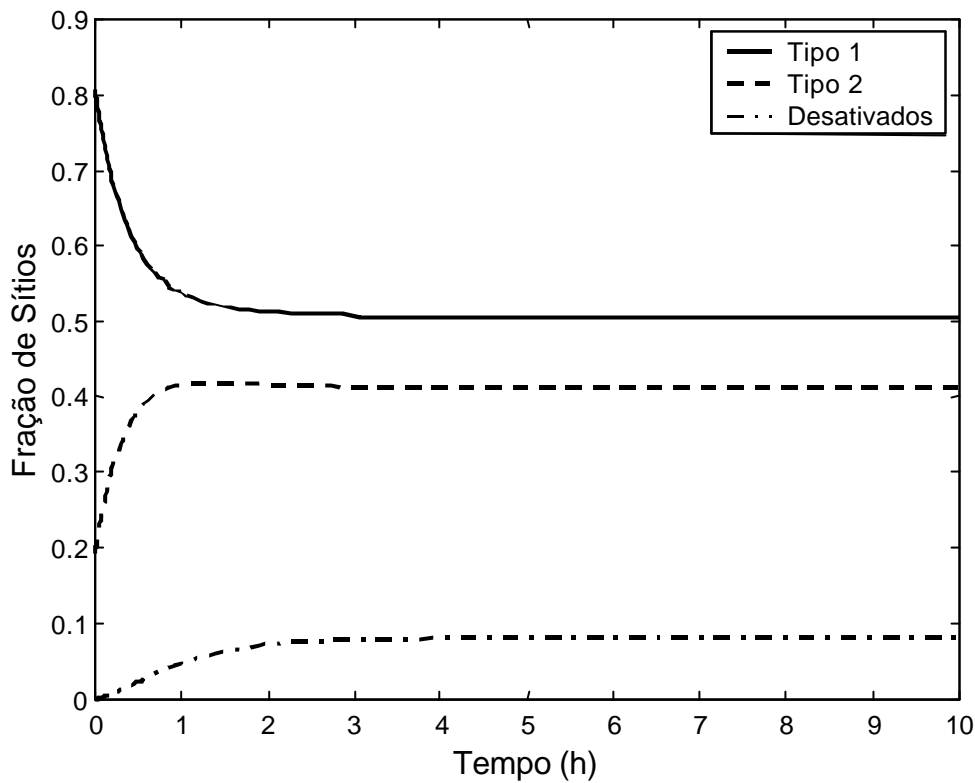


**Figura 3.12:** Polidispersão prevista pelo modelo com um tipo de sítio e com dois tipos de sítios.

A composição inicial de sítios é de 80,64% de sítios do tipo 1 e 19,36% de sítios do tipo 2, conforme tabela 3.2. Durante o processo, esta composição é alterada pela transformação de sítios do tipo 1 em sítios do tipo 2 e pela desativação espontânea de sítios do tipo 2. A figura 3.13 mostra o desenvolvimento desta distribuição durante a simulação. Nota-se que a fração de sítios do tipo 1 diminui por causa da transformação em sítios do tipo 2 e conseqüentemente a fração de sítios do tipo 2 aumenta, assim como a fração de sítios desativados.

A polidispersão na simulação com um tipo de sítio atinge seu valor final quase que instantaneamente pois a composição de sítios não se altera durante a simulação. Já na simulação com dois tipos de sítios, a polidispersão segue uma dinâmica parecida com a dos sítios, já que a polidispersão depende da distribuição de sítios no reator.





**Figura 3.13:** Distribuição dos tipos de sítios.

### 3.6.3 Copolimerização propeno - eteno com dois tipos de sítios

A copolimerização de propeno com eteno em fase líquida gera um copolímero aleatório bastante amorfo e, portanto, com boas propriedades óticas para utilização em embalagens e também com alta resistência a baixas temperaturas.

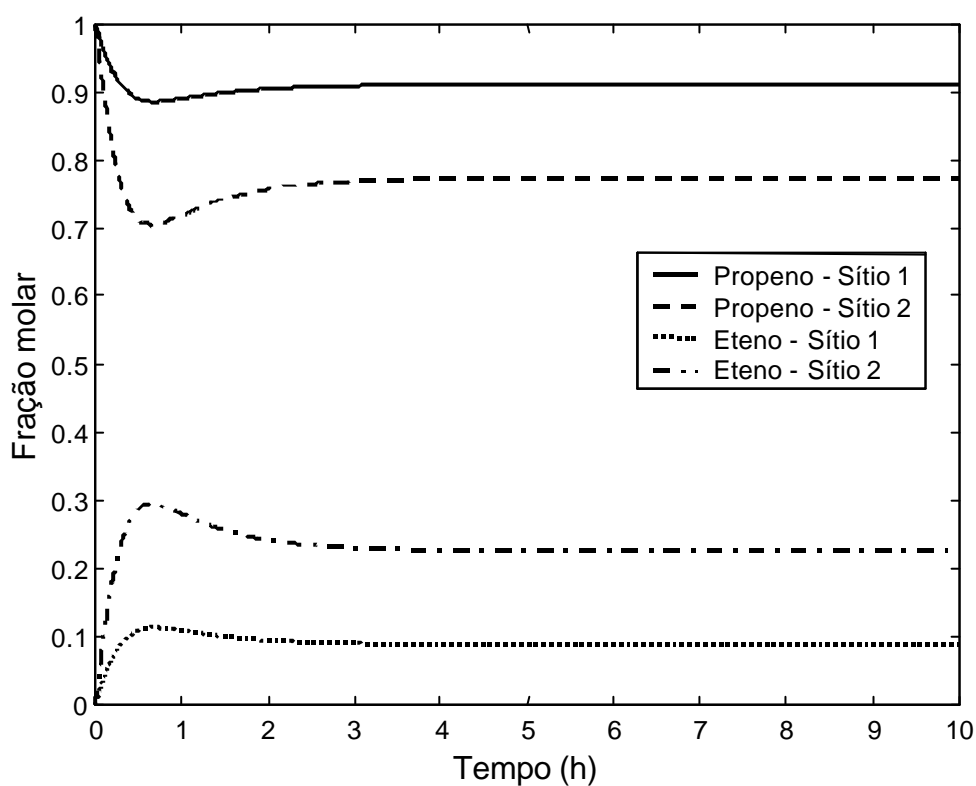
Para exemplificar a utilização mais ampla do esquema cinético proposto neste trabalho, um caso de polimerização com dois monômeros e dois tipos de sítios foi estudado. Considera-se que inicialmente o reator está cheio de propeno líquido e no tempo zero, inicia-se a injeção de catalisador e de eteno. Os sítios catalíticos que entram no reator já são ativos e com a distribuição mostrada na tabela 3.2.

O sítio tipo 1 é mais ativo para a polimerização de propeno e o sítio tipo 2 é mais ativo para polimerização de eteno. Na polimerização utilizando catalisador Z-N, a geração de sítios pode ser entendida da seguinte forma (Zacca, 1991).



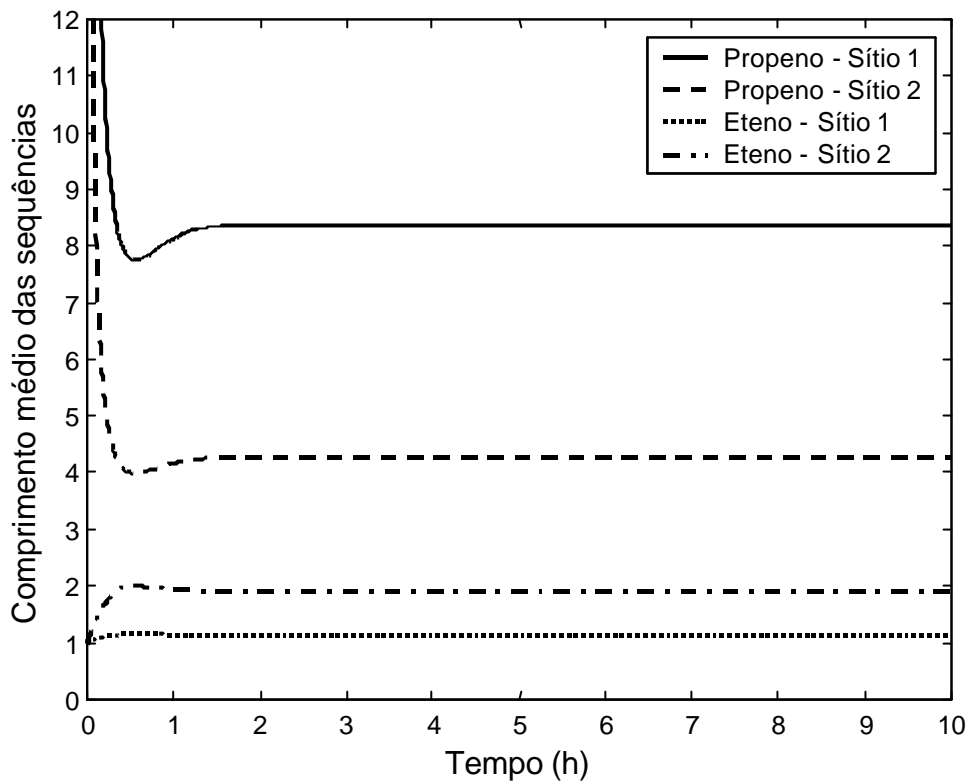
A primeira reação é a geração de sítios ativos pela ação do cocatalisador (alquil-alumínio) e acontece anteriormente no processo, conforme descrito no capítulo 2. A etapa seguinte é a transformação do  $Ti^{+3}$  (sítio tipo 1) em  $Ti^{+2}$  (sítio tipo 2).

A figura 3.14 mostra a composição do polímero formado com cada sítio. Inicialmente não há eteno no reator, então a fração molar de eteno no tempo zero é nula e conseqüentemente a fração molar de propeno no polímero é igual à unidade. Com a injeção de eteno, inicia-se a incorporação deste monômero às cadeias. Conforme já discutido, o sítio tipo 2 é mais reativo para o eteno, como pode ser visto na figura 3.14. A fração molar de eteno nas cadeias de polímero formadas a partir do sítio 2 é maior que nas cadeias formadas a partir do sítio 1.



**Figura 3.14:** Composição molar do polímero em função do tipo de sítio.

A figura 3.15 mostra o número médio de seqüências de cada monômero para cada sítio no polímero. O sítio 1 incorpora em média cerca de 8 moléculas de propeno em seqüência e uma molécula de eteno. Já o sítio 2 incorpora em média 4 moléculas de propeno em seqüência e 2 de eteno, mostrando que realmente é mais reativo para eteno que o sítio tipo 1.



**Figura 3.15:** Comprimento médio das sequências de cada monômero na cadeia polimérica.

### 3.6.4 Influência do hidrogênio na taxa de polimerização

Além de ser o responsável pelo controle do peso molar médio do polímero, o hidrogênio tem um efeito significativo sobre a taxa de reação de polimerização (Mori et al., 1999). Muitos pesquisadores demonstraram que a adição de hidrogênio na polimerização de olefinas, notadamente na polimerização de propileno, causa aumento na taxa de polimerização.

Apesar de bastante estudado, este efeito ainda causa controvérsias. Na polimerização de eteno, tanto em *slurry* como em fase gás, a taxa global de reação cai substancialmente na presença de hidrogênio (Natta et al., 1959; Doi e Keii, 1974; Berger e Grievson, 1965 - citados por Paál e Menon, 1988). Quando a mistura eteno-hidrogênio é substituída por eteno puro, a taxa de reação volta ao valor inicial, indicando que não há envenenamento permanente do catalisador. Já na polimerização de propeno, a taxa global de reação aumenta quando o hidrogênio está presente (Rayner, 1964; Ross, 1984 - citados em Paál e Menon, 1988).

Não existe uma explicação simples que leve em conta todas as observações. Assumindo que tanto o hidrogênio quanto o monômero competem pelos mesmos sítios, o hidrogênio deveria diminuir a taxa de polimerização por diminuir o número de sítios ativos disponíveis para polimerização. Aparentemente este efeito ocorre na polimerização do eteno. Estudos mostraram que, para um determinado sistema catalítico, a concentração de sítios

ativos diminuiu de 0,015 para 0,006 moles de sítios ativos por mol de titânio presente no catalisador quando hidrogênio é adicionado ao sistema (Grievson, 1965 - citado em Paál e Menon, 1988). Na polimerização de propeno, o hidrogênio deve, de alguma forma, criar novos sítios ativos para explicar o aumento observado na taxa global de reação. Pijpers e Roest (1972) e Boucheron et al. (1975), citados em Paál e Menon (1988), propuseram que na ausência de hidrogênio, a transferência de cadeia ocorre por  $\beta$ -eliminação, levando a um polímero insaturado. A ligação dupla terminal ficaria complexada com o centro ativo, inibindo novas complexações de monômero e desta forma diminuindo a taxa de reação. Outros fatores, como a forma cristalina do  $TiCl_3$ , a natureza do alquil-alumínio, o solvente, a razão molar Al/Ti e a natureza e concentração de impurezas também influenciam na resposta do hidrogênio na polimerização de olefinas.

Rishina et al. (1993) investigaram a influência do hidrogênio sobre a taxa de reação de polimerização de propileno utilizando catalisador Z-N suportado em  $MgCl_2$ . Seus resultados mostram que a taxa de reação de polimerização aumenta com a concentração de hidrogênio. Embora aumente a reatividade do catalisador, o hidrogênio não altera a isotaticidade do polímero, mostrando que o hidrogênio não altera as características iso-específicas dos centros ativos. Com a remoção do hidrogênio do meio reacional a taxa de polimerização cai imediatamente. A desativação do sistema pela retirada do hidrogênio não é irreversível. Inserindo hidrogênio ao meio reacional, a taxa de polimerização volta a aumentar. A energia de ativação da reação de propagação de cadeia mostrou-se constante para qualquer concentração de hidrogênio. Este fato é um indício de que a constante cinética de propagação de cadeia não se altera por influência do hidrogênio. O fato da ativação possuir um limite, a reversibilidade deste efeito e a invariabilidade da energia de ativação indicam que o aumento do número de sítios ativos é o responsável pelo aumento do rendimento catalítico.

Em Soares e Hamielec, (1996 a,b), um estudo da influência do hidrogênio sobre a taxa de reação utilizando catalisador Z-N não suportado confirmou que o efeito é limitado e reversível. Pequenas quantidades de hidrogênio aumentam significativamente a taxa de reação, porém quando a concentração é aumentada acima de determinado nível, a taxa de reação não mais se altera. Segundo este trabalho, a energia de ativação da reação de propagação aumenta na presença de hidrogênio. A polidispersão do polipropileno produzido na ausência de hidrogênio é menor que na presença de hidrogênio. Isto pode ser explicado considerando que alguns tipos de sítios são ativos apenas na presença de hidrogênio.

Mori et al. (1999) utilizaram a técnica do fluxo interrompido (*Stopped Flow*) para estudar o efeito do hidrogênio sobre a taxa de reação. Através desta técnica, a reação de polimerização ocorre apenas durante um período muito curto de tempo, da ordem de décimos de segundo. Durante o intervalo de tempo da reação, o efeito do hidrogênio na reatividade do catalisador não foi sentido, mostrando que o hidrogênio não afeta a constante cinética de propagação nem o número de sítios tanto os ativos como os decaídos. Quando a reação é deixada acontecer durante um tempo maior, o efeito do hidrogênio se faz presente, evidenciando que o hidrogênio reativa os sítios dormentes, após uma inserção 2-1 do propeno.

A influência do hidrogênio na polimerização de propeno em fase líquida (polimerização em massa) foi estudada por Sanson et al. (1998). Os efeitos da concentração

do hidrogênio sobre o rendimento catalítico, taxa máxima de polimerização, constante de desativação e no período de indução foram estudados em uma série de experimentos nos quais apenas a concentração de hidrogênio foi variada. Seus resultados mostraram que a presença do hidrogênio aumenta significativamente a atividade inicial do catalisador e atribui o fato à reativação de sítios dormentes por hidrogênio. Ao mesmo tempo, a taxa de desativação aumenta com o aumento da concentração de hidrogênio. O rendimento máximo obtido na presença de hidrogênio é cerca de duas vezes o rendimento sem a presença do hidrogênio. Além disso, a presença do hidrogênio diminuiu o período de indução mostrando que estimula a iniciação de cadeia.

Neste trabalho, inicialmente, foram inseridas duas reações para tentar explicar o efeito do hidrogênio. A ativação de sítios por hidrogênio e a reativação de sítios por hidrogênio. Para considerar a ativação de sítios por hidrogênio, é necessário supor que parte dos sítios entrem no reator na forma de sítios potenciais.

Um terceiro mecanismo citado na literatura é a reativação de sítios dormentes, que representam sítios nos quais um propeno foi adicionado na posição 2-1, o que impede a entrada de novos monômeros na cadeia. Este mecanismo foi inserido no modelo na forma de um equilíbrio entre dois tipos de sítios, conforme será descrito a seguir.

### 3.6.5 Equilíbrio de sítios

Este mecanismo considera a presença de dois tipos de sítios com possibilidade de transformação de um tipo para outro e vice-versa, de acordo com a concentração de hidrogênio. Está além dos objetivos deste trabalho explicar o mecanismo pelo qual esta transformação ocorre.

Para um sistema com um monômero e dois tipos de sítios, as taxas de polimerização são dadas por

$$R_p^1 = k_p^1 C_1^* C_M \quad (3.102)$$

$$R_p^2 = k_p^2 C_2^* C_M \quad (3.103)$$

onde  $C_1^*$  e  $C_2^*$  representam as concentrações de sítios ativos do tipo 1 e do tipo 2, respectivamente. Considerando uma transformação reversível de sítios por hidrogênio, temos



onde  $k_a$  e  $k_{-a}$  são as constantes de reação direta e inversa. A constante de equilíbrio para esta reação é :

$$K = \frac{C_2^*}{C_1^* C_H^a} \quad (3.105)$$

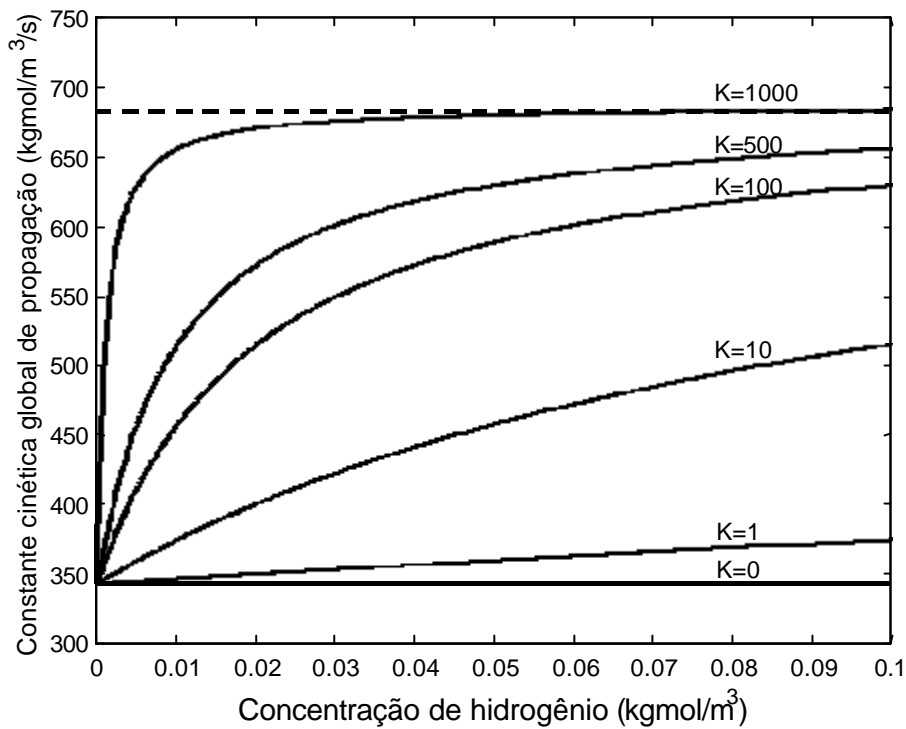
onde Por outro lado, a concentração total de sítios é a soma das concentrações de cada espécie e portanto

$$R_p = R_p^1 + R_p^2 = k_p^1 \left( \frac{1 + \frac{k_p^2}{k_p^1} K C_H^a}{1 + K C_H^a} \right) C^* C_M \quad (3.106)$$

onde  $C^*$  é a concentração total de espécies ativas. Este modelo está de acordo com as proposições de diversos pesquisadores, como Sanson et al. (1998) e Rishina et al. (1994). O sítio do tipo 1 é capaz de polimerizar propeno inclusive na ausência de hidrogênio e o sítio do tipo 2 é reativado progressivamente conforme a concentração de hidrogênio é aumentada. Quando a concentração de hidrogênio é muito grande, o equilíbrio é deslocado totalmente para o tipo de sítio 2 que possui uma constante cinética de propagação maior.

De acordo com Sanson et al. (1998) a taxa de reação aproximadamente dobra na presença de hidrogênio, o que indica que a relação entre as constantes cinéticas de propagação do sítio 2 e do sítio 1 deve ser aproximadamente 2. Assumindo que a constante de propagação de cadeia do sítio 1 seja  $342,4 \text{ kgmol/m}^3/\text{s}$  (Debling et al., 1997), pode-se construir curvas da variação da constante global da taxa de reação com a concentração de hidrogênio. A figura 3.16 mostra a variação da constante global da taxa de reação com a concentração de hidrogênio, segundo o modelo de equilíbrio de sítios, para diversos valores de constante de equilíbrio, considerando a ordem em relação ao hidrogênio igual a unidade.

A figura 3.16 mostra que o mecanismo está de acordo com as observações de diversos autores citados anteriormente. Para constantes de equilíbrio maiores que  $100 \text{ m}^3/\text{kgmol}$ , a taxa de reação aumenta rapidamente com a adição de pequenas quantidades de hidrogênio. A medida que a concentração aumenta, o efeito passa a ser menor até que para concentrações de hidrogênio suficientemente altas, o aumento da concentração de hidrogênio já não altera a taxa de polimerização. Além disso, o mecanismo prevê a reversibilidade do efeito do hidrogênio já que variações na concentração de hidrogênio se refletem instantaneamente na constante de propagação. Na figura 3.16, a linha tracejada representa o valor limite para a constante cinética de propagação de cadeia.



**Figura 3.16:** Variação da constante global da taxa de propagação de cadeia em função da concentração de hidrogênio para diversos valores da constante de equilíbrio.

### *Mecanismo de ativação de sítios potenciais*

Para ilustrar o mecanismo de ativação de sítios potenciais, utilizou-se homopolimerização de propeno com um tipo de sítio. Inicialmente considera-se que 50% dos sítios são ativos e 50% são sítios potenciais que podem ser ativados por hidrogênio. Utilizou-se uma constante de ativação de sítios potenciais igual a  $27,8 \text{ m}^3/\text{kgmol/s}$ .

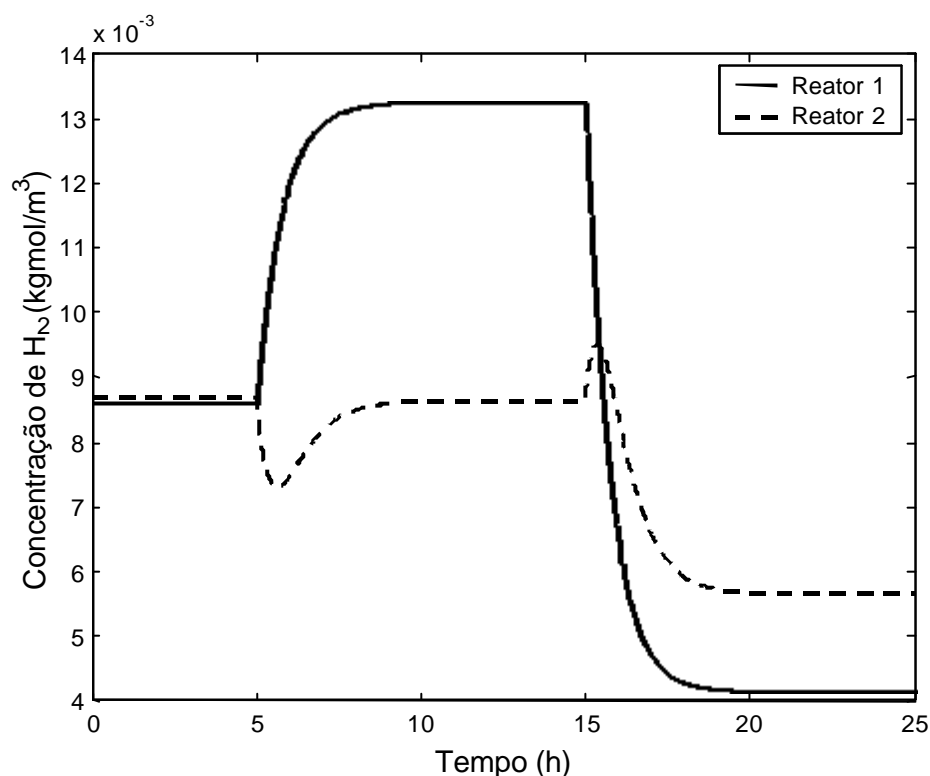
A simulação parte de um estado estacionário onde as concentrações de hidrogênio na alimentação do primeiro reator e intermediária são de 800 ppm. A tabela 3.4 mostra os degraus efetuados nestas variáveis. Todas as demais entradas foram mantidas constantes.

**Tabela 3.4:** Degráus na concentração de hidrogênio

Tempo (h)	Conc. de H <sub>2</sub> na alim. reator 1 (ppm)	Conc. de H <sub>2</sub> na alim. reator 2 (ppm)
0	800	800
5	1200	0
15	400	800

A figura 3.17 mostra a dinâmica da concentração de hidrogênio nos reatores. Na primeira transição, a concentração de hidrogênio é subitamente aumentada no primeiro reator

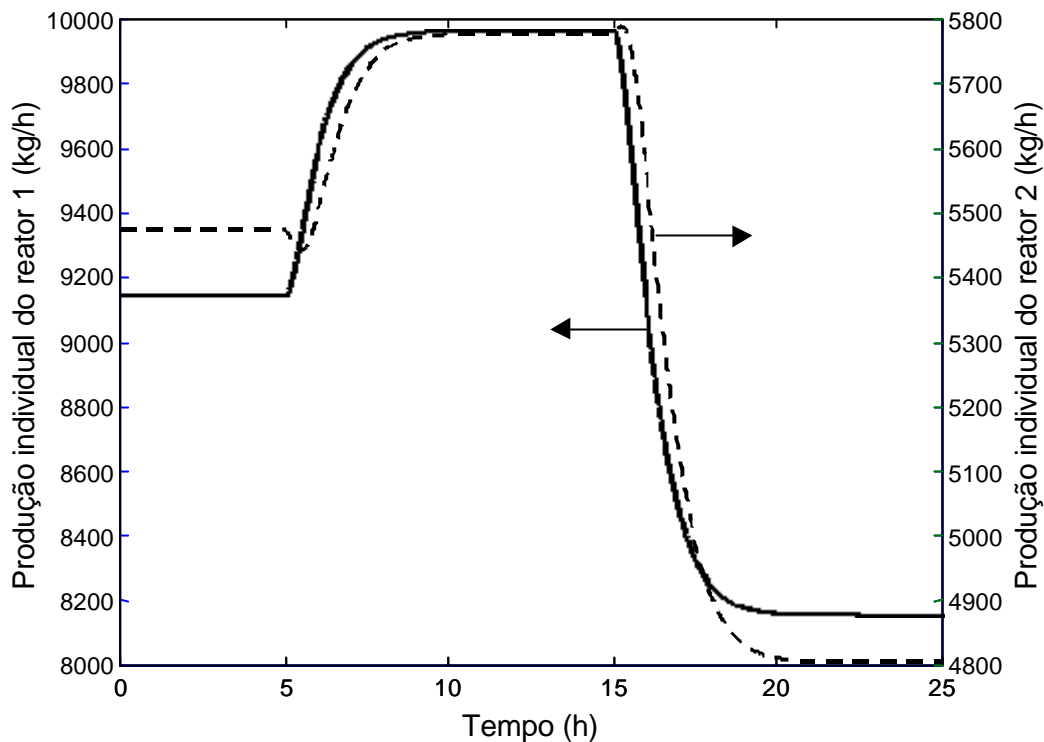
e levada a zero no segundo. Num primeiro momento, a concentração de hidrogênio no segundo reator cai, mas a medida que o hidrogênio do primeiro reator começa a passar para o segundo, a concentração volta a aumentar e no estado estacionário é muito próxima àquela anterior à transição. Isto explica a resposta inversa observada durante a transição. Da mesma forma, durante a segunda transição, num primeiro momento a concentração de hidrogênio aumenta porque a concentração na alimentação intermediária aumenta, mas, a medida que a mistura do primeiro reator, mais pobre em hidrogênio, passa para o segundo reator, a concentração deste cai e estabiliza num valor mais baixo devido à menor concentração na alimentação do primeiro reator.



**Figura 3.17:** Concentração de hidrogênio nos dois reatores.

A figura 3.18 mostra o aumento na produção provocado pelo aumento na concentração de hidrogênio. Para o primeiro reator, aumentando a concentração a produção aumenta. Já para o segundo reator, entre 5 e 15 horas, a concentração de hidrogênio é muito parecida com a concentração inicial, mas a produção aumenta significativamente. Isto acontece porque os sítios ativados no primeiro reator são descarregados no segundo e mesmo que a concentração de hidrogênio neste reator não seja alterada, a produção acaba aumentando. A distribuição de tipos de sítios pode ser visualizada na figura 3.19. Nota-se claramente o aumento na população de sítios ativos e a diminuição da população de sítios potenciais quando a concentração de hidrogênio aumenta. Já no segundo reator, a população de sítios ativos aumenta mesmo sem aumentar a concentração de hidrogênio por causa da interação entre os reatores em série.



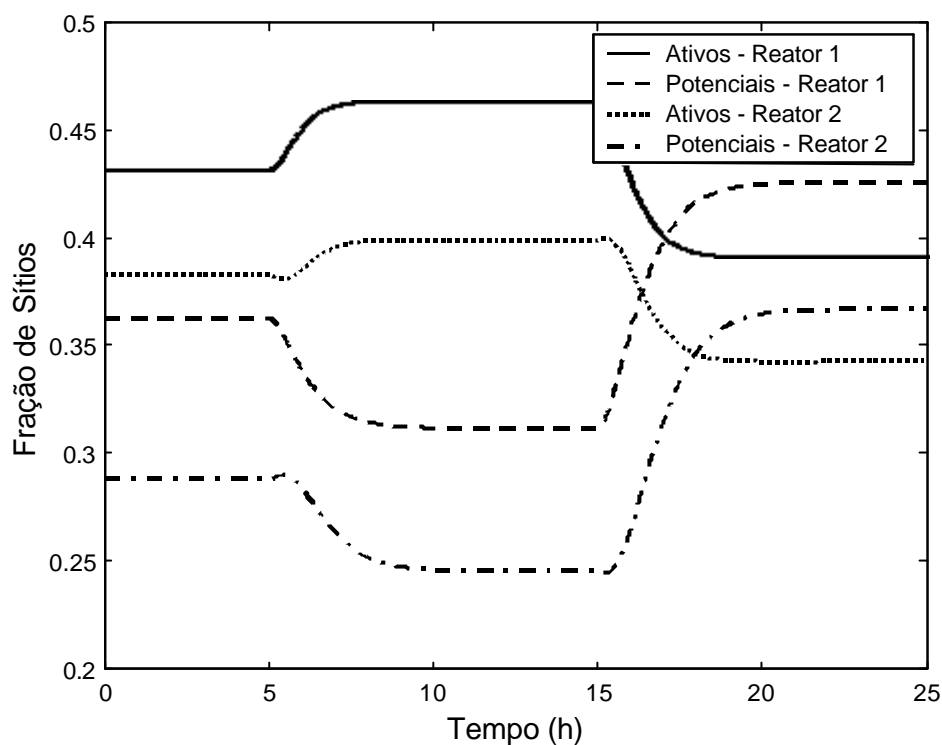


**Figura 3.18:** Variação na produção dos reatores em função da variação da concentração de hidrogênio utilizando o mecanismo de ativação de sítios por hidrogênio.

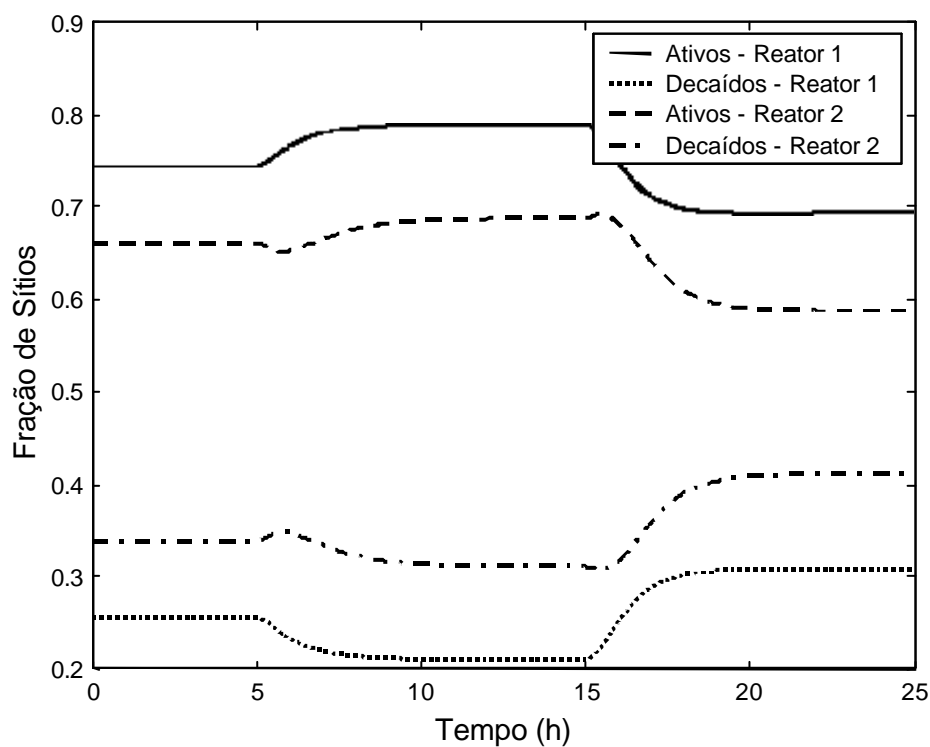
### *Mecanismo de reativação de sítios decaídos*

Para estudar o mecanismo de reativação de sítios decaídos, utilizou-se os mesmos dados utilizados no estudo do mecanismo de ativação de sítios potenciais, com exceção de que agora a fração de sítios potenciais na alimentação é nula. Foram efetuados os mesmos degraus na concentração de hidrogênio. O valor da constante da taxa de reativação de sítios utilizada foi de  $27,8 \text{ kgmol/m}^3/\text{s}$ .

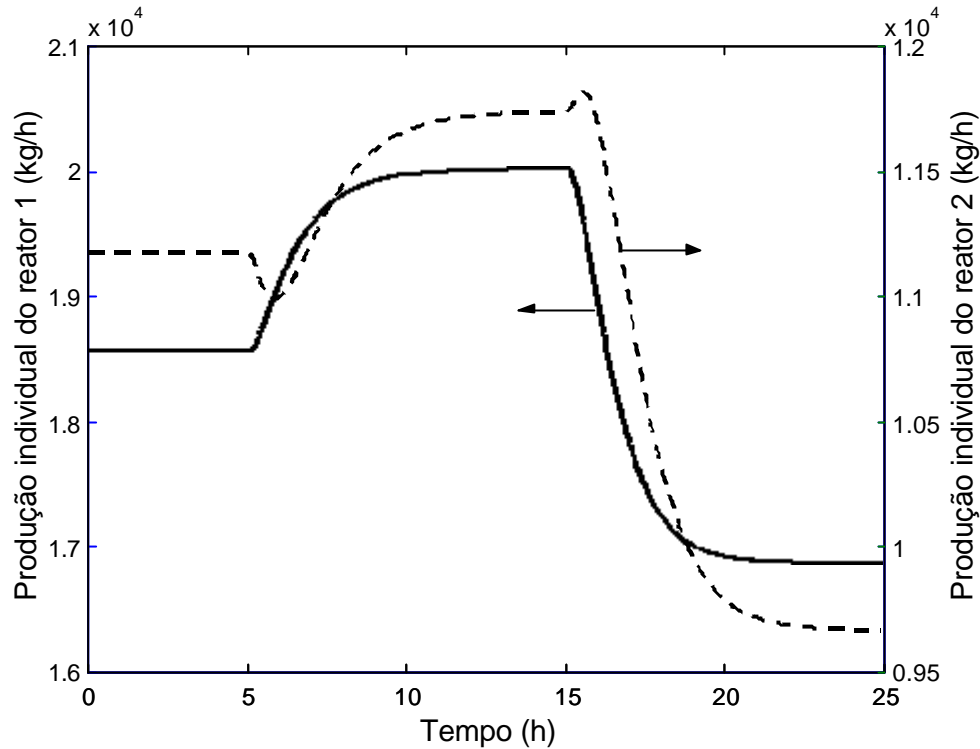
Como mostra a figura 3.20, a população de sítios ativos aumenta com a concentração de hidrogênio, enquanto que a população de sítios decaídos diminui em função da reativação de sítios por hidrogênio. A figura 3.21 mostra a produção correspondente. Nota-se que o efeito é semelhante ao efeito da ativação de sítios, aumentando ambas produções. No entanto, a velocidade com que o efeito aparece na produção é menor em relação ao mecanismo de ativação de sítios por hidrogênio, como pode ser observado pela diferença entre as dinâmicas na produção.



**Figura 3.19:** Distribuição dos tipos de sítios modificada pelo efeito da concentração de hidrogênio segundo o mecanismo de ativação de sítios potenciais.



**Figura 3.20:** Variação da distribuição de sítios em função da reativação de sítios por hidrogênio.



**Figura 3.21:** Efeito da reativação de sítios na produção individual dos reatores.

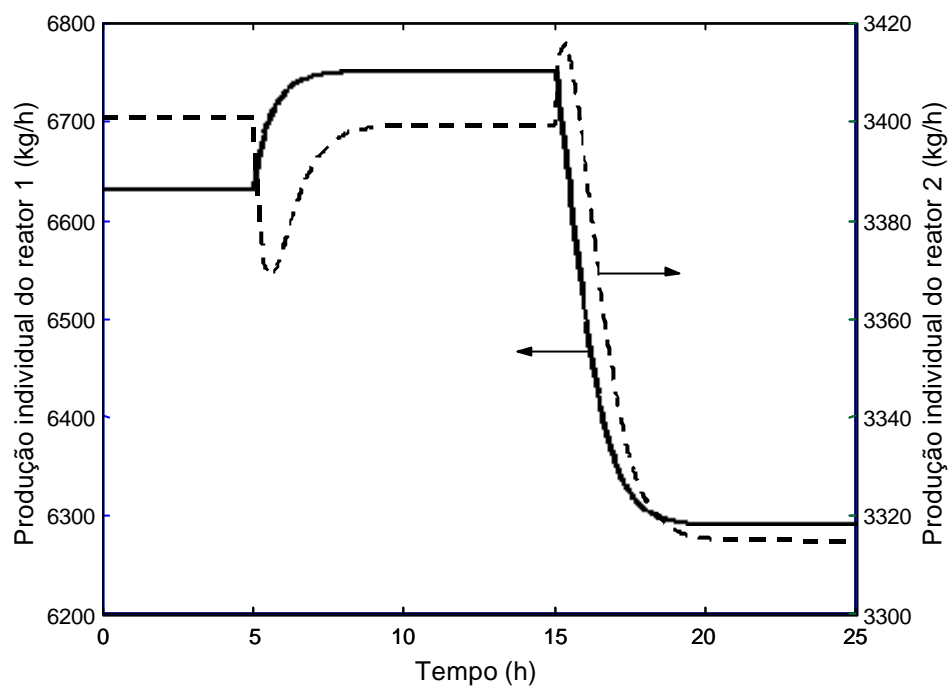
### *Mecanismo de equilíbrio de sítios*

O mecanismo de equilíbrio de sítios foi testado com os mesmos dados de processo utilizados anteriormente. A constante de equilíbrio utilizada foi de  $1000 \text{ m}^3/\text{kgmol}$ , a constante de propagação de cadeia do sítio tipo 1 foi de  $86 \text{ kgmol}/\text{m}^3/\text{s}$  (valor escolhido para obter produções na mesma faixa das obtidas com os outros mecanismos) e relação entre as constantes de propagação do sítio 2 e do sítio 1  $\left(\frac{k_p^2}{k_p^1}\right)$  manteve-se igual a 2.

A figura 3.22 mostra a produção prevista pelo modelo utilizando o mecanismo de equilíbrio de sítios. O efeito no primeiro reator é muito parecido com os outros mecanismos. Porém, para o segundo reator, existe uma diferença grande entre 5 e 15 h, onde a produção prevista não aumenta como nos outros mecanismos. Isto acontece porque pelo mecanismo de equilíbrio de sítios, a população de sítios ativos não se altera, mas apenas a fração de cada tipo que varia instantaneamente com a concentração de hidrogênio. Observando as curvas de produção da figura 3.22 com a de concentração de hidrogênio, vê-se que as formas das curvas são muito parecidas.

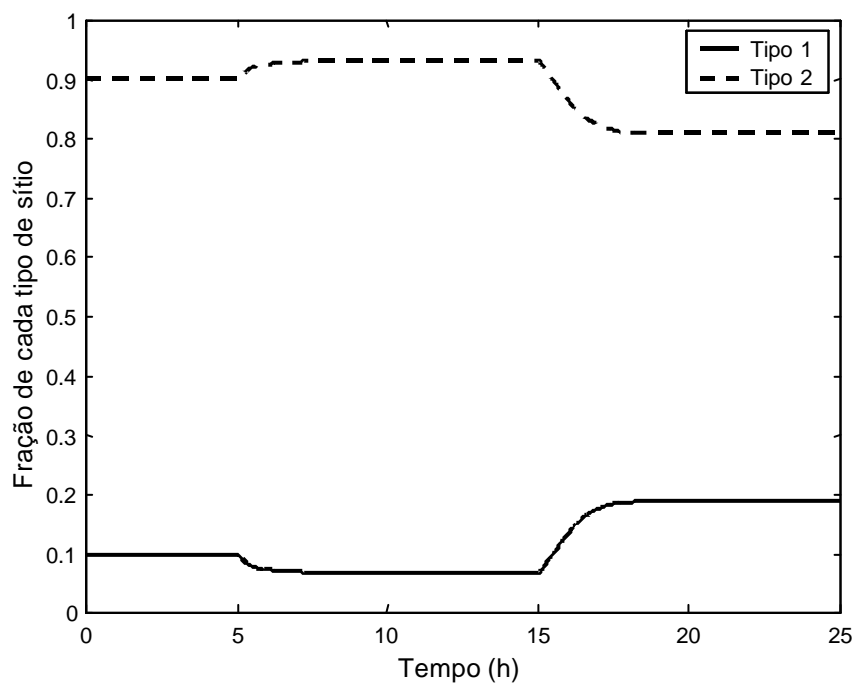
Partindo da equação 3.105 é possível encontrar a distribuição de sítios em função da concentração de hidrogênio e da constante de equilíbrio. A figura 3.23 mostra a fração de cada tipo de sítio. Nota-se que quando a concentração de hidrogênio aumenta, a fração de

sítios do tipo 1 diminui e conseqüentemente a fração de sítios do tipo 2 aumenta. O equilíbrio está quase totalmente deslocado para o sítio do tipo 2.



8

**Figura 3.22:** Produção individual dos reatores de acordo com o mecanismo de equilíbrio de sítios.



**Figura 3.23:** Composição de tipos de sítios ativos segundo o mecanismo de ativação de sítios para  $K=1000 \text{ m}^3/\text{kgmol}$ .

### 3.7 Conclusões

Neste capítulo foi apresentado o equacionamento do modelo tanto do reator como da cinética envolvida. O reator tipo *loop* foi modelado como um CSTR não-ideal para levar em conta as diferenças entre as concentrações na corrente de saída do reator e a concentração interna. Um modelo cinético relativamente amplo foi implementado, contemplando copolimerizações multisítio.

Alguns resultados de simulação foram apresentados de forma a demonstrar as possibilidades de utilização do modelo. É difícil envolver todas as reações propostas, então optou-se por utilizar alguns parâmetros cinéticos presentes na literatura e realizar simulações com cinética relativamente simples.

Os resultados preliminares mostram que o modelo fornece resultados coerentes. Uma análise da influência do fator de descarga, um conceito novo na literatura, mostra que é um parâmetro importante pois a produção individual dos reatores depende fortemente do fator de descarga.

Os mecanismos de ativação da reação por hidrogênio foram testados e mostraram comportamentos diferentes em relação à concentração de hidrogênio local. Enquanto o mecanismo de equilíbrio de sítios mostra que a taxa de reação depende apenas da concentração local de hidrogênio, os mecanismos de ativação de sítios por hidrogênio e de reativação de sítios decaídos mostram que a taxa de reação de propagação depende também da concentração de hidrogênio nas etapas de reação anteriores.

### 3.8 Referências bibliográficas

Arriola, D. J. **Modelling of Addition Polymerization Systems**. Tese de Doutorado. Universidade de Wisconsin - Madison. EUA. 1989.

Bremner, T. e Rudin, A. **Melt Flow Index and Molecular Weight Distributions of Commercial Thermoplastics**. Journal of Applied Polymer Science, Vol. 41, 1617-1627. 1990.

Chen, C. M.. **Gas Phase Olefin Copolymerization with Ziegler-Natta Catalysts**. Tese de Doutorado. Universidade de Wisconsin - Madison. USA. 1991.

Carvalho, A. B., Gloor, P. E. e Hamielec, A. E. **A kinetic mathematical model for heterogeneous Ziegler-Natta copolymerization**. Polymer. Vol. 30. 280:296. 1989.

Debling, J. A., Zacca, J. J., Ray, W. H. **Reactor residence-time distribution effects on the multistage polymerization of olefins – III. Multi-layered products: impact polypropylene**. Chemical Engineering Science, 12 1969-2001. 1997.

- Ferrero, A. e Chiovetta, M. G. **Preliminary design of a loop reactor for bulk propylene polymerization**. Polym. – Plastic. Technol. Eng., 29(3), 263-287 (1990).
- Hutchinson, R. **Modelling of Particle Growth in Heterogeneous Catalyzed Olefin Polymerization**. PhD. Thesis. University of Wisconsin-Madison. USA. 1990.
- Keii, T. **Kinetics of Ziegler-Natta Polymerization**. Chapman & Hall, London. 1972.
- Lattado, A. **Desenvolvimento de modelos empíricos para correlação entre propriedades moleculares e morfológicas e propriedades finais de resinas de poli(propileno/etileno)**. Dissertação de mestrado. COPPE. 1999.
- Lepski, D. M. e Inkov, A. M. **Mathematical Modelling of Polymerization of Propylene in Loop Reactors**. Sb. Tr. Vses. Ob'edin. Neftekhlin, 13:34-45, 1977.
- Mori, H., Endo, M., Tashino, K. e Terano, M. **Study of activity enhancement by hydrogen in propylene polymerization using stopped-flow and conventional methods**. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 145. 153-158. 1999.
- Paál, Z. e Menon, P. G. **Hydrogen effects in catalysis: fundamentals and practical applications**. Ed. Dekker. N. Y. 1988.
- Rishina, L. A., Vizen, E. I., Sosnovskaja, L. N. e Dyachkovsky, F. S. **Study of the effect of hydrogen in propylene polymerization with the  $MdCl_2$ -supported Ziegler-Natta Catalyst – Part 1. Kinetics of the polymerization**. Eur. Polym. J. Vol. 30, N° 11. 1309-1313. 1994.
- Sanson, J. C., Bosman, P. J., Weickert, G. e Westerterp, K. R. **Liquid-Phase Polymerization of Propylene with a Highly Active Ziegler-Natta Catalyst. Influence of Hydrogen, Cocatalyst, and Electron Donor on the Reaction Kinetics**. Journal of Polymer Science. Vol. 37, 219-232 . 1999.
- Shampine, L. F. e Reichelt, M. W. **The MATLAB ODE Suite**. Southern Methodist University, Dallas, Texas, e The Mathworks Inc. (Arquivo ode\_suite.pdf dos arquivos de ajuda do MATLAB®). 1997.
- Simulink® **Dynamic System Simulation for MATLAB®**. The MathWorks Inc. Versão 3. (Arquivo sl\_using.pdf dos arquivos de ajuda do MATLAB®). 1999.
- Soares, J. P., e Hamielec, A. E. **Kinetics of propene polymerization with a non-supported heterogeneous Ziegler-Natta catalyst - effect of hydrogen on rate of polymerization, stereoregularity, and molecular weight distribution**. Polymer. Vol. 37, 4607-4614. 1996a.
- Soares, J. P., e Hamielec, A. E. **Effect of hydrogen and of catalyst prepolymerization with propylene on the polymerization kinetics of ethylene with a non-supported heterogeneous Ziegler-Natta catalyst**. Polymer. Vol. 37, 4599-4605. 1996b.

Uvarov, B. A. e Tsevetkova, V. I. **Development of a Mathematical Model for Controlling the Yield of Propylene Polymerization in Loop Reactors.** Polim. Protsessy Appar, 165-168. 1974.

Zacca, J. J. **Modelling of the liquid phase olefin polymerization in loop reactors.** Dissertação de Mestrado. University of Wisconsin, Madison. EUA. 1991.

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

## **Capítulo 4**

### **Análise de sensibilidade e estimação de parâmetros**

A estimação de parâmetros é de fundamental importância para um modelo que se destina a representar um processo em particular. Para estimar os parâmetros que melhor representam o processo estudado, foi implementada uma metodologia de estimação de parâmetros. Esta metodologia envolve a análise de sensibilidade paramétrica que possui a finalidade de determinar quais parâmetros são mais importantes, ou seja, quais parâmetros influenciam mais nas variáveis medidas. Uma análise de sensibilidade às entradas do modelo também foi elaborada.

Toda a análise feita neste capítulo considera um modelo cinético com um tipo de sítio e apenas dados de homopolimerização de propeno são utilizados.

#### **4.1 Análise de Sensibilidade**

A análise de sensibilidade paramétrica é uma ferramenta auxiliar na estimação de parâmetros. Através dela pode-se verificar de que maneira os parâmetros do modelo influenciam as variáveis medidas. Além disso, pode fornecer importantes informações no projeto de experimentos para estimação de parâmetros. Não serão apresentados aqui todos os métodos que podem ser utilizados na análise de sensibilidade. Maiores informações sobre os métodos de estimação de parâmetros podem ser obtidas em Neumann (2001).

Neste trabalho foi utilizado o método das diferenças finitas para obter a matriz de sensibilidade paramétrica. Neste caso, uma pequena perturbação nos parâmetros é efetuada



levando a uma variação nas saídas. A matriz de sensibilidade paramétrica ( $W_y$ ) é obtida então pela relação (Secchi, 2000).

$$W_y \approx \frac{\Delta y}{\Delta p} \quad (4.1)$$

Na determinação da matriz de sensibilidade paramétrica via diferenças finitas, uma atenção especial deve ser dada na determinação do tamanho da perturbação nos parâmetros. Uma perturbação grande pode levar a uma aproximação ruim principalmente se o sistema é muito não-linear pois desta forma a aproximação da derivada por diferenças finitas fica prejudicada. Por outro lado, uma perturbação muito pequena pode ficar abaixo da precisão da máquina utilizada, novamente prejudicando a determinação da matriz de sensibilidade paramétrica. Um método eficiente para determinar a perturbação que deve ser efetuada nos parâmetros é levar em conta o erro de truncamento da máquina. Assim, a perturbação pode ser determinada pela relação

$$\mathbf{dp}_i = \sqrt{\varepsilon} \max(|p_i|, \mathbf{e}_{abs}) \quad (4.2)$$

onde  $\varepsilon$  é o erro de truncamento da máquina,  $p_i$  é o valor do parâmetro e  $\varepsilon_{abs}$  é a tolerância absoluta especificada na resolução do modelo.

O mesmo método utilizado para encontrar a matriz de sensibilidade em relação aos parâmetros pode ser utilizado para obtenção da matriz de sensibilidade das saídas do modelo em relação às entradas.

$$G \approx \frac{\Delta y}{\Delta u} \quad (4.3)$$

A matriz G tem a informação de como as entradas do sistema influenciam as saídas e representa uma linearização do modelo.

Em todos os casos, o sistema deve ser escalonado tanto nos parâmetros como nas entradas e saídas. O escalonamento dos parâmetros utilizado neste trabalho leva em conta um valor padrão para todos os parâmetros ( $p_{iP}$ ) e entradas ( $u_{iP}$ ) que geram as saídas padrão ( $y_{iP}$ ), através de uma simulação.

O cálculo de cada elemento da matriz de sensibilidade paramétrica utiliza a seguinte expressão:

$$\frac{\Delta y_i}{\Delta p_i} = \frac{\frac{y_i - y_{iP}}{y_{iP}}}{\frac{(p_{iP} + \mathbf{dp}_i) - p_{iP}}{p_{iP}}} \quad (4.4)$$

Da mesma forma, a matriz de sensibilidade a entradas do modelo é obtida por

$$\frac{\Delta y_i}{\Delta u_i} = \frac{\frac{y_i - y_{iP}}{y_{iP}}}{\frac{(u_{iP} + \mathbf{d}u_i) - u_{iP}}{u_{iP}}} \quad (4.5)$$

onde:

$$\mathbf{d}u_i = \sqrt{\mathbf{e}} \max(|u_i|, \mathbf{e}_{abs}) \quad (4.6)$$

A análise de sensibilidade paramétrica é mostrada na tabela 4.1. Os sub-índices 1 e 2 se referem ao primeiro e ao segundo reatores do processo.  $T_b$  : temperatura do ponto de bolha;  $P$  : produção;  $Y$  : rendimento catalítico;  $\tau$  : tempo de residência médio;  $S = \frac{P_1}{P_1 + P_2}$  : razão entre a produção do primeiro reator e a produção total (*split*).

**Tabela 4.1:** Análise de sensibilidade paramétrica para as constantes cinéticas e o fator de descarga.

Parâmetros	$k_{aH}$	$k_{P0}$	$k_P$	$k_{cH}$	$k_{dH}$	$k_{dsp}$	$k_{rH}$	$K \frac{k_P^2}{k_P^1}$	$K$	$Fd_1$	$Fd_2$
Saídas											
$\rho_1$	0.0148	0.0012	0.4416	-0.0180	-0.0101	-0.1283	0.0245	0.1406	-0.0898	-0.7098	0
$Mw_1$	-0.0097	-0.0008	0.6748	-0.9507	0.0066	0.0835	-0.0160	0.2147	-0.1372	0.2738	0
$T_{b1}$	-0.0001	0.0000	-0.0030	0.0013	0.0000	0.0005	-0.0001	-0.0009	0.0006	0.0016	0
$P_1$	0.0513	0.0043	1.5298	-0.0626	-0.0351	-0.4444	0.0847	0.4869	-0.3110	-1.4551	0
$Y_1$	0.0513	0.0043	1.5294	-0.0620	-0.0350	-0.4443	0.0848	0.4868	-0.3109	-1.4551	0
$\tau_1$	0.0148	0.0012	0.4415	-0.0181	-0.0101	-0.1283	0.0245	0.1405	-0.0898	-1.7095	0
$\rho_2$	0.0185	0.0013	0.4690	-0.0206	-0.0125	-0.1575	0.0346	0.1503	-0.0961	-0.2923	-0.4412
$Mw_2$	-0.0107	-0.0008	0.6662	-0.9500	0.0072	0.0914	-0.0187	0.2145	-0.1373	0.2433	0.0350
$T_{b2}$	-0.0001	0.0000	-0.0032	0.0014	0.0001	0.0006	-0.0001	-0.0010	0.0007	0.0011	0.0006
$P_2$	0.0791	0.0043	1.6001	-0.0799	-0.0529	-0.6630	0.1690	0.5186	-0.3326	-0.0875	-1.2905
$Y_2$	0.0613	0.0044	1.5546	-0.0681	-0.0412	-0.5220	0.1148	0.4982	-0.3184	-0.9686	-0.4587
$\tau_2$	0.0185	0.0013	0.4689	-0.0207	-0.0125	-0.1575	0.0346	0.1502	-0.0961	-0.2922	-1.4411
$S$	-0.0099	0.0000	-0.0251	0.0061	0.0063	0.0777	-0.0299	-0.0114	0.0077	-0.4864	0.4588

De forma similar, foi obtida a matriz de sensibilidade em relação as entradas do processo, mostrada na tabela 4.2.

**Tabela 4.2:** Análise de sensibilidade a entradas do modelo.

Entradas Saídas	$\dot{m}_{f1}$	$C_{H_2f1}$	$\dot{m}_{cat,f}$	$\dot{m}_{f2}$	$C_{H_2f2}$
$\rho_1$	-0.751	0.139	0.425	0	0
$\overline{M}w_1$	0.490	-0.386	-0.278	0	0
$T_{b1}$	0.003	-0.011	-0.002	0	0
$P_1$	-1.600	0.480	1.472	0	0
$Y_1$	-1.600	0.480	0.472	0	0
$\tau_1$	-1.750	0.138	0.425	0	0
$\rho_2$	-0.631	0.143	0.450	-0.152	0.015
$\overline{M}w_2$	0.464	-0.351	-0.286	0.037	-0.039
$T_{b2}$	0.002	-0.008	-0.002	0.001	-0.004
$P_2$	-1.105	0.462	1.525	-0.478	0.141
$Y_2$	-1.424	0.474	0.491	-0.170	0.051
$\tau_2$	-1.297	0.143	0.450	-0.485	0.015
$S$	-0.176	0.006	-0.019	0.170	-0.050

#### 4.1.1 Análise das matrizes de sensibilidade.

Os parâmetros que mais influenciam nas saídas do processo podem ser determinados analisando a tabela 4.1. As principais saídas do processo utilizadas na estimação de parâmetros neste trabalho são a produção e a massa molar média do polímero (que é uma indicação do índice de fluidez).

A produção é influenciada principalmente pela constante cinética de propagação de cadeia ( $k_p$ ) e pelos fatores de descarga ( $Fd_1$  e  $Fd_2$ ). Ainda são importantes a constante de equilíbrio de sítios ( $K$ ), o grupo  $K k_p^2 / k_p^1$ , caso o mecanismo de equilíbrio de sítios seja utilizado e a constante cinética de desativação espontânea de sítios ( $k_{dsp}$ ). Em menor escala, a constante cinética de reativação de sítios, ( $k_{rH}$ ).

A massa molar média do polímero é influenciada principalmente pela constante cinética de transferência de cadeia e pela constante cinética de propagação de cadeia. Em menor grau pelo fator de descarga, pelas constantes relativas ao equilíbrio de sítios, pela constante cinética de reativação de sítios e pela desativação espontânea de sítios.

Uma conclusão que pode ser obtida da análise de sensibilidade é que os parâmetros que devem ser estimados inicialmente para ajustar a produção e a massa molar média do polímero são as constantes cinéticas de propagação de cadeia, de transferência, de reativação de sítios, os fatores de descarga, as constantes relativas ao equilíbrio de sítios e a desativação

espontânea de sítios. Para ajustar o *split*, os parâmetros mais importantes são os fatores de descarga e, em menor escala, a desativação espontânea de sítios.

## 4.2 A estimação de parâmetros

A estimação de parâmetros nada mais é do que uma otimização. Por otimização entende-se o processo de busca de um ponto que minimiza ou maximiza uma determinada função sujeita ou não a restrições (Beightler et al., 1979). Estimar parâmetros do modelo significa encontrar um conjunto de parâmetros que fazem com que o modelo reproduza os dados experimentais da melhor forma possível.

A necessidade de ajuste de parâmetros a dados experimentais surge quando o modelo proposto apresenta parâmetros não mensuráveis que não estão disponíveis e podem apenas ser estimados.

Embora a estimação de parâmetros seja facilitada com experimentos que perturbem independentemente as entradas da planta, não foi possível realizar experimentos adequados. A estimação de parâmetros que será apresentada a seguir é baseada em dados reais de planta, obtidos diretamente dos bancos de dados da empresa onde o trabalho foi desenvolvido. As variações nas entradas, embora suficientemente grandes na maioria dos casos, em geral estão correlacionadas, não são independentes, o que pode prejudicar a estimação de parâmetros.

Na estimação de parâmetros, foram utilizados algoritmos de estimação de parâmetros já implementados no software MATLAB<sup>®</sup>. A função *fminsearch* do MATLAB<sup>®</sup> é um algoritmo de estimação de parâmetros que utiliza o método de busca direta de Nelder-Mead, mais conhecido por poliedros flexíveis (Nelder e Mead, 1964 – citado em Secchi e Bolsoni, 1998). Por ser um método sem restrições, a solução obtida pode apresentar parâmetros fora da faixa de validade, portanto uma atenção especial deve ser dada a este fato. Embora a convergência seja lenta, é um método robusto.

### 4.2.1 Dados utilizados na estimação de parâmetros e na validação do modelo

Para estimar parâmetros são necessários dados de entrada do modelo, como vazões de monômeros, catalisador e hidrogênio, e dados de saídas, como produção e massa molar média do polímero (ou índice de fluidez).

Na estimação de parâmetros, foram utilizados dados de uma planta industrial de produção de polipropileno em fase líquida que utiliza reatores tipo *loop* (Processo *Spheripol*). As entradas do modelo consideradas na estimação foram: vazão de monômero para o primeiro e segundo reatores, concentração de solvente nas alimentações (propano), concentração de hidrogênio nas alimentações, vazão de catalisador e temperatura de operação. Embora a temperatura não seja uma entrada do modelo, mas sim um estado, optou-se por fornecer a temperatura de operação para evitar o uso de controladores na estimação o que torna a simulação mais lenta.

As saídas do modelo utilizadas como comparação entre a predição do modelo e as medidas da planta foram as produções de cada reator e o índice de fluidez do polímero. A função objetivo utilizada no algoritmo de estimação de parâmetros tem a seguinte forma:

$$S(\hat{\alpha}; x, y) = \frac{1}{M} \sum_{j=1}^M \left( \frac{w_j^e}{N} \sum_{i=1}^N w_i \left( \frac{y_{ij}^{\text{exp}} - y_{ij}}{y_{ij}^{\text{exp}}} \right)^2 \right) \quad (4.7)$$

onde  $S$  é a função objetivo, dependente dos estados  $x$ , das saídas do modelo  $y$  e dos parâmetros  $\alpha$ ,  $M$  é o número de saídas utilizadas na estimação,  $N$  é o número de pontos experimentais,  $y_{ij}^{\text{exp}}$  são as saídas experimentais (dados de processo),  $y_{ij}$  são as saídas do modelo,  $w_j^e$  é um vetor de pesos para cada saída e  $w_i$  é um vetor de pesos para cada ponto experimental.

No apêndice D mostra-se uma análise simplificada dos dados utilizados na estimação de parâmetros para a planta *bulk 2* via decomposição em valores singulares. Neste apêndice também é feita uma comparação do desempenho do modelo linearizado e do modelo não linear com os parâmetros estimados.

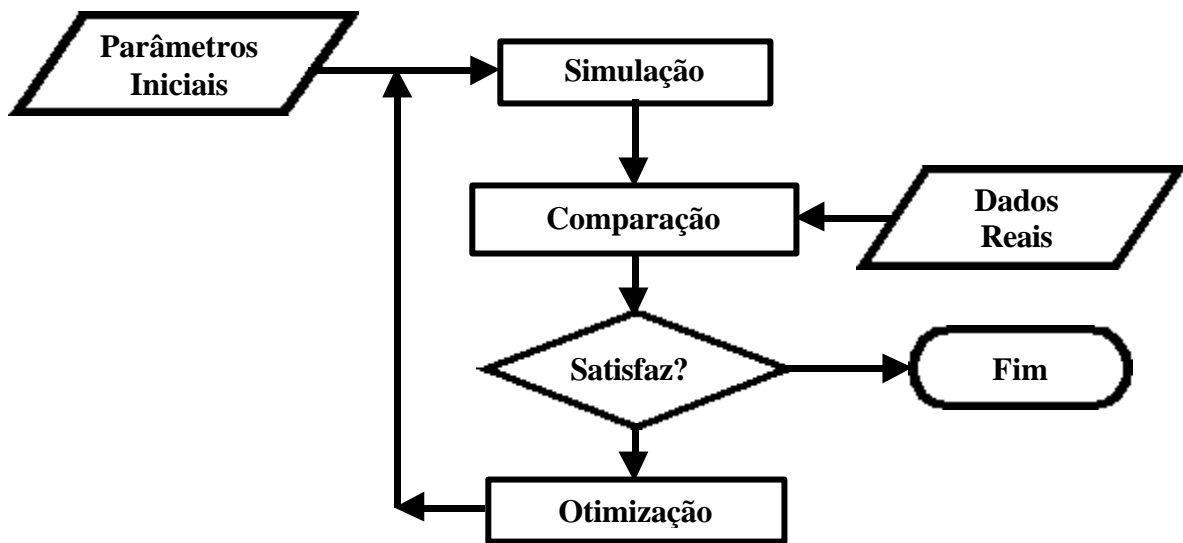
#### 4.2.2 Metodologia de estimação de parâmetros

A estimação de parâmetros foi realizada utilizando o algoritmo de Nelder-Mead, mais conhecido por poliedros flexíveis. A figura 4.1 mostra esquematicamente a estrutura montada para a estimação de parâmetros.

Estimativas iniciais para os parâmetros são especificados pelo usuário e uma simulação do modelo é efetuada. As saídas do modelo são comparadas com os valores medidos. A seguir a função objetivo é avaliada e um teste de convergência é feito pelo algoritmo. Se nenhum dos critérios de convergência for satisfeito, o algoritmo estipula novos valores para os parâmetros e uma nova simulação é efetuada. O ciclo se repete até que algum dos critérios for satisfeito.

Os critérios de convergência utilizados pelo algoritmo são:

- valor da função objetivo;
- diferença entre o erro atual e o anterior;
- diferença entre os parâmetros anteriores e atuais;
- número máximo de iterações.



**Figura 4.1:** Metodologia para estimação de parâmetros

Os parâmetros cinéticos estimados estão na tabela 4.3. As estimativas iniciais de todos os parâmetros são iguais a unidade.

A estimação de parâmetros foi dividida em duas partes. Na primeira são utilizados dados de uma planta (*bulk 1*). Na segunda etapa são utilizados dados de outra planta (*bulk 2*). As duas plantas são muito parecidas, sendo que as diferenças são de operação. Enquanto a planta *bulk 1* produz praticamente o mesmo índice de fluidez o tempo todo (em torno de 1,5 em valores adimensionalizados), a planta *bulk 2* produz uma variedade maior de produtos, com índices de fluidez que variam desde 0,25 até 40 em valores adimensionalizados.

### **4.2.3 Estimação de parâmetros para a planta *bulk 1***

Foram utilizados dois conjuntos de dados da planta *bulk 1* com características semelhantes. Cada um representa um ciclo de produção, passando por todos os produtos homopoliméricos produzidos na planta.

Os parâmetros foram estimados utilizando os dados do primeiro conjunto. Os dados do segundo conjunto foram utilizados para a validação do modelo.

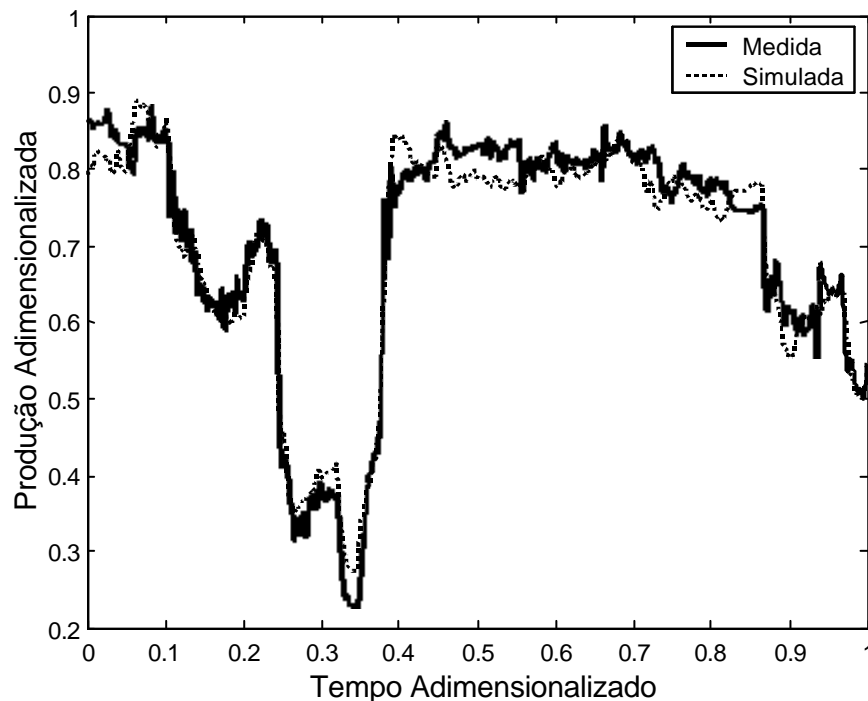
A tabela 4.3 mostra os parâmetros estimados, assim como suas estimativas iniciais e finais. Todos os valores estão adimensionalizados, mantendo desta forma o sigilo quanto aos reais valores dos parâmetros.

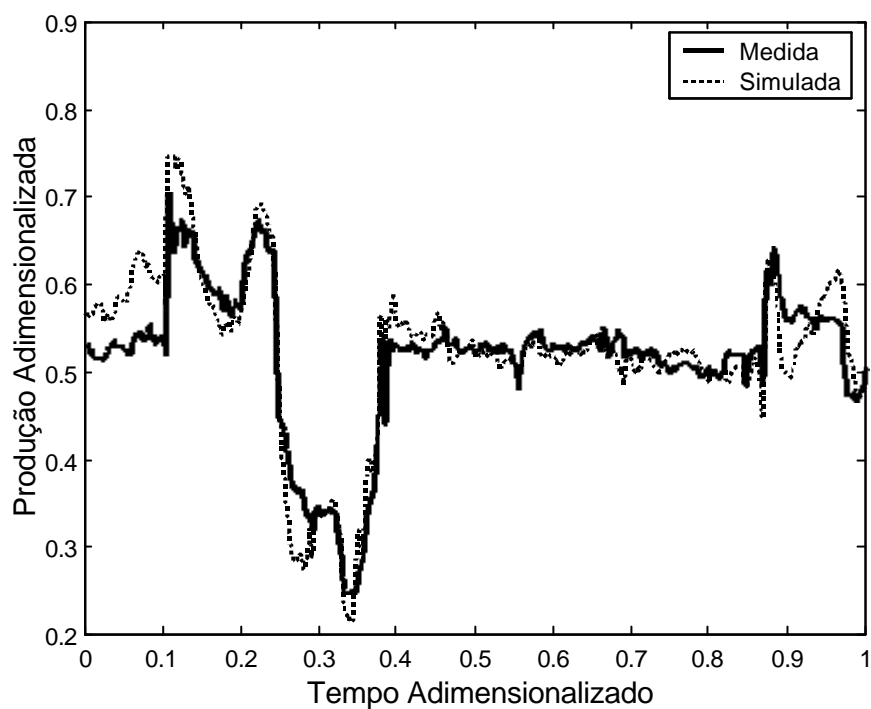
**Tabela 4.3:** Parâmetros estimados e estimativas iniciais e finais para a planta *bulk* 1.

Parâmetro	$k_p$	$k_{dsp}$	$k_{rH}$	$K \frac{k_p^2}{k_p^1}$	$K$	$Fd_1$	$Fd_2$	$k_{cH}$	$O_{cH}$
Estimativa inicial (adimensionalizado)	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Estimativa final (adimensionalizado)	0,774	1,131	1,136	2,175	1,907	0,942	0,738	25,23	1,787

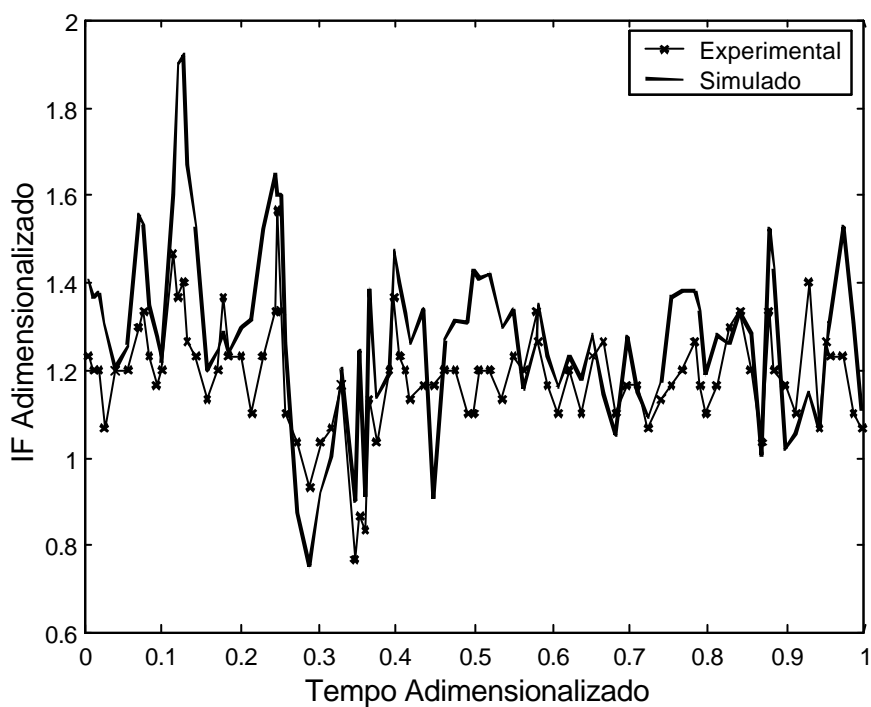
As saídas do processo são mostradas nas figuras 4.2, 4.3 e 4.4 para os dois reatores e para o mesmo conjunto de dados utilizados na estimação de parâmetros. Nota-se que a produção do primeiro reator apresenta melhor ajuste que a produção do reator 2. Isto acontece porque os erros cometidos no primeiro reator se propagam para o segundo. Já as variações do índice de fluidez são muito pequenas e dificultam a avaliação do modelo. As mudanças maiores no *IF* são percebidas pelo modelo, algumas vezes com ganho maior que o real.

As figuras 4.5, 4.6 e 4.7 mostram uma validação dos parâmetros, utilizando o segundo conjunto de dados.

**Figura 4.2:** Produção do reator 1 para o conjunto de dados utilizado na estimação de parâmetros.

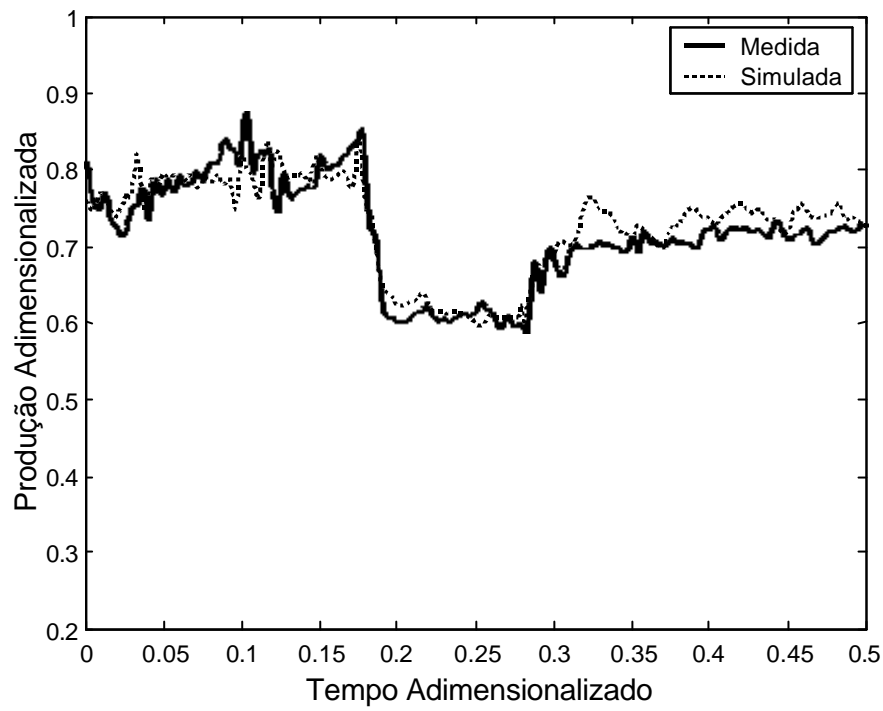


**Figura 4.3:** Produção do reator 2 para o conjunto de dados utilizados na estimação de parâmetros.

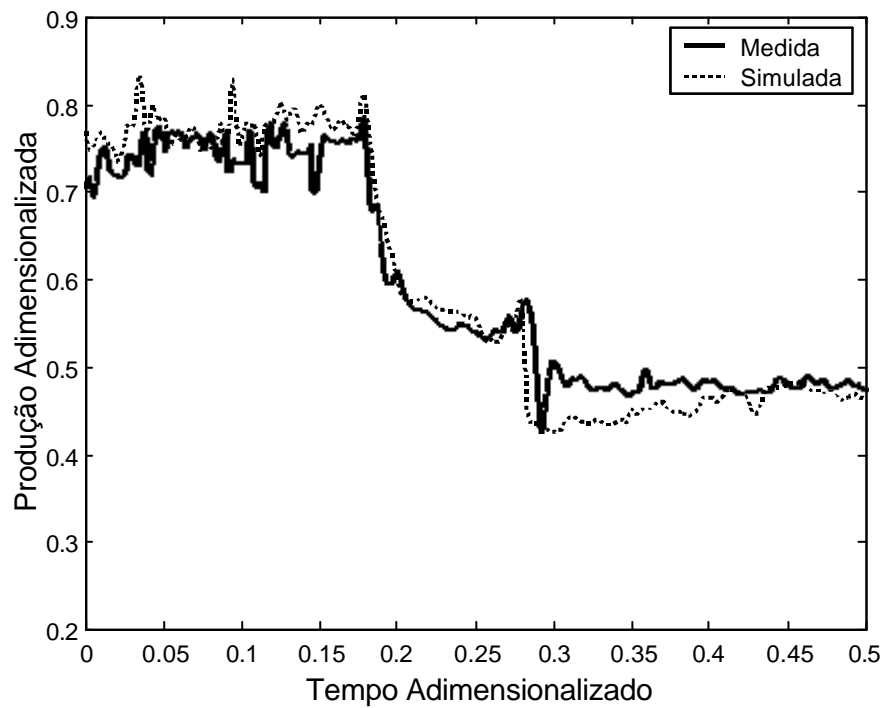


**Figura 4.4:** Índice de fluidez para o segundo reator para o conjunto de dados utilizado na estimação de parâmetros.

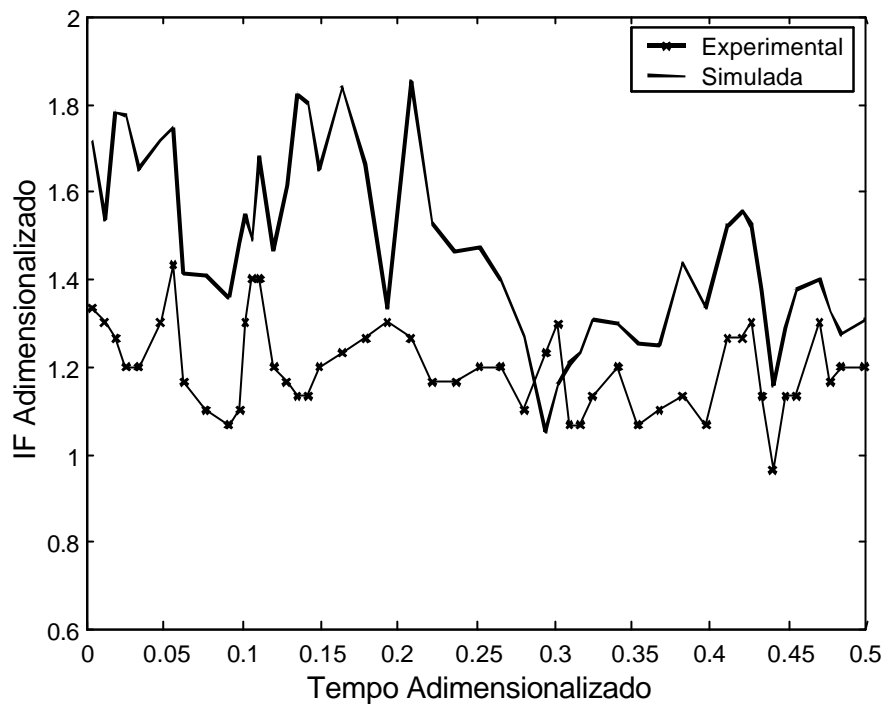




**Figura 4.5:** Produção do reator 1 para o segundo conjunto de dados.



**Figura 4.6:** Produção do reator 2 para o segundo conjunto de dados.



**Figura 4.7:** Índice de fluidez experimental e simulado para o conjunto de dados utilizados como validação.

Nota-se que o conjunto de dados estimados é capaz de representar relativamente bem todo o período de tempo utilizado na estimação. Para o índice de fluidez, a baixa variação impede que se avalie adequadamente o modelo. Os resultados obtidos utilizando os dados de validação mostram diferenças pouco maiores tanto na produção como no índice de fluidez, embora não comprometam a validade do modelo.

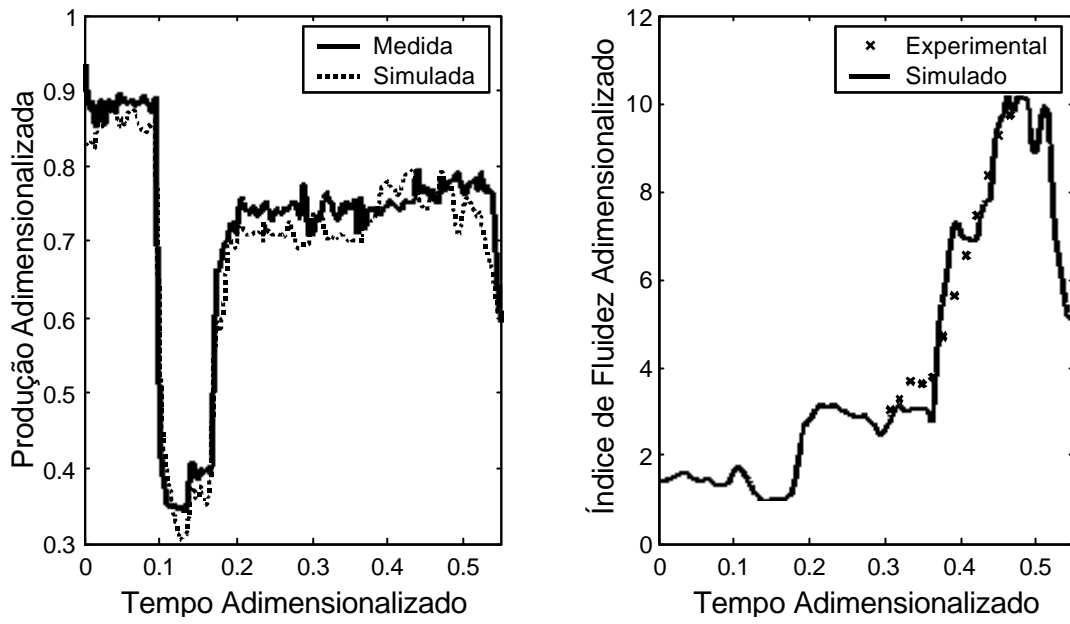
#### 4.2.4 Estimação de parâmetros para a planta bulk 2

Da mesma forma que para a planta *bulk 1*, foram utilizados dados reais de planta para estimar os parâmetros para a planta *bulk 2*.

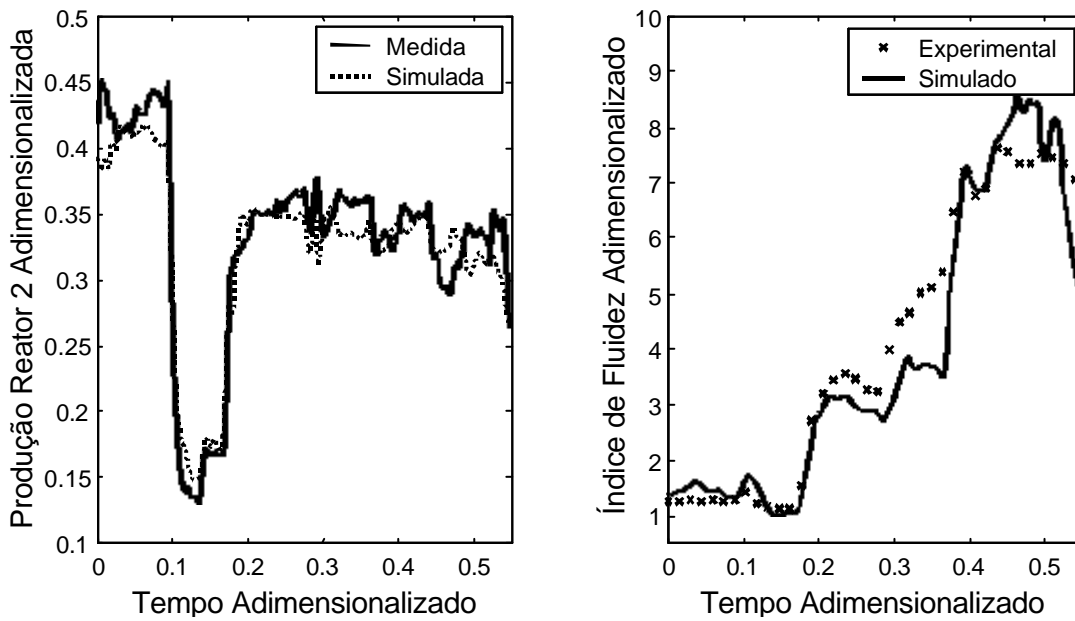
Os parâmetros estimados são mostrados na tabela 4.5, na mesma base dos parâmetros da tabela 4.3.

As figuras 4.8 e 4.9 mostram a produção e o índice de fluidez do polímero produzido em cada reator para o conjunto de dados utilizado na estimação de parâmetros.

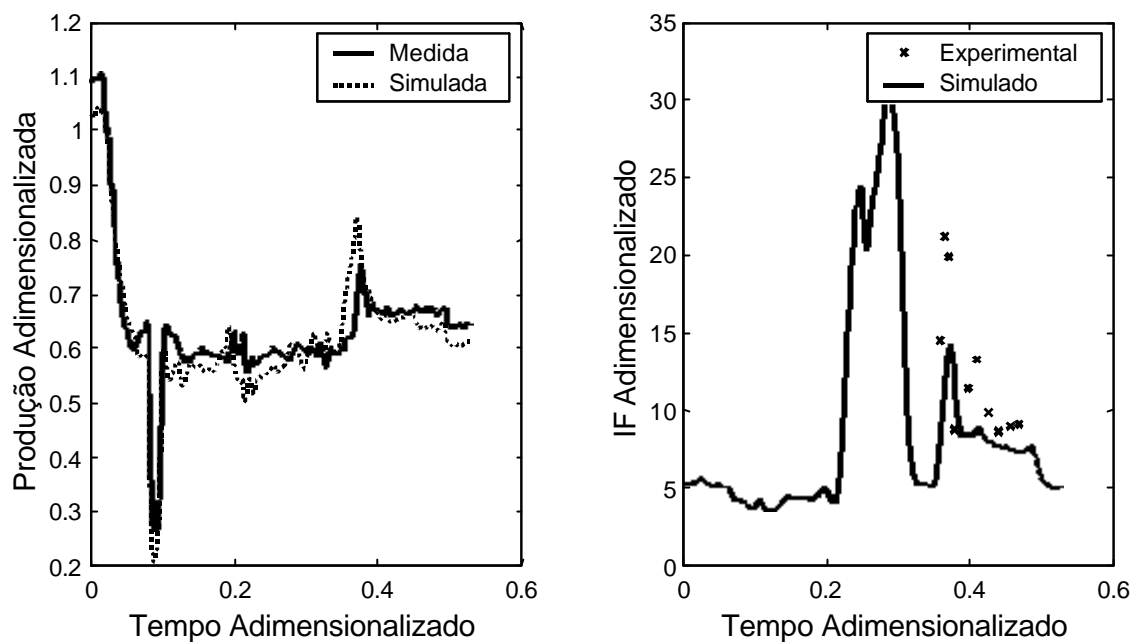
Para validar o modelo, outros conjuntos de dados foram utilizados. As figuras 4.10 e 4.11 mostram o resultado da validação utilizando um conjunto de dados diferente.



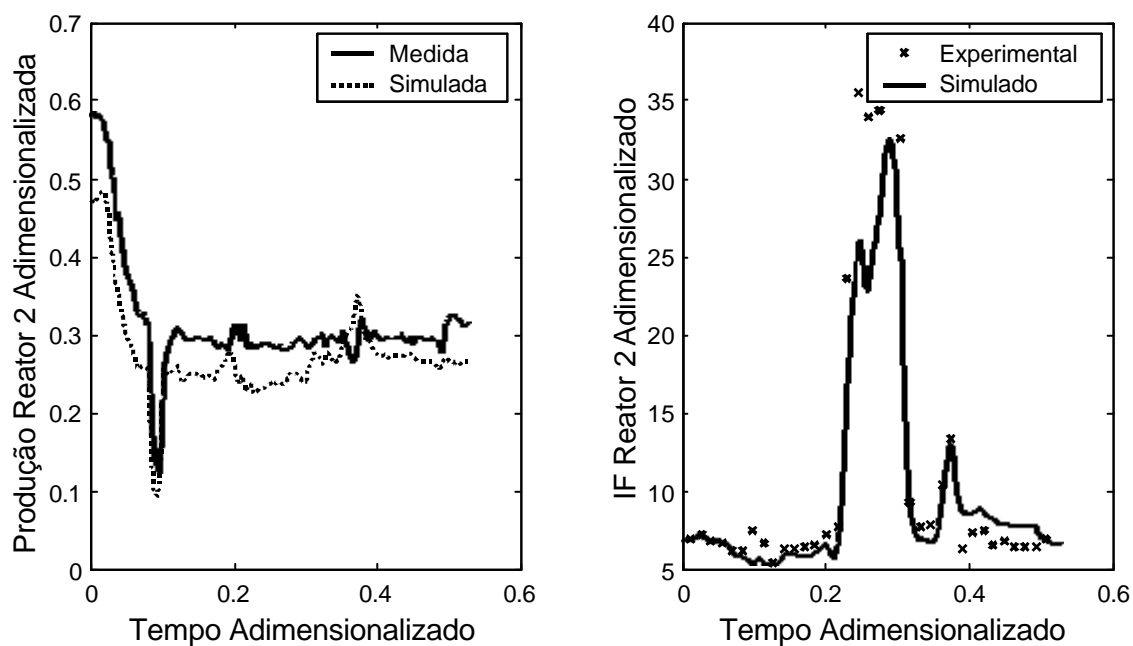
**Figura 4.8:** Saídas do reator 1 para o conjunto de dados utilizado na estimação de parâmetros.



**Figura 4.9:** Saídas do reator 2 para o conjunto de dados utilizados na estimação de parâmetros.



**Figura 4.10:** Saídas do reator 1 para um segundo conjunto de dados.



**Figura 4.11:** Saídas do reator 2 para um segundo conjunto de dados.

**Tabela 4.4:** Parâmetros estimados para a planta *bulk 2*.

Parâmetro	$k_P$	$k_{dsp}$	$k_{rH}$	$K \frac{k_P^2}{k_P^1}$	$K$	$Fd_1$	$Fd_2$	$k_{cH}$	$O_{cH}$
Valor final (adimensionalizado)	1,003	1,059	0,366	0,919	0,789	1,296	1,634	4,192	1,460

Nota-se que os resultados de validação mantêm as tendências dinâmicas da planta, embora a diferença entre a produção medida e simulada seja significativa no segundo reator. Mesmo que a faixa de variação da produção seja maior nos dados de validação, o modelo é capaz de englobar toda a faixa, mostrando que pode prever extrapolações nos limites utilizados na estimação de parâmetros. O mesmo acontece para o índice de fluidez. Nos dados utilizados para estimação de parâmetros o índice de fluidez não passa de 10 e nos dados utilizados como validação, o índice de fluidez chega a 40 e, mesmo assim, o modelo consegue prever não apenas o aumento no valor, mas também, com relativa precisão, o valor do *IF*.

Para que a estimação de parâmetros seja completa, é necessário que se estabeleça, além das estimativas para os parâmetros, suas variâncias e covariâncias (matriz de covariância) e estimativas para a variância experimental.

A matriz de covariância entre as variáveis aleatórias  $x_1, x_2, \dots, x_N$  é definida como (Secchi, 1997):

$$V = \begin{bmatrix} \mathbf{s}_1^2 & \mathbf{s}_{1,2}^2 & \cdots & \mathbf{s}_{1,N}^2 \\ \mathbf{s}_{1,2}^2 & \mathbf{s}_2^2 & \cdots & \mathbf{s}_{2,N}^2 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \mathbf{s}_{1,N}^2 & \mathbf{s}_{2,N}^2 & \cdots & \mathbf{s}_N^2 \end{bmatrix} = E\{\Delta x \Delta x^T\} \quad (4.8)$$

onde

$$\mathbf{s}_{ij}^2 = E\{(x_i - \bar{x}_i)(x_j - \bar{x}_j)\} = \text{Covar}\{\Delta x_i, \Delta x_j\} \quad (4.9)$$

e

$$\mathbf{s}_i^2 = E\{(x_i - \bar{x}_i)^2\} = \text{var}\{\Delta x_i\} \quad (4.10)$$

A diagonal principal da matriz de covariância contém as variâncias de cada medida  $x_i$ . A raiz quadrada dos elementos da diagonal principal são os desvios padrões de cada medida.

Considerando um modelo genérico, não linear, e supondo que as variáveis independentes não estão sujeitas a erros, a matriz de covariança pode ser obtida linearizando o modelo em torno dos valores esperados para os parâmetros, utilizando a expansão em série de *Taylor* truncada:

$$f(x; \hat{\mathbf{a}}) \approx f(x; \mathbf{a}) + \frac{\partial f}{\partial \mathbf{a}} (\hat{\mathbf{a}} - \mathbf{a}) \quad (4.11)$$

onde  $\mathbf{a}$  são os valores esperados para os parâmetros,  $\hat{\mathbf{a}}$  são os parâmetros reais do modelo e  $f$  representa o modelo matemático.

A predição do modelo,  $\tilde{y}$ , está relacionada com o valor real das saídas através dos erros de predição  $\tilde{\epsilon}$ , logo:

$$\tilde{y} = f(x; \hat{\mathbf{a}}) + \tilde{\epsilon} \quad (4.12)$$

A estimação de parâmetros equivale a minimizar a função objetivo  $S$ , logo no ponto de erro mínimo:

$$\nabla_{\alpha} S(\hat{\alpha}; x, y) = 0 \quad (4.13)$$

Da mesma forma,

$$\nabla_{\mathbf{a}} S(\hat{\mathbf{a}} + \Delta \mathbf{a}; x, y + \Delta y) = 0 \quad (4.14)$$

onde

$$\Delta y = y - f(x; \hat{\alpha}) = \epsilon \quad (4.15)$$

Das equações 4.13 a 4.15 pode-se concluir que:

$$\nabla_{\mathbf{a}} S(\hat{\mathbf{a}} + \Delta \mathbf{a}; x, y + \Delta y) = \nabla_{\mathbf{a}} S(\hat{\mathbf{a}}; x, y) + \frac{\partial}{\partial y} \nabla_{\mathbf{a}} S(\hat{\mathbf{a}}; x, y) \Delta y + \frac{\partial}{\partial \mathbf{a}} \nabla_{\mathbf{a}} S(\hat{\mathbf{a}}; x, y) \Delta \mathbf{a} = 0 \quad (4.16)$$

O gradiente da função objetivo  $S$  é zero no ponto de erro mínimo, portanto o primeiro termo depois da igualdade da equação 4.16 é nulo. Os outros dois termos são definidos a seguir.

O terceiro termo, ou seja, a derivada parcial em relação aos parâmetros do gradiente da função objetivo nada mais é que a matriz Hessiana de  $S$ :

$$\frac{\partial}{\partial \alpha} \nabla_{\alpha}(\hat{\alpha}; x, y) = \nabla_{\alpha}^2 S(\hat{\alpha}; x, y) = H_{\alpha}(\hat{\alpha}; x, y) \quad (4.17)$$

e o segundo termo

$$\frac{\partial}{\partial y} \nabla_{\alpha} S(\hat{\alpha}; x, y) = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 S}{\partial \alpha_1 \partial y_1} & \frac{\partial^2 S}{\partial \alpha_1 \partial y_2} & \cdots & \frac{\partial^2 S}{\partial \alpha_1 \partial y_n} \\ \frac{\partial^2 S}{\partial \alpha_2 \partial y_1} & \frac{\partial^2 S}{\partial \alpha_2 \partial y_2} & \cdots & \frac{\partial^2 S}{\partial \alpha_2 \partial y_n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial^2 S}{\partial \alpha_p \partial y_1} & \frac{\partial^2 S}{\partial \alpha_p \partial y_2} & \cdots & \frac{\partial^2 S}{\partial \alpha_p \partial y_n} \end{bmatrix} = G_{\alpha} \quad (4.18)$$

Combinando as equações 4.16 a 4.18, pode-se escrever:

$$G_a \Delta y + H_a \Delta \mathbf{a} = 0 \quad (4.19)$$

ou, isolando  $\Delta \alpha$ ,

$$\Delta \mathbf{a} = -H_a^{-1} G_a \Delta y = -H_a^{-1} G_a \mathbf{e} \quad (4.20)$$

Para um sistema com  $r$  variáveis dependentes (saídas medidas) e  $n$  experimentos, a matriz  $G$  é formada por  $n \cdot r$  colunas onde o  $j$ -ésimo conjunto de  $n$  colunas corresponde às derivadas do gradiente de  $S$  em relação a  $j$ -ésima variável dependente. Neste caso, o vetor  $y$  teria a seguinte forma:

$$y = [y_{11} \ y_{12} \ \cdots \ y_{1n} \ y_{21} \ y_{22} \ y_{2n} \ \cdots \ y_{r1} \ y_{r2} \ y_m]^T \quad (4.21)$$

A equação 4.21 mostra como os desvios experimentais  $\epsilon$  se propagam até os parâmetros  $\alpha$ .

O produto dos desvios dos parâmetros pode ser obtido da equação 4.20:

$$\Delta \mathbf{a} \Delta \mathbf{a}^T = (-H_a^{-1} G_a) (-H_a^{-1} G_a)^T = H_a^{-1} G_a \mathbf{e} \mathbf{e}^T G_a^T (H_a^{-1})^T \quad (4.22)$$

O valor esperado do produto dos desvios dos parâmetros está então relacionada com o valor esperado dos desvios das variáveis medidas pela expressão:

$$E\{\Delta \mathbf{a} \Delta \mathbf{a}^T\} = H_a^{-1} G_a E\{\mathbf{e} \mathbf{e}^T\} G_a^T (H_a^{-1})^T \quad (4.23)$$

Conforme definido em 4.8,  $E\{\Delta\alpha\Delta\alpha^T\}$  é a matriz de covariância dos parâmetros. Os valores de  $V_\varepsilon = E\{\varepsilon\varepsilon^T\}$  podem ser obtidos conhecendo-se os erros de medida das saídas pois representa a matriz de covariância dos erros experimentais. Rescrevendo-se a equação nas novas variáveis, tem-se:

$$V_a = H_a^{-1}G_a V_e G_a^T (H_a^{-1})^T \quad (4.24)$$

onde  $V_\alpha$  é a matriz de covariância dos parâmetros.

Da matriz de covariância pode-se obter, além dos desvios padrão dos parâmetros, os coeficientes de correlação entre os parâmetros. Os coeficientes de correlação são definidos por:

$$r_{i,j} = \frac{\mathbf{s}_{i,j}^2}{\mathbf{s}_i \mathbf{s}_j}, \quad -1 < r_{i,j} < 1 \quad (4.25)$$

A matriz de correlação  $R = [r_{i,j}]$  possui a informação de quão correlacionados são os parâmetros  $i$  e  $j$ . Forte correlação entre os parâmetros  $i$  e  $j$  é caracterizada por elevados valores de  $|r_{i,j}|$ , sendo que um valor negativo para o coeficiente de correlação indica que um desvio positivo no parâmetros  $i$  provoca um desvio negativo no parâmetro  $j$ , de modo a acomodar os resultados.

A obtenção da matriz Hessiana é facilitada utilizando algoritmos de otimização que utilizam gradientes. A função do MATLAB® *fmincon* foi utilizada para determinar tanto a matriz Hessiana como o gradiente da função objetivo. A matriz  $G_\alpha$  é obtida via diferenças finitas, onde uma perturbação nas saídas medidas é efetuada e os parâmetros são reestimados. Conhecendo o gradiente para os dois valores das saídas, pode-se obter a matriz  $G_\alpha$ .

Utilizando a metodologia apresentada, foi calculada a matriz de covariância, mostrada na tabela 4.5. A partir desta, foram obtidos os desvios padrão em relação à unidade (tabela 4.6) e a matriz de correlação dos parâmetros (tabela 4.7).



**Tabela 4.5:** Matriz de covariância para os parâmetros estimados.

	$k_p$	$k_{dsp}$	$K \frac{k_p^2}{k_p^1}$	$K$	$Fd_1$	$Fd_2$	$k_{rH}$	$k_{cH}$	$O_{cH}$
$k_p$	0,0229	-0,0114	-0,0212	-0,0124	0,0135	0,0154	-0,0027	0,0055	-0,0030
$k_{dsp}$	-0,0114	0,0326	-0,0016	-0,0142	-0,0100	-0,0145	0,0009	0,0179	0,0070
$K \frac{k_p^2}{k_p^1}$	-0,0212	-0,0016	0,0482	0,0413	-0,0079	-0,0081	-0,0172	-0,0139	-0,0011
$K$	-0,0124	-0,0142	0,0413	0,0465	-0,0040	-0,0022	-0,0142	-0,0250	-0,0051
$Fd_1$	0,0135	-0,0100	-0,0079	-0,0040	0,0097	0,0110	-0,0048	0,0036	-0,0021
$Fd_2$	0,0154	-0,0145	-0,0081	-0,0022	0,0110	0,0141	-0,0046	0,0005	-0,0033
$k_{rH}$	-0,0027	0,0009	-0,0172	-0,0142	-0,0048	-0,0046	0,0830	-0,0104	-0,0009
$k_{cH}$	0,0055	0,0179	-0,0139	-0,0250	0,0036	0,0005	-0,0104	0,0354	0,0083
$O_{cH}$	-0,0030	0,0070	-0,0011	-0,0051	-0,0021	-0,0033	-0,0009	0,0083	0,0030

**Tabela 4.6:** Desvios padrão para os parâmetros estimados para a planta *bulk 2*.

Parâmetro	$k_p$	$k_{dsp}$	$K \frac{k_p^2}{k_p^1}$	$K$	$Fd_1$	$Fd_2$	$k_{rH}$	$k_{cH}$	$O_{cH}$
Desvio Padrão	0,151	0,181	0,219	0,216	0,099	0,119	0,288	0,188	0,055

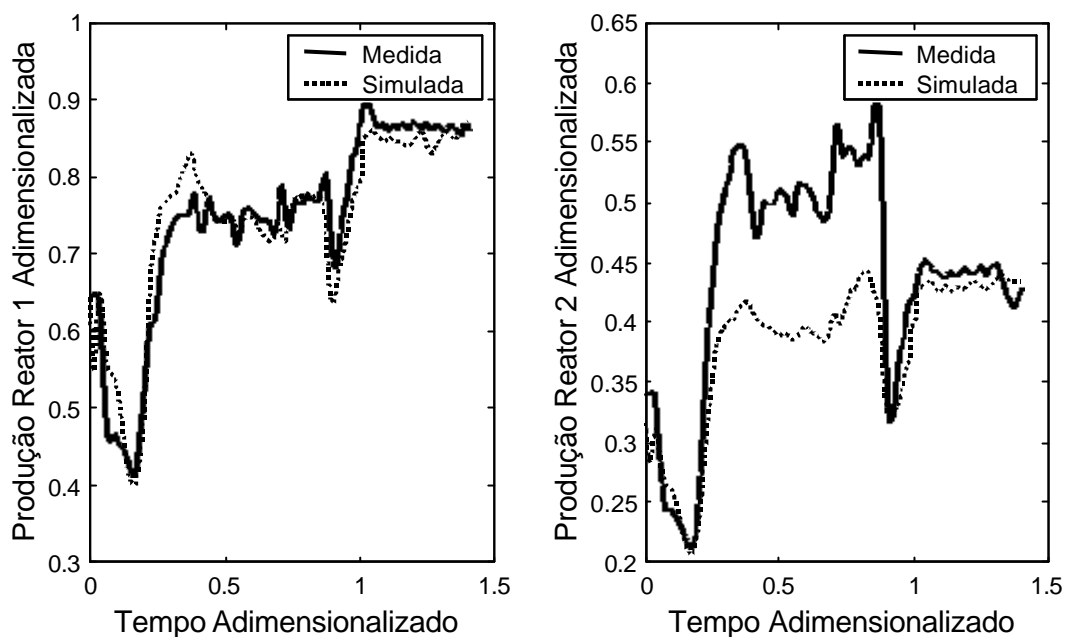
Os desvios padrões ficam entre 5,5% para a ordem de reação de transferência de cadeia e 28,8% para a constante cinética de reativação de sítios. As constantes relativas ao equilíbrio de sítios apresentam um desvio padrão muito próximo, assim como os fatores de descarga.

**Tabela 4.7:** Matriz de correlação entre os parâmetros estimados.

	$k_p$	$k_{dsp}$	$K \frac{k_p^2}{k_p^1}$	$K$	$Fd_1$	$Fd_2$	$k_{rH}$	$k_{cH}$	$O_{cH}$
$k_p$	1	-0,42	-0,64	-0,38	0,91	0,85	-0,06	0,19	-0,36
$k_{dsp}$	-0,42	1	-0,04	-0,36	-0,56	-0,68	0,02	0,53	0,71
$K \frac{k_p^2}{k_p^1}$	-0,64	-0,04	1	0,87	-0,36	-0,31	-0,27	-0,34	-0,09
$K$	-0,38	-0,36	0,87	1	-0,19	-0,09	-0,23	-0,62	-0,43
$Fd_1$	0,91	-0,56	-0,36	-0,19	1	0,94	-0,17	0,19	-0,39
$Fd_2$	0,85	-0,68	-0,31	-0,09	0,94	1	-0,14	0,02	-0,51
$k_{rH}$	-0,06	0,02	-0,27	-0,23	-0,17	-0,14	1	-0,19	-0,06
$k_{cH}$	0,19	0,53	-0,34	-0,62	0,19	0,02	-0,19	1	0,81
$O_{cH}$	-0,36	0,71	-0,09	-0,43	-0,39	-0,51	-0,06	0,81	1

A matriz de correlação (tabela 4.7) mostra que alguns parâmetros estão fortemente correlacionados. As correlações principais ficam entre a constante cinética de propagação de cadeia e os fatores de descarga, entre os próprios fatores de descarga, entre a constante cinética de transferência de cadeia e a ordem da reação de transferência e entre os parâmetros relativos ao efeito do hidrogênio sobre a taxa de reação,  $K \frac{k_p^2}{k_p^1}$  e  $K$ . O parâmetro menos correlacionado é a constante cinética de reativação de sítios.

Além dos testes apresentados neste trabalho, outros foram realizados, sendo que o comportamento é semelhante ao mostrado, com exceção para o produto A (nome apenas ilustrativo), que utiliza baixa concentração de hidrogênio no primeiro reator e alta no segundo reator (produto bimodal). Como pode ser visto na figura 4.12, a produção é subestimada principalmente no segundo reator. Não foi possível determinar um conjunto de parâmetros que seja capaz de representar este produto e os outros simultaneamente. Por este motivo, optou-se por estimar parâmetros específicos para este produto.



**Figura 4.12:** Produção medida e predita pelo modelo para o produto A. A predição é baseada nos parâmetros estimados anteriormente.

Uma das possíveis causas para este fenômeno é que a baixa concentração de hidrogênio no primeiro reator diminui a taxa de reação e, como consequência disso, a temperatura na superfície dos sítios. Uma temperatura mais baixa causa diminuição da taxa de desativação de sítios. Isto leva a uma concentração de sítios ativos maior no segundo reator, elevando assim a taxa de reação e a produção no segundo reator acima do esperado.

Parâmetros específicos para este produto foram estimados e os resultados são mostrados nas figuras 4.13 e 4.14, para o mesmo conjunto de dados utilizados na estimação. Na figura 4.15 é mostrada a validação utilizando um segundo conjunto de dados. Apenas a produção é mostrada pois o índice de fluidez mantém a mesma tendência da figura 4.14.

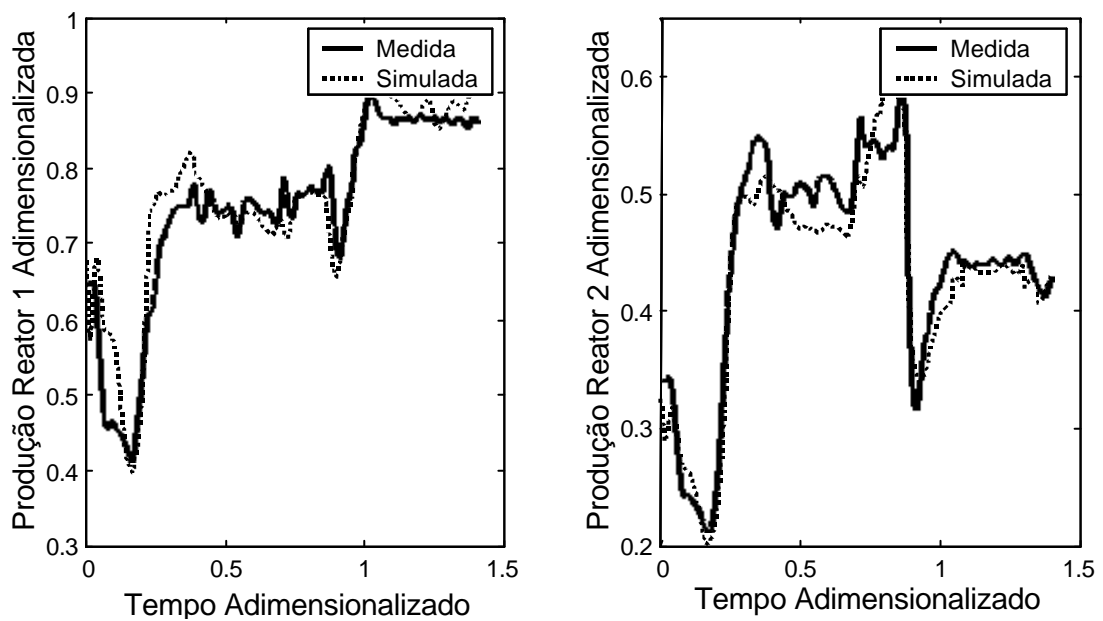
Para o índice de fluidez, conforme mostra a figura 4.14, os resultados obtidos não são satisfatórios para o produto A. Uma possível causa é a equação que relaciona a massa molar média em massa com o  $IF$  não ser adequada para produtos bimodais, que possuem polidispersões maiores. Para melhorar os resultados é necessário que se estabeleça uma relação que leve em conta, além da massa molar média, outras propriedades do polímero, como a polidispersão.

A tabela 4.8 mostra os parâmetros estimados para o produto A. Em relação aos parâmetros estimados para os demais produtos da planta *bulk 2*, manteve-se o mesmo valor para os fatores de e os demais parâmetros foram restimados. Nota-se que a constante cinética de propagação de cadeia praticamente não foi alterada, enquanto a constante cinética de

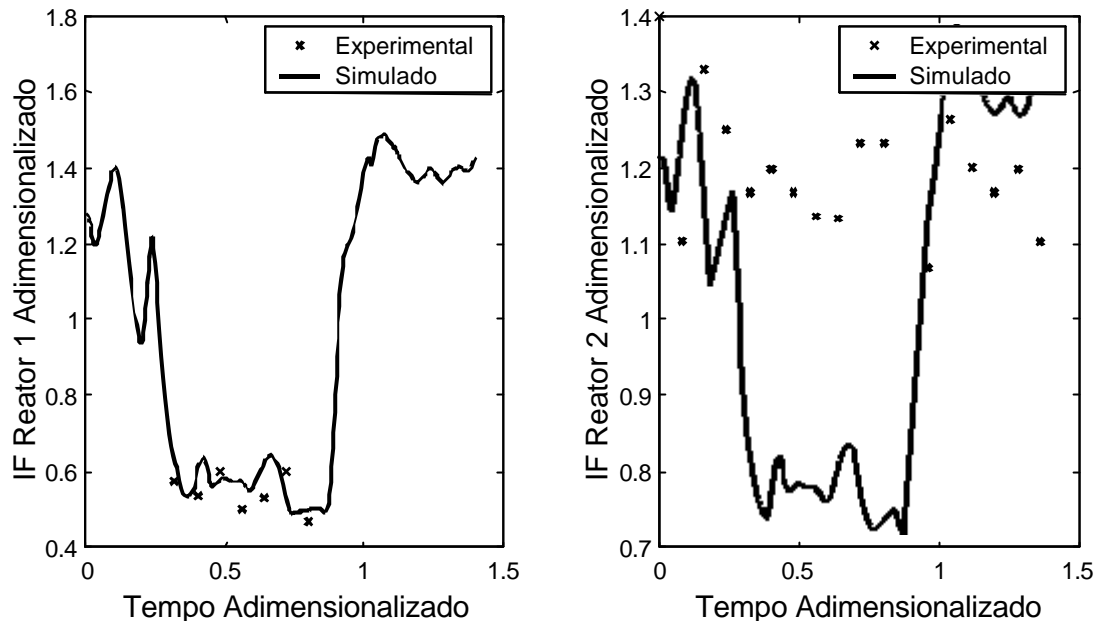
reativação de sítios e as constantes relativas ao equilíbrio de sítios foram reduzidas significativamente. Por outro lado, a relação  $\frac{k_p^2}{k_p^1}$  aumentou de 1,165 para 4,247 em valores adimensionais, mostrando claramente a necessidade do sítio tipo 2 ser mais reativo neste caso.

**Tabela 4.8:** Parâmetros estimados para a planta *bulk 2* para o produto A.

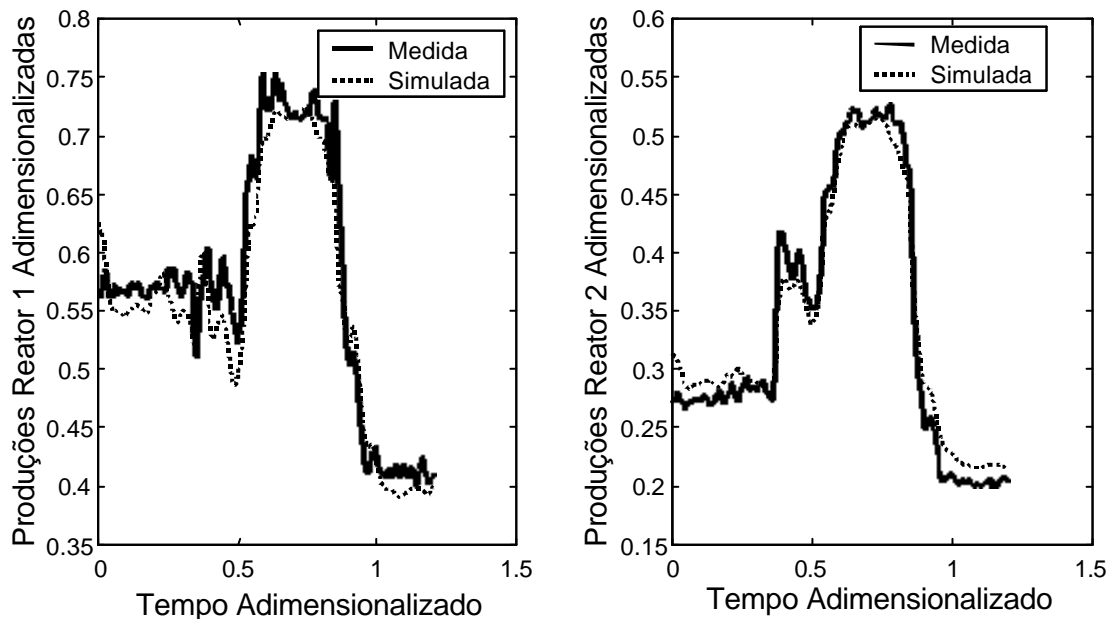
Parâmetro	$k_p$	$k_{asp}$	$k_{rH}$	$K \frac{k_p^2}{k_p^1}$	$K$	$k_{cH}$	$O_{cH}$
Valor final (adimensionalizado)	0,999	1,399	0,142	0,688	0,162	4,776	1,411



**Figura 4.13:** Produções para o produto A com os parâmetros estimados para o mesmo conjunto de dados utilizado na estimação de parâmetros.



**Figura 4.14:** Índice de fluidez para o produto A para o mesmo conjunto de dados utilizado na estimação de parâmetros.



**Figura 4.15:** Produções para o produto A para um conjunto diferente de dados.

## 4.3 Conclusões

Neste capítulo apresentou-se uma metodologia para estimação de parâmetros do modelo a partir de dados reais de planta. Um estudo de análise de sensibilidade do modelo foi feito para determinar quais parâmetros são realmente importantes e necessitam ser estimados.

Embora não existam experimentos apropriados para a estimação de parâmetros, estes foram estimados com base em dados de planta industrial.

Para a planta *bulk* 1, foi possível obter um único conjunto de parâmetros que representa relativamente bem a produção da planta. Para o índice de fluidez, as pequenas variações prejudicam a análise dos resultados.

Para a planta *bulk* 2, não foi possível determinar um único conjunto de parâmetros capaz de representar todos os produtos. Para um produto específico, foi determinado um conjunto de parâmetros diferente. A análise estatística dos resultados mostra que há forte correlação entre alguns parâmetros e o desvio padrão dos parâmetros estimados ficou entre 5 e 30%.

Embora o modelo para o índice de fluidez seja bastante simples, apenas uma correlação com a massa molar média em massa, obteve-se bons resultados para a planta *bulk* 2, onde grandes variações no índice de fluidez são observados. Para produtos de alta bimodalidade a relação entre a massa molar média do polímero e o *IF* não é adequada.

## 4.4 Referências Bibliográficas

Beightler, C. S., Philips, D. T. e Wilde, D. F. **Foundations of Optimization**. 2<sup>nd</sup> Edition. Prentice-Hall Inc. EUA.1979.

Neumann, G. A. **Modelagem e Simulação de um Reator Tubular de Alta Pressão para Produção de PEBD**. Dissertação de Metrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, RS. 2001.

Secchi, A. R., Bolsoni, A., **Otimização das Condições Operacionais de um Reator Tubular de PEBD**, COBEQ'98, Porto Alegre, Brasil, 1998.

Secchi, A. R. **Estimação de parâmetros**. Curso de Especialização em Processos Químicos. Programa de Engenharia Química/ COPPE/ UFRJ - OPP Petroquímica S. A. 1997.

Secchi, A. R. **Comunicação Interna**. 2000.



## Capítulo 5

### Estudo de caso

Uma das limitações de operação da planta *Spheripol* é a temperatura da mistura reacional. Embora aumentando a temperatura haja um ganho em produção e rendimento catalítico, este aumento é perigoso pois há o risco de vaporização da mistura, o que pode levar a sérios problemas de operação. Encontrar o limite de operação para cada situação permitirá otimizar a produção quanto à temperatura de operação. Dois pontos do reator são críticos quanto à vaporização:

1. As partes altas do reator onde a pressão é menor pela ausência da coluna de líquido e;
2. No olho do impelidor e nas palhetas da bomba de recirculação.

Quando a vaporização ocorre na parte superior do reator, há formação de uma fase vapor que altera a composição do sistema pela vaporização preferencial do hidrogênio. Isto leva a produção de polímero com características diferentes das especificadas. Já quando a pressão no olho do impelidor está abaixo da pressão de vapor da mistura, ocorre a cavitação da bomba.

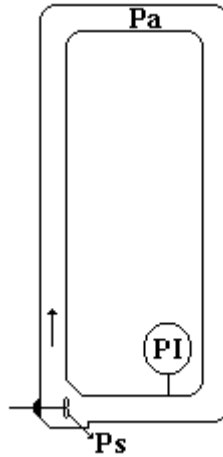
Para prever a ocorrência destes fenômenos, foi implementado um algoritmo que calcula o ponto de bolha da mistura nas condições de reação.

#### 5.1 Equacionamento do problema

Existem dois pontos críticos no reator: a parte mais alta do reator onde a pressão é mais baixa devido principalmente à ausência da coluna de líquido e no interior da bomba que faz a recirculação da mistura reacional.



A medida de pressão é feita na parte inferior do reator, próximo à sucção da bomba. A figura 5.1 mostra esquematicamente estas posições.



**Figura 5.1:** Posição de medição da pressão e pontos de baixa pressão do reator.

### 5.1.1 Análise da pressão no interior da bomba

Como a distância entre o ponto de medida de pressão e a bomba é pequena, pode-se admitir que a diferença de pressão é desprezável entre os pontos. Desta forma, a pressão medida é assumida igual à pressão na sucção. Para que não haja cavitação, é necessário que (Foust et al., 1982)

$$P_s > P_v + \rho \cdot g \cdot NPSH \quad (5.1)$$

onde  $P_s$  é a pressão na sucção da bomba,  $P_v$  é a pressão de vapor da mistura líquida bombeada e o  $NPSH$  (*Net Positive Suction Head*) é o saldo positivo de carga na sucção. O  $NPSH$  pode ser calculado, mas neste caso foi usado o valor obtido da especificação da bomba, ou seja,  $NPSH = 15$  m de coluna d'água.

### 5.1.2 Análise da pressão na parte superior do reator

Na parte superior do reator, a pressão é mais baixa que em qualquer outro ponto do reator. Partindo da sucção da bomba onde a pressão é medida, precisa-se descontar a pressão da coluna de líquido e ainda somar a queda de pressão provocada pelo próprio fluxo. Desta forma, a pressão na parte superior do reator ( $P_a$ ), vale:

$$P_a = P_s - \rho \cdot g \cdot h + \Delta P \quad (5.2)$$

onde  $-\Delta P$  é a queda de pressão devido ao atrito, que pode ser calculado pela expressão

$$\Delta P = \frac{2f \cdot v^2 \cdot L}{D} \quad (5.3)$$

onde  $f$  é o fator de atrito de Fanny,  $v$  é a velocidade média do fluido,  $L$  é a distância entre os pontos considerados e  $D$  o diâmetro do tubo.

Para calcular o fator de atrito existem diversas correlações, todas em função do número de Reynolds. Para escoamento turbulento, a equação 5.4 fornece bons resultados para uma larga faixa de  $Re$ , e tem a vantagem de ser explícita em  $f$  (Perry et al., 1997).

$$\frac{1}{\sqrt{f}} = -4 \log_{10} \left( 0,27 \frac{e}{D} + \left( \frac{7}{Re} \right)^{0,9} \right) \quad (5.4)$$

O número de Reynolds depende das características do fluido e da velocidade do escoamento através da bem conhecida expressão

$$Re = \frac{D \cdot v \cdot \rho}{\mu} \quad (5.5)$$

Para determinar a viscosidade da mistura de líquidos utilizou-se a regra de mistura de Kendall e Moore (Zacca, 1991).

$$\mu = \left( \sum_{j=1}^{NC} x_j \mu_j^{1/3} \right)^3 \quad (5.6)$$

onde  $x_j$  é a fração molar de cada componente na fase líquida e  $\mu_j$  é a sua viscosidade.

Para calcular a viscosidade da mistura de líquidos e polímero, é utilizada a equação de Einstein generalizada (Zacca, 1991)

$$\frac{\mu}{\mu_1} = \frac{\mu_0 + \mu_1 f_p + \mu_2 f_p^2 + \mu_3 f_p^3}{\mu_4 + \mu_5 f_p + \mu_6 f_p^2} + \mu_7 \exp(\mu_8 f_p) \quad (5.7)$$

onde  $\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_8$  são constantes do modelo. Diversos pesquisadores determinaram as constantes da equação de Einstein generalizada. Os parâmetros obtidos por Thomas (Zacca, 1991) são os mais conservativos e foram utilizados neste trabalho. Uma revisão completa pode ser vista em Zacca (1991). A tabela 5.1 mostra os parâmetros.

**Tabela 5.1:** Parâmetros da equação de Einstein generalizada segundo Thomas.

Parâmetro	Valor
$\mu_0$	1,0
$\mu_1$	2,5
$\mu_2$	10,05
$\mu_3$	0,0
$\mu_4$	0,0
$\mu_5$	0,0
$\mu_6$	0,0
$\mu_7$	$2,73 \times 10^{-3}$
$\mu_8$	16,6

Para determinar o aumento possível em temperatura do reator, pode-se calcular a temperatura do ponto de bolha nas pressões correspondentes ao ponto mais alto do reator e na sucção da bomba, levando-se em conta o *NPSH* requerido pelo equipamento. O modelo do reator fornece a composição da mistura líquida e a fração de sólidos, portanto é possível determinar os pontos de bolha da mistura utilizando um modelo termodinâmico adequado.

As pressões nas quais se deve determinar a temperatura do ponto de bolha são:

1 - na bomba:

$$P_b = P_s - \rho \cdot g \cdot NPSH \quad (5.8)$$

onde  $P_b$  é a pressão de cavitação da bomba na temperatura do ponto de bolha.

2 - na parte alta do reator

$$P_a = P_s - \rho \cdot g \cdot h + \Delta P \quad (5.9)$$

A mistura reacional é composta principalmente por propeno, propano, hidrogênio e, na produção de copolímero aleatório, eteno. Além destes, contém pequenas quantidades de cocatalisador (TEA), donor e o próprio polímero. A presença do polímero não afeta as propriedades da fase líquida (Tekie et al., 1996) e a quantidade muito pequena de TEA e donor permite que se desconsidere a presença destes compostos. O sistema final considerado é composto por propeno, propano, eteno e hidrogênio.

O sistema quaternário descrito acima possui a dificuldade de conter componentes incondensáveis. A presença de incondensáveis torna o sistema bastante não-ideal e a descrição da mistura via equação de estado pode levar a erros significativos. Como a concentração de hidrogênio é pequena se comparada às demais concentrações, optou-se por utilizar a lei de Henry para descrever o comportamento do hidrogênio. Para os demais

componentes, utilizou-se a equação de estado de Peng-Robinson para a fase vapor e o modelo de Rackett para a fase líquida (Smith e Van Ness, 1980). Uma descrição do modelo termodinâmico implementado pode ser vista no apêndice C.

### 5.1.3 Análise dos erros de medida

Os cálculos apresentados nos itens anteriores envolvem diversas medidas de processo, tais como temperatura, pressão, vazões e concentração. As entradas do modelo, como as vazões de catalisador, monômero e hidrogênio são necessárias para predizer se haverá ou não cavitação da bomba ou formação de vapor na parte superior do reator. Todas as medidas contêm erros que são intrínsecos aos respectivos instrumentos. Uma análise dos erros de medida de todos os instrumentos envolvidos nos cálculos é necessária para que se saiba qual é a confiabilidade dos cálculos.

Erros muito grandes nas medidas podem inviabilizar o estudo. Se a diferença entre a temperatura do ponto de bolha calculada utilizando os valores medidos e a calculada considerando-se os erros de medida for superior ou próxima à folga existente entre as temperaturas de operação e de ponto de bolha, os resultados não serão confiáveis.

Para conhecer os erros cometidos em virtude da imprecisão dos instrumentos, foi realizado um levantamento dos erros de medida para cada instrumento envolvido. A tabela 5.2 mostra os erros em cada medida considerados nos cálculos. Possíveis erros provocados pela má calibração dos instrumentos foram ignorados.

**Tabela 5.2:** Erros de medida dos instrumentos.

Medidas	Erros	Unidades
Temperaturas	$\pm 0,2\%$ do valor	$^{\circ}\text{C}$
Vazões <sup>a</sup>	$\pm 2\%$ do valor	kg/h
Massa específica	$\pm 6$	$\text{kg/m}^3$
Concentração de $\text{H}_2$ alimentação <sup>b</sup>	$\pm 50$	ppm
Concentração de propano na alimentação	$\pm 1\%$ do valor	% molar
Pressão	$\pm 0,1$	bar
Produção <sup>c</sup>	$\pm 5,2\%$ do valor	kg/h

<sup>a</sup> Erro típico de medidas de vazão utilizando placas de orifício (Perry et al., 1995).

<sup>b</sup>  $\pm 5$  ppm para concentrações até 500 ppm e  $\pm 50$  ppm para valores maiores.

<sup>c</sup> Valor obtido combinando os erros de medida dos instrumentos envolvidos no cálculo da produção.

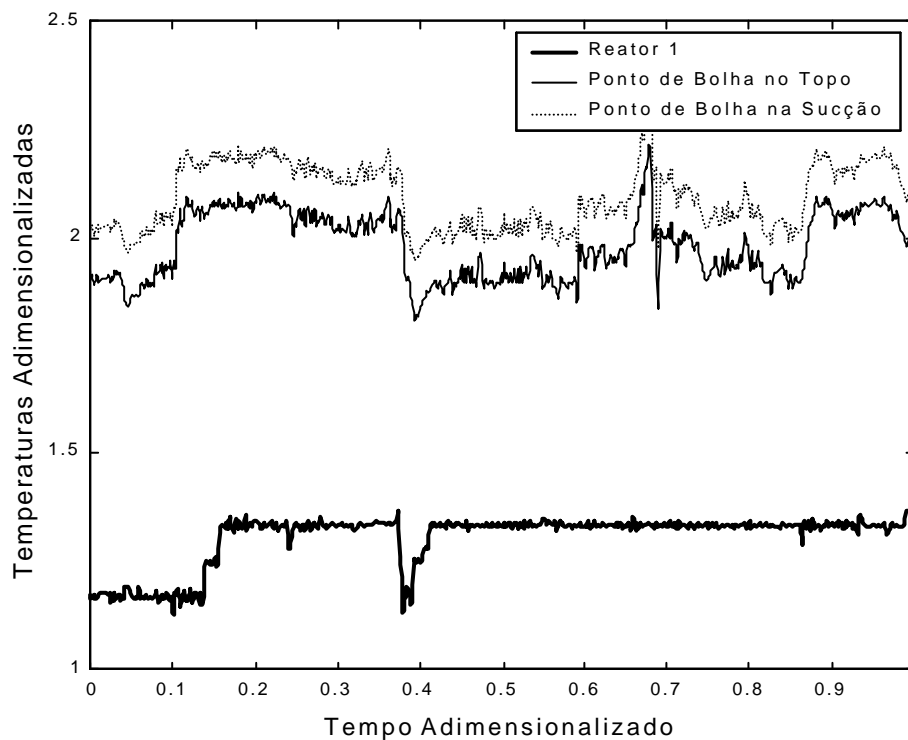
A utilização do erro para mais ou para menos depende da variável, sempre no sentido de diminuir a folga para a cavitação ou à formação de bolhas. Por exemplo, o erro na pressão utilizado é -0,2% pois neste caso quanto menor a pressão menor será a folga (equação 5.10). Já para a concentração de hidrogênio na alimentação, utiliza-se +5 ppm ou +50 ppm pois quanto maior a concentração de hidrogênio no reator menor a folga.

A folga é definida como a diferença entre a temperatura do ponto de bolha da mistura e a temperatura de operação do reator:

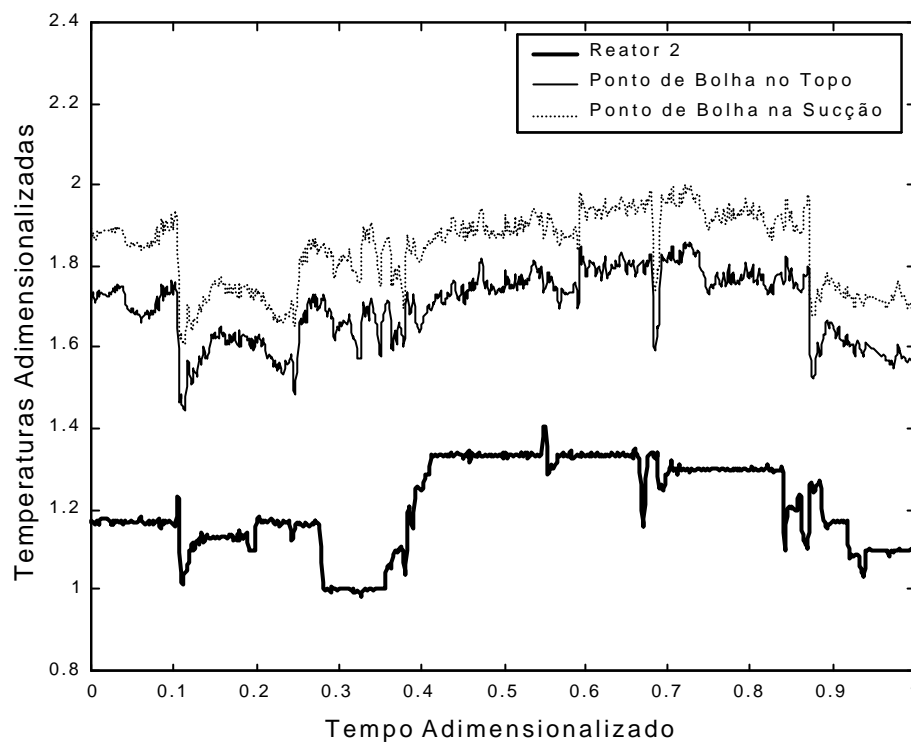
$$folga = T_b - T \quad (5.10)$$

A folga deve manter-se sempre maior que zero para que não ocorram problemas de operação.

As figuras 5.2 e 5.3 mostram que a temperatura do ponto de bolha no topo do reator é sempre menor que na sucção da bomba, para ambos reatores, em condições típicas de produção. Desta forma, basta analisar a temperatura do ponto de bolha no topo do reator.



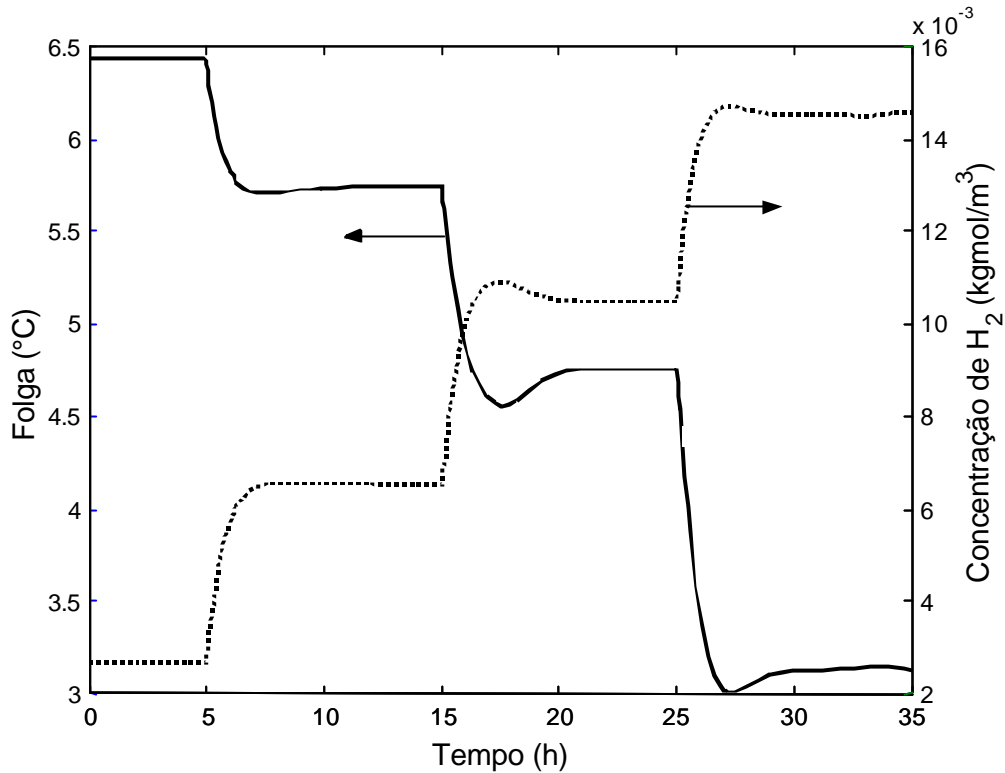
**Figura 5.2:** Variação típica da temperatura do ponto de bolha e da temperatura do reator 1.



**Figura 5.3:** Variação típica da temperatura do ponto de bolha e da temperatura do reator 2.

#### **5.1.4 Estudo de transições entre produtos**

Algumas transições de processo envolvem aumentos na concentração de hidrogênio. Conforme pode ser visto na figura 5.4, o aumento da concentração de hidrogênio causa diminuição da folga. Para compensar a diminuição da folga, a temperatura do reator é reduzida. A diminuição da temperatura diminui o rendimento do catalisador e portanto diminui a produção, causando perdas econômicas.



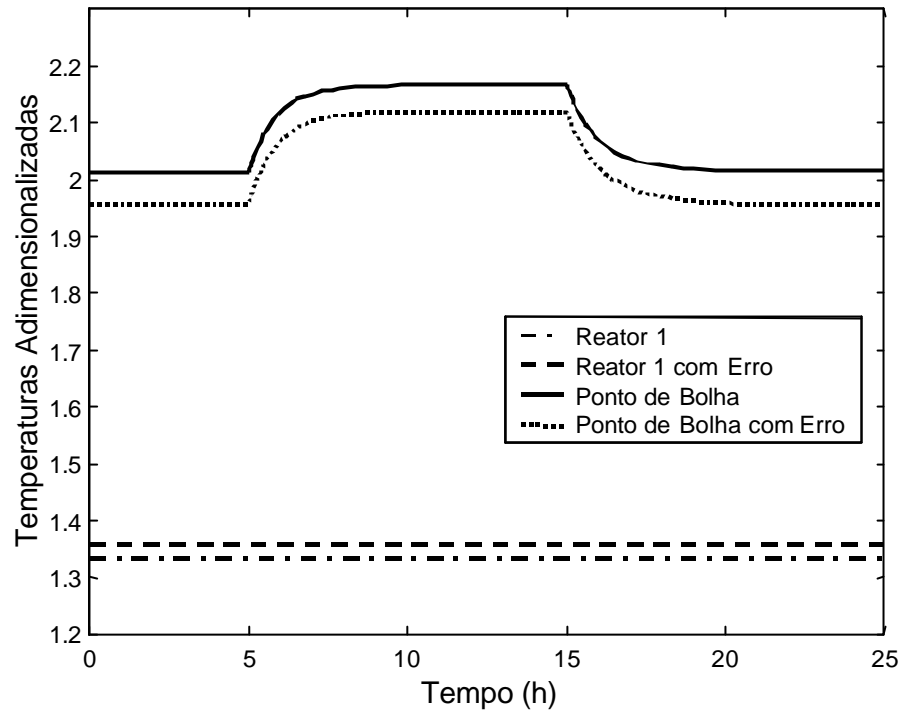
**Figura 5.4:** Variação na folga com a concentração de hidrogênio no reator.

Um exemplo típico é a transição do produto monomodal *B* para o produto bimodal *A*. A transição envolve diversas alterações nas condições de operação. As de maior interesse são a diminuição da concentração de hidrogênio no primeiro reator e o aumento na concentração de hidrogênio no segundo reator, que alteram significativamente a temperatura do ponto de bolha. Para manter a temperatura do segundo reator abaixo do ponto de bolha, esta é reduzida durante toda a campanha. Há indícios de que esta redução de temperatura é necessária apenas durante a transição, pois como visto na figura 5.4 a folga diminui durante o transiente do sistema mas acaba voltando a um patamar maior no estado estacionário. Simular esta transição pode responder se é necessário realmente manter a temperatura baixa durante toda a campanha de *A* ou se é possível alterar a forma de transição, diminuindo a temperatura durante algum tempo e então voltar a aumentar a temperatura.

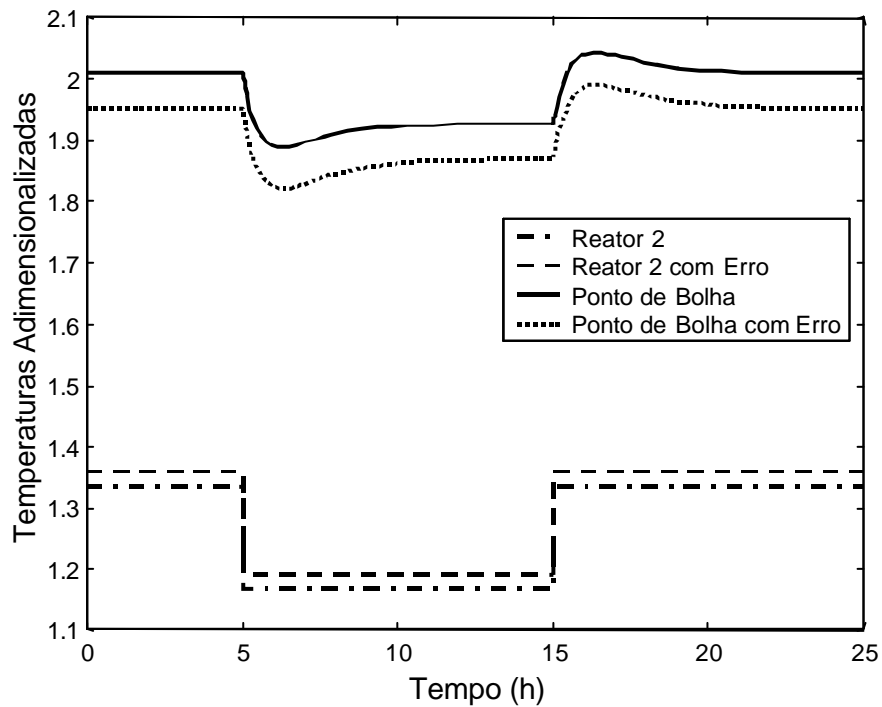
Para responder a questão, a transição foi simulada. No tempo 5h ocorre a transição de *B* para *A* e no tempo 15h ocorre a transição de *A* para *B*. A figura 5.5 mostra a variação da temperatura do ponto de bolha e a temperatura do reator 1 durante estas transições e a figura 5.6 mostra a variação da temperatura do ponto de bolha e a temperatura do reator 2.

O estudo dos erros de medida mostrado anteriormente foi utilizado para verificar se é possível confiar nos resultados obtidos. Conforme mostram as figuras 5.5 e 5.6, a diferença entre as temperaturas do ponto de bolha calculadas com e sem considerar erros de medida é bem menor que a folga existente entre a temperatura do ponto de bolha e a temperatura do

reator. Por isso conclui-se que os erros de medida possuem influência pequena sobre a precisão do cálculo da temperatura do ponto de bolha.



**Figura 5.5:** Temperatura do ponto de bolha e temperatura do reator 1 durante a transição.



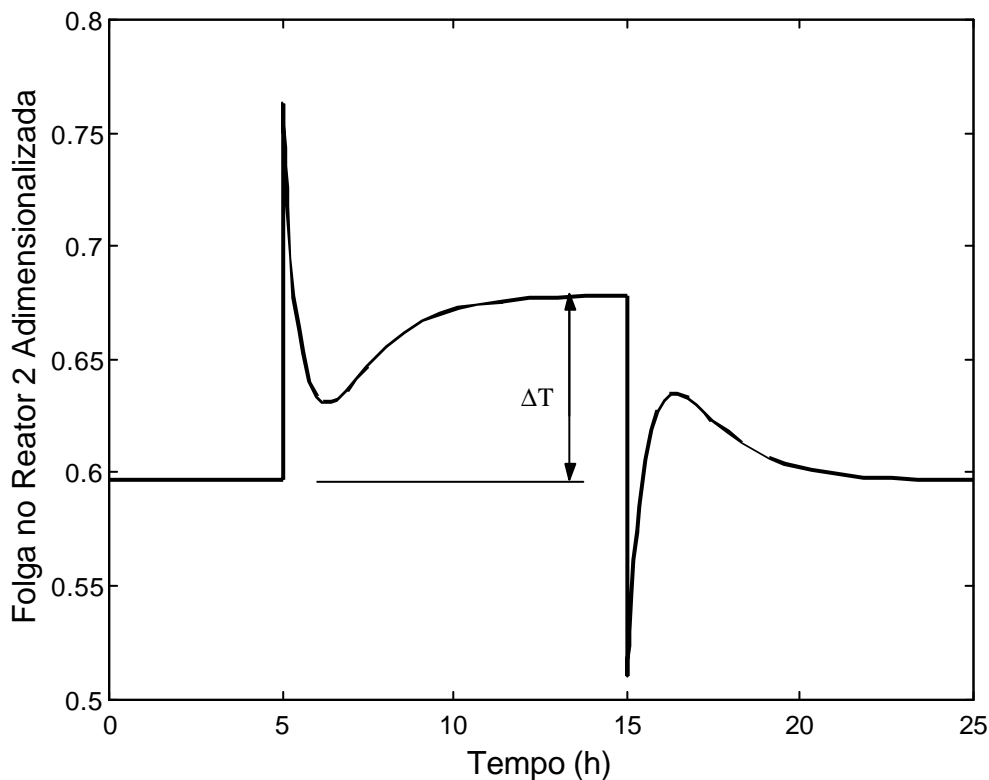
**Figura 5.6:** Temperatura do ponto de bolha e temperatura do reator 2 durante a transição.



A temperatura do ponto de bolha simulado, conforme mostram as figuras 5.5 e 5.6, está sempre acima da temperatura do reator. À primeira vista, parece possível aumentar a temperatura dos reatores durante todo o tempo. Na verdade, a folga é de apenas alguns graus (3 a 4 °C) e aumentar a temperatura do reator pode diminuir perigosamente a folga. Para avaliar melhor a viabilidade do aumento da temperatura durante todo o tempo é necessário que se faça uma validação do modelo termodinâmico confrontando-o com dados experimentais para, desta forma, determinar qual é o erro associado ao modelo e, se necessário, ajustá-lo. Desta forma, foi considerado como objetivo manter a folga constante durante todo o tempo.

Durante a produção de A a folga aumenta consideravelmente no reator 1 já que ocorre uma diminuição na concentração de hidrogênio. Isto permite um aumento significativo na temperatura do reator. Normalmente a temperatura não é aumentada para que o produto não saia de especificação, pois o aumento da temperatura do primeiro reator aumenta a produção individual e, neste caso, a sua contribuição para a produção total será maior. Como as massas molares médias do polímero formado em cada reator são significativamente diferentes, a produção relativa de cada reator deve ser mantida constante.

A figura 5.7 mostra a variação da folga do reator 2 durante as transições. Durante a produção de A, o reator 2 é o ponto crítico em relação à temperatura do ponto e bolha da mistura reacional



**Figura 5.7:** Variação da folga durante as transições.

Para o segundo reator, de acordo com a figura 5.7, a folga aumenta durante a produção de A, mostrando que a redução de temperatura que atualmente é feita no processo é maior que a diminuição da temperatura do ponto de bolha provocada pelas alterações nas condições de operação. Considerando que seja possível aumentar a temperatura de ambos reatores num valor igual à diferença entre a folga existente durante a produção de B e durante a produção de A, indicada por  $\Delta T$  na figura 5.7, que corresponde a 0,076 em valores adimensionais, é possível obter um ganho de 1,5% em rendimento catalítico.

Toda a análise apresentada acima é baseada nos valores estacionários das temperaturas. As oscilações bruscas na folga mostradas na figura 5.7 são consequência dos degraus efetuados nas entradas do modelo. Para evitar estas oscilações, na prática, são efetuadas rampas e não degraus como utilizados na simulação e, desta forma, estas oscilações não ocorrem na planta.

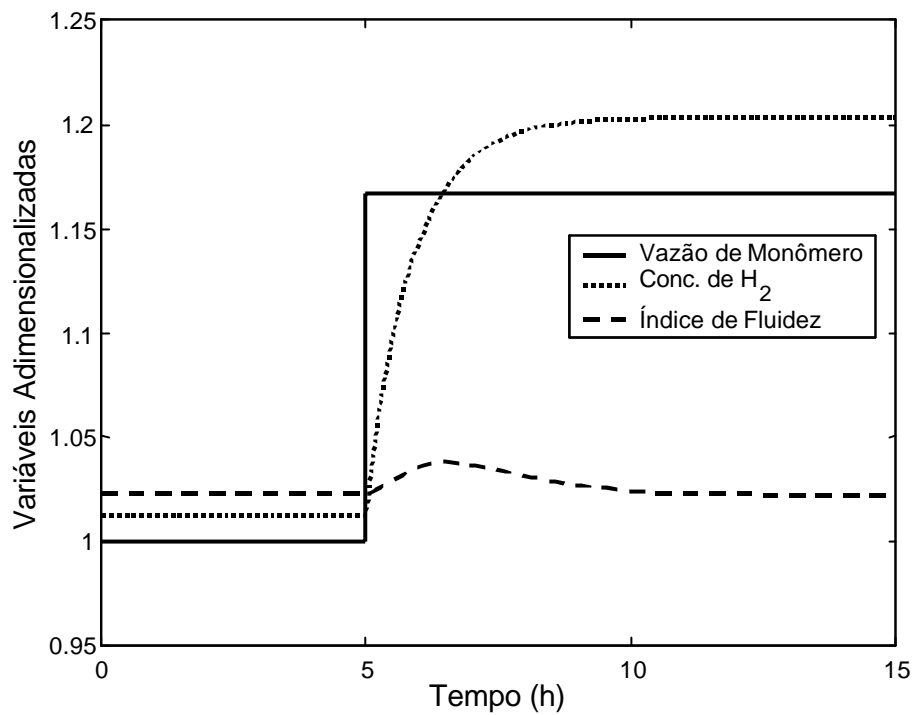
### **5.1.5 Influência da massa específica da mistura reacional sobre o ponto de bolha**

A massa específica da mistura reacional influencia o ponto de bolha por duas razões principais: altera a pressão da coluna de líquido e a composição do sistema. Por outro lado, também afeta a produção e a massa molar média do polímero. Neste estudo considera-se que a massa específica da mistura pode ser reduzida aumentando a vazão de monômero. Para manter a massa molar média constante, a concentração de hidrogênio na alimentação é aumentada, o que faz o ponto de bolha baixar. O saldo final dependerá destas duas variáveis. O modelo pode responder se a influência da diminuição da massa específica é maior que o aumento da concentração de hidrogênio sobre o ponto de bolha.

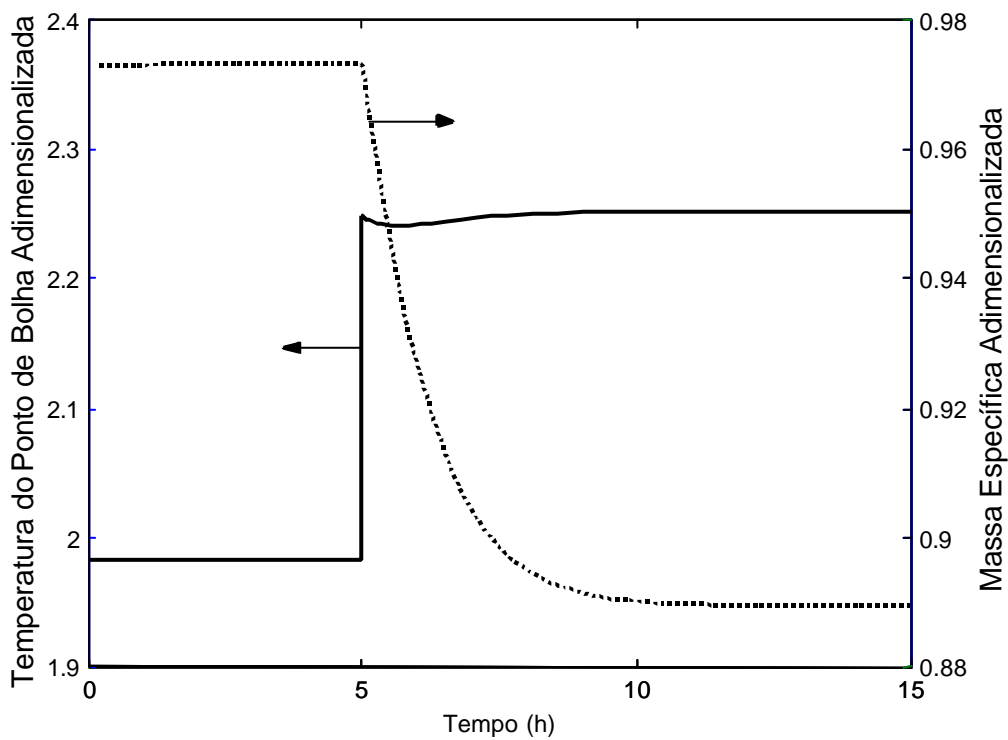
A figura 5.8 mostra as variações nas condições de operação para diminuir a massa específica da mistura mantendo o índice de fluidez constante. Nota-se que o aumento da vazão de monômero e a consequente diminuição da massa específica tem a tendência de diminuir o índice de fluidez. Para manter o índice de fluidez constante é necessário aumentar a concentração de hidrogênio. A figura 5.9 mostra a variação do ponto de bolha e a variação da massa específica da mistura para estas condições de operação.

Nota-se que a diminuição da massa específica ocasiona um aumento na temperatura do ponto de bolha grande o suficiente para compensar a necessidade de aumento da concentração de hidrogênio na alimentação, que ocasiona uma diminuição da temperatura do ponto de bolha.

A estratégia de reduzir a massa específica da mistura reacional é utilizada industrialmente quando a concentração de hidrogênio é muito alta. Os resultados das simulações concordam com os resultados práticos observados na planta.



**Figura 5.8:** Alterações no processo efetuadas para manter o índice de fluidez constante e diminuir a massa específica da mistura.

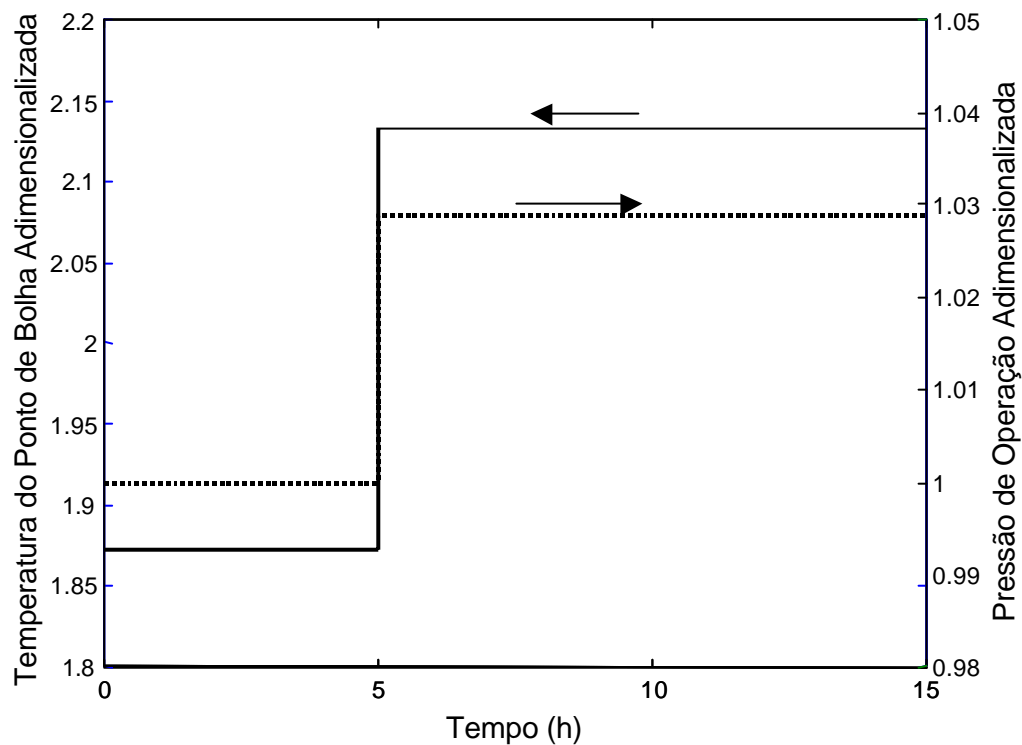


**Figura 5.9:** Variação da temperatura do ponto de bolha com a massa específica da mistura.

### 5.1.6 Análise da influência da pressão sobre a temperatura do ponto de bolha

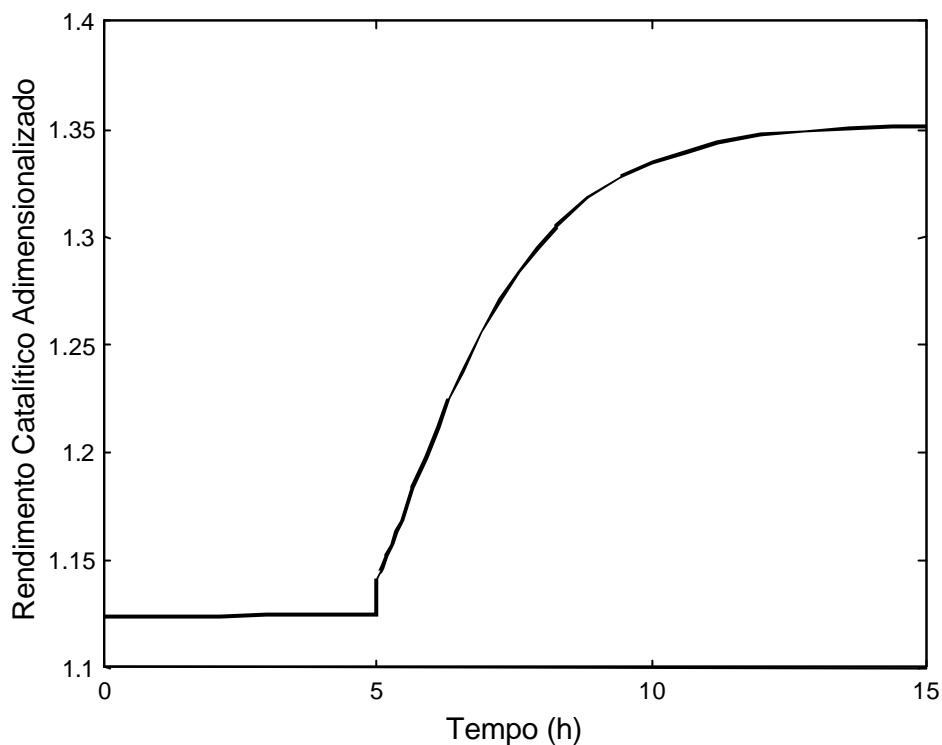
A pressão de operação é limitada pelo sistema de segurança atualmente instalado na planta. É possível aumentar a pressão de operação substituindo o atual sistema, já que todos os equipamentos possuem folga em relação à pressão de operação. Uma estimativa do aumento possível na produção pelo aumento da pressão de operação pode ser obtida simulando o ganho na temperatura do ponto de bolha.

Partindo da pressão de operação atual, utilizou-se o modelo termodinâmico acoplado ao modelo de reator para prever qual é o aumento da temperatura do ponto de bolha causado por um aumento na pressão de operação. Os resultados são mostrados na figura 5.10.



**Figura 5.10:** Aumento da temperatura do ponto de bolha da mistura em função do aumento da pressão de operação.

Para estimar o aumento no rendimento catalítico provocado pelo aumento da temperatura de operação, foi realizada uma simulação onde a temperatura de operação foi aumentada subitamente. O valor inicial é a temperatura de operação atual e o aumento de temperatura corresponde à diferença entre a temperatura do ponto de bolha com pressão de operação maior e a temperatura do ponto de bolha na pressão atual de operação. A figura 5.11 mostra o aumento no rendimento catalítico global provocado por esta mudança.



**Figura 5.11:** Aumento do rendimento catalítico global em função do aumento da temperatura.

Este aumento no rendimento catalítico é de aproximadamente 20%, o que justifica economicamente a substituição do sistema de segurança atual para permitir o aumento da pressão de operação do reator.

A precisão destes resultados depende muito das energias de ativação das reações de propagação de cadeia e decaimento de sítios, pois são elas que definirão o tamanho do efeito do aumento da temperatura. Conforme foi explicado no capítulo 4, as energias de ativação não puderam ser estimadas com os dados disponíveis para estimação de parâmetros. Neste estudo, foram utilizadas as energias de ativação presentes na literatura.

## 5.2 Conclusões

A utilização prática do modelo desenvolvido foi demonstrada neste capítulo abordando um problema típico de engenharia de processos. O acoplamento de um modelo termodinâmico capaz de prever qualitativa e quantitativamente a temperatura do ponto de bolha da mistura reacional permitiu estudos que não poderiam ser feitos sem um modelo para os reatores do processo.

Embora não se tenha exaurido todas as possibilidades de estudo nesta área, pois o número de transições a serem estudadas é bastante alto (são produzidos dezenas de produtos diferentes), foi possível demonstrar a viabilidade do uso do modelo na engenharia de processos.

### **5.3 Referências bibliográficas**

Foust, A. S., Wenzel, L. A., Clump, C. W., Maus, L., Andersen, L. B. **Princípios das Operações Unitárias**. Guanabarra Dois. Rio de Janeiro. RJ. 1982.

Perry, R. H., Green, D. W., e Maloney, J. O. **Perry's Chemical Engineers' Handbook**. McGraw-Hill. Seventh Edition. USA. 1997.

Smith, J. M. e Van Ness, H. C. **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química**. Ed. Guanabarra. 3º Edição. Rio de Janeiro. 1980.

Tekie, J. L. Z., Mizan, T. I., e Morsi, B. I. **Gas-Liquid Mass Transfer in a Slurry Reactor Operating Under Olefinic Polymerization Process Condition**. Chemical Engineering Science. Vol 51, No 4, 549:559. 1996.

Zacca, J. J. **Modelling of the Liquid Phase Polymerization of Olefins in Loop Reactors**. Dissertação de mestrado. Universidade de Wisconsin - USA. 1991.



## Capítulo 6

### Conclusões e sugestões

Um trabalho de modelagem e simulação dos reatores *loop* do processo *Spheripol* de produção de polipropileno foi apresentado. O modelo proposto permite simulações com até três tipos de monômeros e dois tipos de sítios, embora a extensão para mais tipos de sítios e monômeros seja possível sem que o modelo seja alterado, bastando para isso atualizar os arquivos de entrada de dados. O modelo do reator *loop* apresentado neste trabalho introduz um novo conceito, o fator de descarga. O fator de descarga aliado a alta recirculação interna nos reatores *loop* industriais permitiu que uma simplificação importante no modelo fosse considerada, qual seja, a modelagem do reator *loop* como reator tipo CSTR não-ideal, cuja modelagem é mais simples do que a consideração de reator tubular de fluxo empistonado (PFR).

Foram realizadas algumas simulações com parâmetros cinéticos presentes na literatura. Estas simulações permitiram demonstrar parcialmente as potencialidades do modelo desde o caso mais simples, onde apenas um monômero e um tipo de sítio são considerados até casos mais complexos, onde são considerados dois tipos de monômero e dois tipos de sítios.

Uma análise de sensibilidade a parâmetros e a entradas foi realizada. Os resultados permitem que se realize uma estimação de parâmetros mais consistente e além disso, permite que se elaborem experimentos mais adequados para estimar os parâmetros.

A estimação de parâmetros foi baseada em dados de planta industrial. A pequena variação da temperatura de operação impediu que se estimasse as energias de ativação das reações e valores presentes na literatura foram assumidos. O efeito do hidrogênio sobre a taxa de reação de polimerização foi contornado com modelos de transformação de sítios por hidrogênio e reativação de sítios desativados. Estes modelos são capazes de explicar a maioria dos casos estudados, mas falham onde a concentração de hidrogênio é baixa no primeiro reator e alta no segundo reator.



O modelo com parâmetros estimados foi aplicado em um estudo de processo. Foi investigada a possibilidade de operação a temperaturas mais altas, pois esta permite obter um rendimento catalítico maior, porém há o risco de vaporização da mistura reacional, o que provoca sérios problemas operacionais. Para estudar este caso, foi implementado um algoritmo de cálculo da temperatura do ponto de bolha baseado nos modelos termodinâmicos de Peng-Robinson e Lei de Henry para o cálculo do coeficiente de fugacidade do hidrogênio na fase líquida. Resultados preliminares mostram que é possível aumentar a temperatura na maior parte dos produtos. O modelo dinâmico permite que se observe a variação da temperatura do ponto de bolha durante as transições, que são os momentos mais críticos de operação.

O modelo proposto pode ser explorado com mais profundidade em outras aplicações e ainda pode ser estendido para prever outras propriedades do polímero formado. Entre as possíveis melhorias e futuras aplicações pode-se citar:

1. Inserir modelos de outras propriedades do polímero como resistência ao impacto, módulo de flexão, etc;
2. Investigar correlações para o índice de fluidez que contemplem outras variáveis além da massa molar média do polímero;
3. Ajuste de parâmetros para outros produtos, como por exemplo para copolímeros aleatórios;
4. Inserir um modelo de reator tipo leito fluidizado para contemplar todo o processo *Spheripol*;
5. Aplicação do modelo na engenharia de controle de processos;
6. Outras aplicações do modelo na engenharia de processos.

## Apêndice A

### Propriedades da operação vetorial

A operação vetorial  $\vec{n}^{\vec{f}}$  é utilizada na definição dos momentos de primeira e segunda ordem. Para compreender a dedução das expressões das taxas de reação dos momentos é necessário que algumas propriedades desta operação vetorial sejam esclarecidas. A operação é definida como:

$$\vec{n}^{\vec{f}} = n_1^{f_1} \cdot n_2^{f_2} \cdots n_{N_m}^{f_{N_m}} \quad (\text{A.1})$$

Se  $\vec{n} = [n_1 \ n_2 \ \cdots \ n_{k-1} \ n_k \ n_{k+1} \ \cdots \ n_{N_m}]$  representar o número de unidades de cada monômero presente em determinada cadeia polimérica e  $\vec{f} = [0 \ 0 \ \cdots \ 0 \ 1 \ 0 \ \cdots \ 0]$  for um vetor com todos os elementos nulos, com exceção da posição  $k$ , onde vale 1, então

$$[n_1 \ n_2 \ \cdots \ n_{N_m}]^{[0 \ 0 \ \cdots \ 0 \ 1 \ 0 \ \cdots \ 0]} = n_1^0 n_2^0 \cdots n_{k-1}^0 n_k^1 n_{k+1}^0 \cdots n_{N_m}^0 = n_k \quad (\text{A.2})$$

ou seja, a operação em questão representa o número de unidades do monômero  $k$  presentes na cadeia.

A seguir são apresentadas algumas propriedades desta operação, úteis na obtenção das expressões para as taxas de reação dos momentos.

## A.1 Primeira propriedade

$$\vec{n}^{(\vec{p}+\vec{q})} = \vec{n}^{\vec{p}} \vec{n}^{\vec{q}} \quad (\text{A.3})$$

Sendo  $\vec{n}$ ,  $\vec{p}$  e  $\vec{q}$  vetores de dimensão  $Nm$ , então

$$[n_1 \ n_2 \ \dots \ n_{Nm}]^{[p_1+q_1 \ p_2+q_2 \ \dots \ p_{Nm}+q_{Nm}]} = n_1^{p_1+q_1} n_2^{p_2+q_2} \dots n_{Nm}^{p_{Nm}+q_{Nm}} \quad (\text{A.4})$$

O termo depois da igualdade da equação A.4 envolve apenas escalares, logo pode-se escrever:

$$n_1^{p_1+q_1} n_2^{p_2+q_2} \dots n_{Nm}^{p_{Nm}+q_{Nm}} = n_1^{p_1} n_2^{p_2} \dots n_{Nm}^{p_{Nm}} n_1^{q_1} n_2^{q_2} \dots n_{Nm}^{q_{Nm}} = \vec{n}^{\vec{p}} \vec{n}^{\vec{q}} \quad (\text{A.5})$$

## A.2 Segunda propriedade

$$(\vec{n} + \vec{m})^{\vec{p}} = \vec{n}^{\vec{p}} + \vec{m}^{\vec{p}} \quad (\text{A.6})$$

Sendo  $\vec{n}$  e  $\vec{m}$  vetores de dimensão  $Nm$  e  $\vec{p}$  um vetor base ortonormal, ou seja, um vetor com todos os elementos iguais a zero com exceção da posição  $k$ , onde vale um, então:

$$\begin{aligned} (\vec{n} + \vec{m})^{\vec{p}} &= (n_1 + m_1)^{p_1} (n_2 + m_2)^{p_2} \dots \\ & (n_{k-1} + m_{k-1})^{p_{k-1}} (n_k + m_k)^{p_k} (n_{k+1} + m_{k+1})^{p_{k+1}} \dots (n_{Nm} + m_{Nm})^{p_{Nm}} \end{aligned} \quad (\text{A.7})$$

Como todos os  $p_i$  são zeros com exceção de  $p_k$ , pode-se escrever

$$(n_1 + m_1)^{p_1} (n_2 + m_2)^{p_2} \dots (n_{k-1} + m_{k-1})^{p_{k-1}} (n_k + m_k)^{p_k} (n_{k+1} + m_{k+1})^{p_{k+1}} \dots (n_{Nm} + m_{Nm})^{p_{Nm}} = n_k + m_k \quad (\text{A.8})$$

Como  $n_k = \vec{n}^{\vec{p}}$  e  $m_k = \vec{m}^{\vec{p}}$ , fica demonstrada a validade da equação A.6.

## A.3 Terceira propriedade

$$(\vec{m} + \vec{n})^{(\vec{p}+\vec{q})} = (\vec{m}^{\vec{p}} + \vec{n}^{\vec{q}})(\vec{m}^{\vec{p}} + \vec{n}^{\vec{q}}) = \vec{m}^{\vec{p}+\vec{q}} + \vec{m}^{\vec{p}} \vec{n}^{\vec{q}} + \vec{m}^{\vec{q}} \vec{n}^{\vec{p}} + \vec{n}^{\vec{p}+\vec{q}} \quad (\text{A.9})$$

Comprovadas as primeira e segunda propriedades, a terceira é apenas uma consequência das anteriores. Aplicando a primeira propriedade no termo à esquerda da igualdade da equação A.9, tem-se:

$$(\vec{n} + \vec{m})^{(\vec{p}+\vec{q})} = (\vec{n} + \vec{m})^{\vec{p}} (\vec{n} + \vec{m})^{\vec{q}} \quad (\text{A.10})$$

Aplicando a segunda propriedade, tem-se:

$$(\vec{n} + \vec{m})^{\vec{p}} (\vec{n} + \vec{m})^{\vec{q}} = (\vec{n}^{\vec{p}} + \vec{m}^{\vec{p}}) (\vec{n}^{\vec{q}} + \vec{m}^{\vec{q}}) \quad (\text{A.11})$$

Efetuada a multiplicação dos termos à direita da igualdade e tendo em mente a primeira propriedade, temos:

$$(\vec{n}^{\vec{p}} + \vec{m}^{\vec{p}}) (\vec{n}^{\vec{q}} + \vec{m}^{\vec{q}}) = \vec{n}^{\vec{p}+\vec{q}} + \vec{m}^{\vec{p}} \vec{n}^{\vec{q}} + \vec{m}^{\vec{q}} \vec{n}^{\vec{p}} + \vec{m}^{\vec{p}+\vec{q}} \quad (\text{A.12})$$

Deve-se salientar novamente que a segunda e a terceira propriedades são válidas somente se  $\vec{p}$  e  $\vec{q}$  forem vetores tipo base ortonormal, com um único elemento de valor unitário e os demais elementos nulos.



## Apêndice B

### Dedução das expressões para as taxas de reação dos momentos

A obtenção das expressões das taxas de reação dos momentos faz parte da modelagem de reatores de polimerização. Embora simples para casos de homopolimerização com um tipo de sítio, num caso genérico em relação ao número de sítios e monômeros a obtenção das taxas é um tanto complexa e a dedução das expressões não são encontradas na literatura.

As taxas de reação dos momentos são obtidas a partir das taxas de reação do polímero vivo e do polímero *bulk*, vistas no capítulo 3. Neste trabalho são usados os momentos de ordem zero, um e dois, o que permite descrever as massas molares médias em número e em massa, além da polidispersão.

#### B.1 Momentos de ordem zero do polímero vivo

Os momentos de ordem zero do polímero vivo representam a quantidade de moléculas de polímero que estão em crescimento. Estas moléculas são divididas em grupos de acordo com o tipo de sítios que as geraram e de acordo com a última unidade monomérica adicionada

A equação da taxa de reação do polímero vivo é dada pela equação B.1.

$$R_{P_{\bar{n},i}^k} = d(\bar{n} - \bar{d}_i) \left[ R_{P_{0i}^k} + \sum_{j=1}^{Nm} \sum_{\bar{n}=\bar{d}_j}^{\infty} R_{cM_{i,j}^k, \bar{n}} \right] + \sum_{j=1}^{Nm} k_{Pij}^k C_{M_{i,a}} P_{\bar{n}-\bar{d}_i, j}^k - \sum_{j=1}^{Nm} k_{Pji}^k C_{M_{j,a}} P_{\bar{n}, i}^k - a_i^k P_{\bar{n}, i}^k \quad (\text{B.1})$$

O termo de transferência de cadeia por monômero pode ser simplificado levando em conta a definição de momento de ordem zero do polímero vivo, ou seja,  $\mathbf{m}_{0,i}^k = \sum_{\bar{n}=\bar{d}_i}^{\infty} \bar{n}^0 P_{\bar{n},i}^k = \sum_{\bar{n}=\bar{d}_i}^{\infty} P_{\bar{n},i}^k$ ,

$$\text{portanto } \sum_{\bar{n}=\bar{d}_j}^{\infty} R_{cM_i,j}^{k,\bar{n}} = k_{cM_i,j}^k C_{M_i,a} \underbrace{\sum_{\bar{n}=\bar{d}_j}^{\infty} P_{\bar{n},j}^k}_{\mathbf{m}_{0,j}^k} = k_{cM_i,j}^k C_{M_i,a} \mathbf{m}_{0,j}^k.$$

Aplicando o somatório em todos os elementos da equação da taxa de reação de polímero vivo tem-se:

$$\begin{aligned} R_{\mathbf{m}_{0,i}^k} &= R_{P0i}^k \sum_{\bar{n}=\bar{d}_i}^{\infty} \mathbf{d}(\bar{n} - \bar{d}_i) + \sum_{j=1}^{Nm} k_{cM_i,j}^k C_{M_i,a} \mathbf{m}_{0,j}^k \sum_{\bar{n}=\bar{d}_i}^{\infty} \mathbf{d}(\bar{n} - \bar{d}_i) + \\ &+ \sum_{j=1}^{Nm} k_{Pij}^k C_{M_i,a} \sum_{\bar{n}=\bar{d}_i}^{\infty} P_{\bar{n}-\bar{d}_i,j}^k - \sum_{j=1}^{Nm} k_{Pji}^k C_{M_j,a} \underbrace{\sum_{\bar{n}=\bar{d}_i}^{\infty} P_{\bar{n},j}^k}_{\mathbf{m}_{0,i}^k} - \mathbf{a}_i^k \underbrace{\sum_{\bar{n}=\bar{d}_i}^{\infty} P_{\bar{n},i}^k}_{\mathbf{m}_{0,i}^k} \end{aligned} \quad (\text{B.2})$$

O termo  $\sum_{\bar{n}=\bar{d}_i}^{\infty} \mathbf{d}(\bar{n} - \bar{d}_i)$  vale 1 pois neste caso a função  $\mathbf{d}$  vale sempre zero exceto quando  $\bar{n} = \bar{d}_i$ , onde vale 1. Já o termo  $\sum_{\bar{n}=\bar{d}_i}^{\infty} P_{\bar{n}-\bar{d}_i,j}^k$  necessita ser melhor explorado. Neste caso, efetuando uma mudança de índice, ou seja, definindo  $\bar{p} = \bar{n} - \bar{d}_i$ , tem-se:

$$\sum_{\bar{p}=0}^{\infty} P_{\bar{p},j}^k = \underbrace{P_{0,j}^k}_0 + \sum_{\bar{p}=\bar{d}_i}^{\infty} P_{\bar{p},j}^k = \mathbf{m}_{0,j}^k \quad (\text{B.3})$$

Desta forma, a expressão final para a taxa de reação dos momentos de ordem zero do polímero vivo é dado por:

$$R_{\mathbf{m}_{0,i}^k} = R_{P0i}^k + \sum_{j=1}^{Nm} k_{cM_i,j}^k C_{M_i,a} \mathbf{m}_{0,j}^k - \mathbf{a}_i^k \mathbf{m}_{0,i}^k + \sum_{j=1}^{Nm} (k_{Pj}^k C_{M_i,a} \mathbf{m}_{0,j}^k - k_{Pji}^k C_{M_j,a} \mathbf{m}_{0,i}^k) \quad (\text{B.4})$$

## B.2 Momentos de ordem zero do polímero *bulk*

Os momentos de ordem zero do polímero *bulk* representam a soma das quantidades de moléculas de polímero vivas com as de polímero morto. Para os momentos de ordem zero do polímero *bulk* não é de interesse a última unidade monomérica adicionada à cadeia, mas apenas o sítio que as produziu.

Conforme mostrado no capítulo 3, a taxa de reação do polímero *bulk* é dada por:

$$R_{B_{\bar{n}}^k} = \sum_{i=1}^{Nm} \mathbf{d}(\bar{n} - \bar{\mathbf{d}}_i) \left[ R_{P_{0i}}^k + \sum_{j=1}^{Nm} k_{cM_{i,j}}^k C_{M_{i,a}} \mathbf{m}_{0,i}^k \right] + \sum_{i=1}^{Nm} \sum_{j=1}^{Nm} k_{P_{ij}}^k C_{M_{i,a}} P_{\bar{n}-\bar{\mathbf{d}}_i,j}^k - \sum_{i=1}^{Nm} \sum_{j=1}^{Nm} k_{P_{ji}}^k C_{M_{j,a}} P_{\bar{n},i}^k \quad (\text{B.5})$$

Aplicando a definição de momentos de ordem zero do polímero *bulk*, ou seja,

$$\mathbf{I}_0^k = \sum_{\bar{n}=\bar{\mathbf{d}}_i}^{\infty} \bar{n}^0 B_{\bar{n}}^k = \sum_{\bar{n}=\bar{\mathbf{d}}_i}^{\infty} B_{\bar{n}}^k, \text{ chega-se a:}$$

$$\begin{aligned} \underbrace{\sum_{\substack{\bar{n}=\bar{\mathbf{d}}_i \\ \bar{n}=\bar{\mathbf{d}}_i}}^{\infty} B_{\bar{n}}^k}_{\mathbf{I}_0^k} &= \sum_{i=1}^{Nm} \underbrace{\sum_{\bar{n}=\bar{\mathbf{d}}_i}^{\infty} \mathbf{d}(\bar{n} - \bar{\mathbf{d}}_i)}_1 \left[ R_{P_{0i}}^k + \sum_{j=1}^{Nm} k_{cM_{i,j}}^k C_{M_{i,a}} \mathbf{m}_{0,j}^k \right] + \\ &\sum_{i=1}^{Nm} \sum_{j=1}^{Nm} k_{P_{ij}}^k C_{M_{i,a}} \underbrace{\sum_{\bar{n}=\bar{\mathbf{d}}_i}^{\infty} P_{\bar{n}-\bar{\mathbf{d}}_i,j}^k}_{\mathbf{m}_{0,j}^k} - \sum_{i=1}^{Nm} \sum_{j=1}^{Nm} k_{P_{ji}}^k C_{M_{j,a}} \underbrace{\sum_{\bar{n}=\bar{\mathbf{d}}_i}^{\infty} P_{\bar{n},i}^k}_{\mathbf{m}_{0,i}^k} \end{aligned} \quad (\text{B.6})$$

Substituindo os somatórios pelos momentos correspondentes chega-se a:

$$R_{I_0^k} = \sum_{i=1}^{Nm} \left[ R_{P_{0i}}^k + \sum_{j=1}^{Nm} k_{cM_{i,j}}^k C_{M_{i,a}} \mathbf{m}_{0,j}^k \right] + \sum_{i=1}^{Nm} \sum_{j=1}^{Nm} k_{P_{ij}}^k C_{M_{i,a}} \mathbf{m}_{0,j}^k - \sum_{i=1}^{Nm} \sum_{j=1}^{Nm} k_{P_{ji}}^k C_{M_{j,a}} \mathbf{m}_{0,i}^k \quad (\text{B.7})$$

Quando os somatórios são desenvolvidos, os dois últimos termos da equação B.7 se cancelam termo a termo, portanto a equação final para a taxa de reação dos momentos de ordem zero do polímero *bulk* é:

$$R_{I_0^k} = \sum_{i=1}^{Nm} \left[ R_{P_{0i}}^k + \sum_{j=1}^{Nm} k_{cM_{i,j}}^k C_{M_{i,a}} \mathbf{m}_{0,j}^k \right] \quad (\text{B.8})$$

### B.3 Momentos de ordem um do polímero vivo

Os momentos de ordem um do polímero vivo representam a quantidade de moléculas de cada monômero presente nas cadeia do polímero. Partindo novamente da expressão da taxa de reação do polímero vivo e aplicando a definição de momento de ordem um do polímero

vivo, ou seja  $\mathbf{m}_{\bar{\mathbf{d}}_i,i}^k = \sum_{\bar{n}=\bar{\mathbf{d}}_i}^{\infty} \bar{n}^{\bar{\mathbf{d}}_i} P_{\bar{n},i}^k$ , tem-se:



$$\begin{aligned}
R_{\sum_{\bar{n}=\bar{d}_i}^{\infty} \bar{n}^{\bar{d}_l} P_{\bar{n},j}^k} } &= \left[ R_{P_{0i}}^k + \sum_{j=1}^{Nm} k_{cM_i,j}^k C_{M_i,a} \mathbf{m}_{0,j}^k \right] \underbrace{\sum_{\bar{n}=\bar{d}_i}^{\infty} \bar{n}^{\bar{d}_l} \mathbf{d}(\bar{n} - \bar{d}_i)}_{\bar{d}_i^{\bar{d}_l}} + \\
&\sum_{j=1}^{Nm} \left( k_{p_{ij}}^k C_{M_i,a} \sum_{\bar{n}=\bar{d}_i}^{\infty} \bar{n}^{\bar{d}_l} P_{\bar{n}-\bar{d}_i,j}^k - k_{p_{ji}}^k C_{M_j,a} \underbrace{\sum_{\bar{n}=\bar{d}_i}^{\infty} \bar{n}^{\bar{d}_l} P_{\bar{n},i}^k}_{\mathbf{m}_{\bar{d}_i,j}^k} \right) - \mathbf{a}_i^k \underbrace{\sum_{\bar{n}=\bar{d}_i}^{\infty} \bar{n}^{\bar{d}_l} P_{\bar{n},i}^k}_{\mathbf{m}_{\bar{d}_i,j}^k}
\end{aligned} \tag{B.9}$$

Como se pode ver na equação B.9 alguns termos recaem na própria definição de momentos de ordem um do polímero vivo. No entanto, dois termos merecem um destaque especial. O termo  $\sum_{\bar{n}=\bar{d}_i}^{\infty} \bar{n}^{\bar{d}_l} \mathbf{d}(\bar{n} - \bar{d}_i)$  vale zero a não ser que  $\bar{n} = \bar{d}_i$ , quando a função delta vale 1 resultando em  $\sum_{\bar{n}=\bar{d}_i}^{\infty} \bar{n}^{\bar{d}_l} \mathbf{d}(\bar{n} - \bar{d}_i) = \bar{d}_i^{\bar{d}_l}$ . O valor de  $\bar{d}_i^{\bar{d}_l}$  será nulo sempre que  $i$  for diferente de  $l$ , ou seja:  $\bar{d}_i^{\bar{d}_l} = \mathbf{d}(i-l) = \begin{cases} 1 & \text{se } i = l \\ 0 & \text{se } i \neq l \end{cases}$ .

Quanto ao termo  $\sum_{\bar{n}=\bar{d}_i}^{\infty} \bar{n}^{\bar{d}_l} P_{\bar{n}-\bar{d}_i,j}^k$ , faz-se uma mudança de índice,  $\bar{m} = \bar{n} - \bar{d}_i$ . Reescrevendo na nova variável:

$$\sum_{\bar{m}=0}^{\infty} (\bar{m} + \bar{d}_i)^{\bar{d}_l} P_{\bar{m},j}^k = \sum_{\bar{m}=0}^{\infty} \bar{m}^{\bar{d}_l} P_{\bar{m},j}^k + \bar{d}_i^{\bar{d}_l} \sum_{\bar{m}=0}^{\infty} P_{\bar{m},j}^k = \underbrace{0^{\bar{d}_l} P_{0,j}^k}_0 + \underbrace{\sum_{\bar{m}=\bar{d}_j}^{\infty} \bar{m}^{\bar{d}_l} P_{\bar{m},j}^k}_{\mathbf{m}_{\bar{d}_l,j}^k} + \underbrace{\bar{d}_i^{\bar{d}_l} P_{0,j}^k}_{\mathbf{d}(i-l)_0} + \underbrace{\bar{d}_i^{\bar{d}_l} \sum_{\bar{m}=\bar{d}_j}^{\infty} P_{\bar{m},j}^k}_{\mathbf{d}(i-l)_{\bar{m}=\bar{d}_j}}$$

Desta forma, a expressão final para a taxa de reação dos momentos de ordem um do polímero vivo é:

$$\begin{aligned}
R_{\mathbf{m}_{\bar{d}_i,j}^k} &= \mathbf{d}(i-l) \left[ R_{P_{0i}}^k + \sum_{j=1}^{Nm} k_{cM_i,j}^k C_{M_i,a} \mathbf{m}_{0,j}^k \right] + \\
&\sum_{j=1}^{Nm} \left[ k_{p_{ij}}^k C_{M_i,a} (\mathbf{m}_{\bar{d}_l,j}^k + \mathbf{d}(i-l) \mathbf{m}_{0,j}^k) - k_{p_{ji}}^k C_{M_j,a} \mathbf{m}_{\bar{d}_l,i}^k \right] - \mathbf{a}_i^k \mathbf{m}_{\bar{d}_l,i}^k
\end{aligned} \tag{2.10}$$

Para os momentos de ordem um do polímero vivo, o conhecimento sobre qual foi o último monômero a entrar na cadeia não é de interesse, portanto pode-se efetuar o somatório termo a termo sobre o grupo terminal  $i$ .

$$\begin{aligned}
R_{\mathbf{m}_{d_i}^k} &= \sum_{i=1}^{Nm} R_{\mathbf{m}_{d_i,i}^k} = \sum_{i=1}^{Nm} \mathbf{d}(i-l) \left[ R_{P_{0i}}^k + \sum_{j=1}^{Nm} k_{cM_i,j}^k C_{M_i,a} \mathbf{m}_{0,j}^k \right] + \\
&\sum_{i=1}^{Nm} \sum_{j=1}^{Nm} \left[ k_{P_{ij}}^k C_{M_i,a} \mathbf{m}_{d_i,j}^k + \mathbf{d}(i-l) k_{P_{ij}}^k C_{M_i,a} \mathbf{m}_{0,j}^k - k_{P_{ji}}^k C_{M_j,a} \mathbf{m}_{d_i,i}^k \right] - \sum_{i=1}^{Nm} \mathbf{a}_i^k \mathbf{m}_{d_i,i}^k
\end{aligned} \tag{B.11}$$

Novamente, efetuando o somatório, alguns termos se cancelam, restando finalmente:

$$R_{\mathbf{m}_{d_i}^k} = \sum_{i=1}^{Nm} R_{\mathbf{m}_{d_i,i}^k} = \sum_{i=1}^{Nm} \mathbf{d}(i-l) \left[ R_{P_{0i}}^k + \sum_{j=1}^{Nm} k_{cM_i,j}^k C_{M_i,a} \mathbf{m}_{0,j}^k \right] + \sum_{i=1}^{Nm} \sum_{j=1}^{Nm} \mathbf{d}(i-l) k_{P_{ij}}^k C_{M_i,a} \mathbf{m}_{0,j}^k - \sum_{i=1}^{Nm} \mathbf{a}_i^k \mathbf{m}_{d_i,i}^k \tag{B.12}$$

## B.4 Momentos de ordem um do polímero *bulk*

Os momentos de ordem um do polímero *bulk* representam a quantidade de cada monômero presente nas cadeia de polímero tanto vivas como mortas. Partindo novamente da expressão da taxa de reação do polímero *bulk* e aplicando a definição de momento de ordem um do polímero *bulk* tem-se:

$$\begin{aligned}
R_{\sum_{\mathbf{n}=d_i}^{\infty} \mathbf{n}^{\bar{d}_i} B_{\mathbf{n}}^k} &= \sum_{i=1}^{Nm} \underbrace{\sum_{\mathbf{n}=d_i}^{\infty} \mathbf{n}^{\bar{d}_i} \mathbf{d}(\mathbf{n}-\bar{d}_i)}_{\mathbf{d}(i-l)} \left[ R_{P_{0i}}^k + \sum_{j=1}^{Nm} k_{cM_i,j}^k C_{M_i,a} \mathbf{m}_{0,j}^k \right] + \\
&\sum_{i=1}^{Nm} \sum_{j=1}^{Nm} k_{P_{ij}}^k C_{M_i,a} \underbrace{\sum_{\mathbf{n}=d_i}^{\infty} \mathbf{n}^{\bar{d}_i} P_{\mathbf{n}-\bar{d}_i,j}^k}_{\mathbf{m}_{d_i,j}^k + \mathbf{m}_{0,j}^k} - \sum_{i=1}^{Nm} \sum_{j=1}^{Nm} k_{P_{ji}}^k C_{M_j,a} \underbrace{\sum_{\mathbf{n}=d_i}^{\infty} \mathbf{n}^{\bar{d}_i} P_{\mathbf{n},i}^k}_{\mathbf{m}_{d_i,i}^k}
\end{aligned} \tag{B.13}$$

Novamente, quando o somatório é efetuado, os termos que envolvem momentos de ordem um do polímero vivo se cancelam termo a termo, restando finalmente:

$$R_{I_{d_i}^k} = \sum_{i=1}^{Nm} \mathbf{d}(i-l) \left[ R_{P_{0i}}^k + \sum_{j=1}^{Nm} k_{cM_i,j}^k C_{M_i,a} \mathbf{m}_{0,j}^k \right] + \sum_{i=1}^{Nm} \sum_{j=1}^{Nm} \mathbf{d}(i-l) k_{P_{ij}}^k C_{M_i,a} \mathbf{m}_{0,j}^k \tag{B.14}$$

## B.5 Momento de ordem dois do polímero *bulk*

O momento de ordem dois do polímero *bulk* não possui um significado físico concreto. É utilizado juntamente com os demais para definir a massa molar média numeral e a polidispersão. É possível obter momentos de ordem superior o que permite a obtenção das massas molares médias  $\bar{z}$  e  $\bar{z}+1$ .

Partindo novamente da equação da taxa de reação de polímero *bulk* e aplicando a definição de momentos de ordem 2 do polímero *bulk*, ou seja,  $\mathbf{I}_{\bar{d}_l+\bar{d}_p}^k = \sum_{\bar{n}=\bar{d}_i}^{\infty} \bar{n}^{\bar{d}_l+\bar{d}_p} \left( \sum_{i=1}^{Nm} P_{\bar{n},i}^k + D_{\bar{n}}^k \right)$  chega-se a:

$$\underbrace{R_{\bar{d}_l+\bar{d}_p}^k}_{\sum_{\bar{n}=\bar{d}_i}^{\infty} \bar{n}^{\bar{d}_l+\bar{d}_p} B_{\bar{n}}^k} = \sum_{i=1}^{Nm} \sum_{\bar{n}=\bar{d}_i}^{\infty} \bar{n}^{\bar{d}_l+\bar{d}_p} \mathbf{d}(\bar{n}-\bar{d}_i) \left( R_{P_{0i}}^k + \sum_{j=1}^{Nm} k_{cM_i,j}^k \mathbf{m}_{0,j}^k C_{M_i,a} \right) + \sum_{i=1}^{Nm} \sum_{j=1}^{Nm} \left( k_{Pij}^k C_{M_i,a} \sum_{\bar{n}=\bar{d}_i}^{\infty} \bar{n}^{\bar{d}_l+\bar{d}_p} P_{\bar{n}-\bar{d}_i,j}^k - k_{Pji}^k C_{M_j,a} \underbrace{\sum_{\bar{n}=\bar{d}_i}^{\infty} \bar{n}^{\bar{d}_l+\bar{d}_p} P_{\bar{n},i}^k}_{\mathbf{m}_{\bar{d}_l+\bar{d}_p,i}^k} \right) \quad (\text{B.15})$$

Dois termos da equação B.15 necessitam ser melhor explorados. O primeiro é o termo  $\sum_{\bar{n}=\bar{d}_i}^{\infty} \bar{n}^{\bar{d}_l+\bar{d}_p} \mathbf{d}(\bar{n}-\bar{d}_i)$ . Conforme já visto anteriormente, este termo não será nulo apenas quando  $\bar{n} = \bar{d}_i$  e neste caso a função delta vale um. Desta forma, o somatório se reduz a:

$$\sum_{\bar{n}=\bar{d}_i}^{\infty} \bar{n}^{\bar{d}_l+\bar{d}_p} \mathbf{d}(\bar{n}-\bar{d}_i) = \bar{d}_i^{\bar{d}_l+\bar{d}_p} \quad (\text{B.16})$$

De acordo com as propriedades desta operação vetorial, apresentadas no apêndice A desta dissertação, pode-se escrever:

$$\bar{\mathbf{d}}_i^{\bar{d}_l+\bar{d}_p} = \bar{\mathbf{d}}_i^{\bar{d}_l} \bar{\mathbf{d}}_i^{\bar{d}_p} \quad (\text{B.17})$$

Este termo será nulo sempre que  $i \neq l$  e/ou  $i \neq p$ , portanto pode-se finalmente escrever:

$$\sum_{\bar{n}=\bar{d}_i}^{\infty} \bar{n}^{\bar{d}_l+\bar{d}_p} \mathbf{d}(\bar{n}-\bar{d}_i) = \mathbf{d}(i-l) \mathbf{d}(i-p) \quad (\text{B.18})$$

Reescrevendo a equação B.15 levando em conta as conclusões obtidas até agora, chega-se a:

$$R_{\bar{d}_l+\bar{d}_p}^k = \sum_{i=1}^{Nm} \mathbf{d}(i-l) \mathbf{d}(i-p) \left( R_{P_{0i}}^k + \sum_{j=1}^{Nm} k_{cM_i,j}^k \mathbf{m}_{0,j}^k C_{M_i,a} \right) + \sum_{i=1}^{Nm} \sum_{j=1}^{Nm} \left( k_{Pij}^k C_{M_i,a} \sum_{\bar{n}=\bar{d}_i}^{\infty} \bar{n}^{\bar{d}_l+\bar{d}_p} P_{\bar{n}-\bar{d}_i,j}^k - k_{Pji}^k C_{M_j,a} \mathbf{m}_{\bar{d}_l+\bar{d}_p,i}^k \right) \quad (\text{B.19})$$

O termo  $\sum_{\vec{n}=\vec{d}_i}^{\infty} \vec{n}^{\vec{d}_l+\vec{d}_p} P_{\vec{n}-\vec{d}_i,j}^k$  ainda não foi resolvido. Neste caso, faz-se uma mudança de índices,  $\vec{m} = \vec{n} - \vec{d}_i$ , chegando-se a:

$$\sum_{\vec{n}=\vec{d}_i}^{\infty} \vec{n}^{\vec{d}_l+\vec{d}_p} P_{\vec{n}-\vec{d}_i,j}^k = \sum_{\vec{m}=0}^{\infty} (\vec{m} + \vec{d}_i)^{\vec{d}_l+\vec{d}_p} P_{\vec{m},j}^k \quad (\text{B.20})$$

De acordo com as propriedades da operação vetorial mostradas no apêndice A pode-se escrever:

$$\sum_{\vec{m}=0}^{\infty} (\vec{m} + \vec{d}_i)^{\vec{d}_l+\vec{d}_p} P_{\vec{m},j}^k = \underbrace{\sum_{\vec{m}=0}^{\infty} \vec{m}^{\vec{d}_l+\vec{d}_p} P_{\vec{m},j}^k}_{\mathbf{m}_{\vec{d}_l+\vec{d}_p,j}^k} + \underbrace{\sum_{\vec{m}=0}^{\infty} \vec{m}^{\vec{d}_l} \vec{d}_i^{\vec{d}_p} P_{\vec{m},j}^k}_{\mathbf{d}(i-p)\mathbf{m}_{\vec{d}_l,j}^k} + \underbrace{\sum_{\vec{m}=0}^{\infty} \vec{m}^{\vec{d}_p} \vec{d}_i^{\vec{d}_l} P_{\vec{m},j}^k}_{\mathbf{d}(i-l)\mathbf{m}_{\vec{d}_p,j}^k} + \underbrace{\sum_{\vec{m}=0}^{\infty} \vec{d}_i^{\vec{d}_l+\vec{d}_p} P_{\vec{m},j}^k}_{\mathbf{d}(i-l)\mathbf{d}(i-p)\mathbf{m}_{0,j}^k} \quad (\text{B.21})$$

Desta forma, a expressão para a taxa de reação do momento de ordem 2 do polímero *bulk* é dado por:

$$\begin{aligned} R_{I_{\vec{d}_l+\vec{d}_p}^k} &= \sum_{i=1}^{Nm} \mathbf{d}(i-l)\mathbf{d}(i-p) \left( R_{P0i}^k + \sum_{j=1}^{Nm} k_{cM_i,j}^k C_{M_i,a} \mathbf{m}_{0,j}^k \right) + \sum_{i=1}^{Nm} \sum_{j=1}^{Nm} k_{Pij}^k C_{M_i,a} \mathbf{m}_{\vec{d}_l+\vec{d}_p,j}^k - \\ &\sum_{i=1}^{Nm} \sum_{j=1}^{Nm} k_{Pji}^k C_{M_j,a} \mathbf{m}_{\vec{d}_l+\vec{d}_p,i}^k + \sum_{i=1}^{Nm} \sum_{j=1}^{Nm} \mathbf{d}(i-p) k_{Pij}^k C_{M_i,a} \mathbf{m}_{\vec{d}_l,j}^k + \\ &\sum_{i=1}^{Nm} \sum_{j=1}^{Nm} \mathbf{d}(i-l) k_{Pij}^k C_{M_i,a} \mathbf{m}_{\vec{d}_p,j}^k + \sum_{i=1}^{Nm} \sum_{j=1}^{Nm} \mathbf{d}(i-l)\mathbf{d}(i-p) k_{Pij}^k C_{M_i,a} \mathbf{m}_{0,j}^k \end{aligned} \quad (\text{B.22})$$

Para momentos de ordem 2, nenhum índice é de interesse, portanto pode-se aplicar a definição que segue:

$$I_2 = \sum_{k=1}^{Ns} \sum_{l=1}^{Nm} \sum_{m=1}^{Nm} I_{\vec{d}_l+\vec{d}_m}^k \quad (\text{B.23})$$

e desta forma simplificar a equação B.22.

$$\begin{aligned}
R_{I_2} = R_{\sum_{k=1}^{N_s} \sum_{l=1}^{N_m} \sum_{p=1}^{N_m} \sum_{i=1}^{N_m} \mathbf{d}(i-l)\mathbf{d}(i-p)} &= \sum_{k=1}^{N_s} \sum_{l=1}^{N_m} \sum_{p=1}^{N_m} \sum_{i=1}^{N_m} \mathbf{d}(i-l)\mathbf{d}(i-p) \left( R_{P_{0i}}^k + \sum_{j=1}^{N_m} k_{cM_i,j}^k C_{M_i,a} \mathbf{m}_{0,j}^k \right) + \\
&\sum_{k=1}^{N_s} \sum_{l=1}^{N_m} \sum_{p=1}^{N_m} \sum_{i=1}^{N_m} \sum_{j=1}^{N_m} k_{Pij}^k C_{M_i,a} \mathbf{m}_{\bar{d}_l+\bar{d}_p,j}^k - \sum_{k=1}^{N_s} \sum_{l=1}^{N_m} \sum_{p=1}^{N_m} \sum_{i=1}^{N_m} \sum_{j=1}^{N_m} k_{Pji}^k C_{M_j,a} \mathbf{m}_{\bar{d}_l+\bar{d}_p,i}^k + \\
&\sum_{k=1}^{N_s} \sum_{l=1}^{N_m} \sum_{p=1}^{N_m} \sum_{i=1}^{N_m} \sum_{j=1}^{N_m} \mathbf{d}(i-p) k_{Pij}^k C_{M_i,a} \mathbf{m}_{\bar{d}_l,j}^k + \sum_{k=1}^{N_s} \sum_{l=1}^{N_m} \sum_{p=1}^{N_m} \sum_{i=1}^{N_m} \sum_{j=1}^{N_m} \mathbf{d}(i-l) k_{Pij}^k C_{M_i,a} \mathbf{m}_{\bar{d}_p,j}^k + \\
&\sum_{k=1}^{N_s} \sum_{l=1}^{N_m} \sum_{p=1}^{N_m} \sum_{i=1}^{N_m} \sum_{j=1}^{N_m} \mathbf{d}(i-l)\mathbf{d}(i-p) k_{Pij}^k C_{M_i,a} \mathbf{m}_{0,j}^k
\end{aligned} \tag{B.24}$$

Quando os somatórios são efetuados, os termos que envolvem momentos de segunda ordem do polímero vivo se cancelam termo a termo, restando:

$$\begin{aligned}
R_{I_2} = \sum_{k=1}^{N_s} \sum_{i=1}^{N_m} \sum_{p=1}^{N_m} \sum_{l=1}^{N_m} \mathbf{d}(i-l)\mathbf{d}(i-p) &\left( R_{P_{0i}}^k + \sum_{j=1}^{N_m} k_{cM_i,j}^k C_{M_i,a} \mathbf{m}_{0,j}^k \right) + \\
\sum_{k=1}^{N_s} \sum_{l=1}^{N_m} \sum_{p=1}^{N_m} \sum_{i=1}^{N_m} \sum_{j=1}^{N_m} \mathbf{d}(i-p) k_{Pij}^k C_{M_i,a} \mathbf{m}_{\bar{d}_l,j}^k &+ \sum_{k=1}^{N_s} \sum_{l=1}^{N_m} \sum_{p=1}^{N_m} \sum_{i=1}^{N_m} \sum_{j=1}^{N_m} \mathbf{d}(i-l) k_{Pij}^k C_{M_i,a} \mathbf{m}_{\bar{d}_p,j}^k + \\
\sum_{k=1}^{N_s} \sum_{l=1}^{N_m} \sum_{p=1}^{N_m} \sum_{i=1}^{N_m} \sum_{j=1}^{N_m} \mathbf{d}(i-l)\mathbf{d}(i-p) k_{Pij}^k C_{M_i,a} \mathbf{m}_{0,j}^k
\end{aligned} \tag{B.25}$$

Ainda efetuando os somatórios, os termos que envolvem momentos de ordem um do polímero vivo se cancela e os demais membros se simplificam, chegando-se finalmente a:

$$R_{I_2} = \sum_{k=1}^{N_s} \sum_{j=1}^{N_m} \left[ R_{P_{0i}}^k + \sum_{i=1}^{N_m} k_{cM_j,i}^k C_{M_j,a} \mathbf{m}_{0,i}^k \right] + \sum_{k=1}^{N_s} \sum_{i=1}^{N_m} \sum_{j=1}^{N_m} k_{Pji}^k C_{M_j,a} \left( \mathbf{m}_{0,i}^k + 2\mathbf{m}_{1,i}^k \right) \tag{B.26}$$

onde

$$\mathbf{m}_{1,i}^k = \sum_{l=1}^{N_m} \mathbf{m}_{\bar{d}_l,i}^k \tag{B.27}$$

## Apêndice C

### Cálculo do ponto de bolha da mistura reacional

O cálculo do equilíbrio líquido-vapor e dos pontos de bolha de uma mistura de hidrocarbonetos e hidrogênio é necessário para prever a formação de vapor no interior do reator. A escolha adequada do modelo termodinâmico é fundamental para prever quantitativamente as propriedades de interesse.

Em um sistema composto por hidrocarbonetos e um gás leve (incondensável), quando a temperatura do sistema está abaixo da temperatura crítica dos hidrocarbonetos, a composição deste componente leve na fase líquida pode ser representado como a solubilidade do gás no líquido (Nakahara e Hirata, 1968).

Tekie et al. (1996) estudaram a solubilidade do hidrogênio, eteno e propeno em hexano na presença de polipropileno (até 30% em massa) em temperaturas entre 30 e 90 °C. As condições dos experimentos abrangem as de operação de uma unidade de produção de polipropileno em slurry (por exemplo o processo Hercules). Seus resultados mostram que a solubilidade dos gases em hexano não é afetada pela presença do polímero e que a lei de Henry pode ser aplicada para todos os gases nas condições experimentadas.

Sagara et al. (1975) estudaram o equilíbrio em três sistemas ternários: hidrogênio-metano-propeno, hidrogênio-eteno-propano e hidrogênio-propeno-propano em temperaturas que variaram de -100 a -25°C e pressões entre 20 e 80 bar. O hidrogênio foi tratado como soluto em um solvente formado pelos outros componentes do sistema ternário. A não-idealidade observada do solvente foi pequena e a lei de Henry mostrou-se adequada para representar a solubilidade do hidrogênio na mistura de solventes.

## C.1 Modelo termodinâmico utilizado

Para o cálculo do ponto de bolha e do equilíbrio líquido-vapor (EQLV), as seguintes hipóteses foram consideradas:

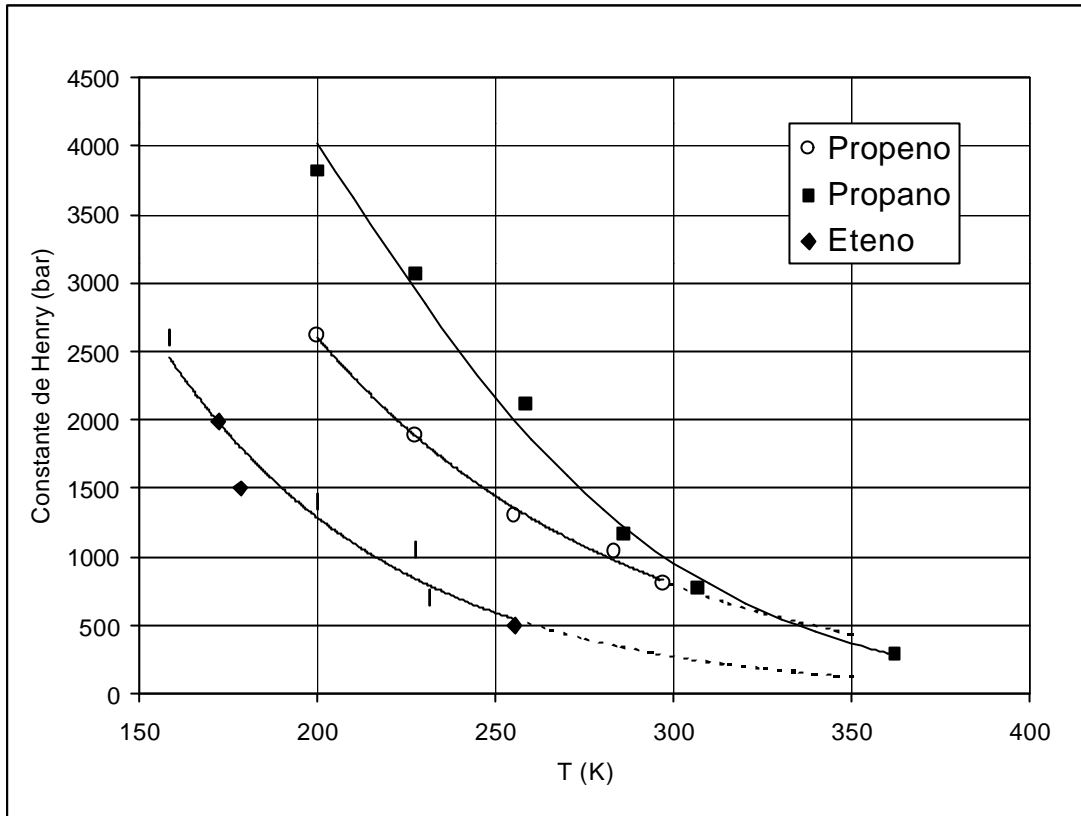
- 1 - A mistura propeno-propano-eteno forma um solvente no qual o hidrogênio é dissolvido;
- 2 - A solubilidade do hidrogênio na mistura de líquidos pode ser representada pela Lei de Henry;
- 3 - A equação de estado de Peng-Robinson é adequada para representar a fugacidade de todos os componentes na fase vapor;
- 4 - O modelo de Rackett é adequado para obter o volume molar da fase líquida.

A constante de Henry para os sistemas hidrogênio-propano, hidrogênio-propeno e hidrogênio-eteno em função da temperatura é necessária para o cálculo do EQLV. Diversos trabalhos apresentam correlações ou dados experimentais para a constante de Henry em hidrocarbonetos leves, mas não foram encontrados dados experimentais na temperatura de operação da planta.

Dados experimentais da constante de Henry para os sistemas binários formados por hidrogênio mais propano, propeno ou eteno são apresentados por Nakahara e Hirata (1968). A faixa de temperatura experimentada varia de sistema para sistema, conforme mostra a figura C.1.

Schaefer e Prauznits (1981) apresentam uma correlação para a solubilidade do hidrogênio em solventes não polares baseada na teoria da partícula escalonada (*Scaled-Particle Theory*). O erro máximo da correlação fica em 15% em relação a dados experimentais. A validade da correlação é função da temperatura reduzida, valendo para  $0,4 < T_r < 0,9$ . São apresentados resultados para 14 sistemas binários, mas nenhum envolve os componentes da mistura reacional.

Devido aos poucos dados de solubilidade existentes na literatura e a baixa precisão das correlações propostas, optou-se por utilizar uma extrapolação dos dados experimentais apresentados por Nakahara e Hirata (1968), conforme a figura C.1, utilizando a correlação dada pela equação C.2. As linhas tracejadas são as extrapolações utilizadas de forma a abranger a faixa de operação da planta.



**Figura C.1:** Constantes de Henry para os sistemas binários envolvidos para diferentes temperaturas.

Se a concentração do gás leve for pequena, a relação entre a composição das fases em equilíbrio pode ser obtida pela Lei de Henry definida por:

$$H = \lim_{x_i \rightarrow 0} \frac{f_i}{x_i} \quad (\text{C.1})$$

onde  $f_i$  é a fugacidade do componente  $i$  na mistura.

A constante de Henry é normalmente correlacionada com a temperatura através da equação

$$\ln(H) = A + \frac{B}{T} + C \ln(T) + D \cdot T \quad (\text{C.2})$$

De acordo com os dados experimentais apresentados na figura C.1, os valores estimados para os parâmetros da expressão da constante de Henry são aqueles apresentados na tabela C.1, onde a constante de Henry está em bares e a temperatura em graus Kelvin:



**Tabela C.1:** Parâmetros para a constante de Henry.

Sistema	A	B	C	D
H <sub>2</sub> /propeno	10,2163323	0,0	0,0	-0,0117639
H <sub>2</sub> /propano	-10,3194405	0,0	4,7880567	-0,0337551
H <sub>2</sub> /eteno	10,2723410	0,0	0,0	-0,0157930

O coeficiente de fugacidade de cada componente na fase vapor é dado por:

$$\phi_i^v = \frac{f_i^v}{y_i P} \quad (\text{C.3})$$

e na fase líquida é dado por:

$$\phi_i^L = \frac{f_i^L}{x_i P} \quad (\text{C.4})$$

Como no equilíbrio as fugacidades das fases líquida e vapor são iguais, pode-se escrever

$$k_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\phi_i^L}{\phi_i^v} \quad (\text{C.5})$$

Neste trabalho utilizou-se a equação de estado de Peng-Robinson (PR) para os cálculos das fugacidades de ambas as fases. A relação PVT de PR é dada pela equação C.6.

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v-b)+b(v-b)} \quad (\text{C.6})$$

onde  $a$  e  $b$  são constantes para cada componente, calculadas em função de suas propriedades críticas, ( $P_c$  e  $T_c$ ).

$$a = \frac{0,457235 R^2 T_c^2 (1+m(1-\sqrt{T_r}))^2}{P_c} \quad (\text{C.7})$$

$$b = 0,077796 \frac{RT_c}{P_c} \quad (\text{C.8})$$

onde  $Tr = \frac{T}{T_c}$  e  $m$  é uma função do fator acêntrico de Pitzer ( $w$ ).

$$m = 0,37464 + 1,54226w - 0,26992w^2 \quad (\text{C.9})$$

Quando a equação de estado de PR é aplicada a misturas, as constantes  $a$  e  $b$  são calculadas em função das constantes de cada componente da mistura através das chamadas regras de mistura. Para a equação de estado de PR, as regras são:

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j \sqrt{a_{ii} a_{jj}} (1 - k_{ij}) \quad (\text{C.10})$$

$$b = \sum_i x_i b_i \quad (\text{C.11})$$

onde  $a_{ij}$  e  $b_i$  são calculados para cada componente pelas expressões C.7 e C.8 e  $k_{ij}$  são os parâmetros de interação binária.

O coeficiente de fugacidade pode ser obtido de qualquer equação de estado pela expressão C.12.

$$\ln(\phi_i) = \frac{1}{RT} \int_0^P \left( v - \frac{RT}{P} \right) dP \quad (\text{C.12})$$

Para a equação de PR, resolvendo a integral, chega-se a seguinte expressão para o coeficiente de fugacidade:

$$\ln \phi_i = \frac{b_i}{b} (z - 1) - \ln \left( z - \frac{bP}{RT} \right) - \frac{a}{2bRT\sqrt{2}} \left( \frac{2\sum_j a_{ij}x_j}{a} - \frac{b_i}{b} \right) \ln \left( \frac{z + \left(1 + \sqrt{2}\right) \frac{bP}{RT}}{z + \left(1 - \sqrt{2}\right) \frac{bP}{RT}} \right) \quad (\text{C.13})$$

onde  $z$  é raiz da equação cúbica de PR, escrita na seguinte forma:

$$z^3 + (B - 1)z^2 + (A - 3B^2 - 2B)z + B^3 + B^2 - AB = 0 \quad (\text{C.14})$$

onde

$$A = \frac{aP}{R^2T^2} \quad (\text{C.15})$$

$$B = \frac{bP}{RT} \quad (\text{C.16})$$

$$z = \frac{Pv}{RT} \quad (\text{C.17})$$

A menor raiz da equação C.14 corresponde ao fator de compressibilidade da fase líquida, a maior da fase vapor e a intermediária a uma inflexão da função, sem significado físico. Para calcular a fugacidade dos componentes na fase vapor, utiliza-se a maior raiz e no

cálculo do coeficiente de fugacidade na fase líquida, pode-se utilizar a menor raiz. No entanto, o valor de  $z$  para a fase líquida calculado pela equação de PR em geral não é muito preciso. Uma alternativa é calcular o volume molar da mistura utilizando um modelo específico. Neste trabalho, utilizou-se o modelo de Rackett descrito adiante.

Os parâmetros do modelo de Peng-Robinson utilizados são apresentados na tabela C.2 e os parâmetros de interação binária estão na tabela C.3.

**Tabela C.2:** Constantes utilizadas pelo modelo de PR

Componentes	Tc (K)	Pc (bar)	Vc (L/gmol)	w	Zc
<b>Propeno</b>	364.9	46,00	0.1850	0.14112	0.281
<b>Propano</b>	369.83	42,48	0,2000	0,15229	0,276
<b>Eteno</b>	282.34	50,41	0.1310	0,0862	0,281
<b>Hidrogênio</b>	33.20	13.13	0.06415	-0.21599	0.305

**Tabela C.3:** Parâmetros de interação binária de Peng-Robinson

	<b>Propeno</b>	<b>Propano</b>	<b>Eteno</b>	<b>Hidrogênio</b>
<b>Propeno</b>	-	0,0074	0,0074	-0.1037
<b>Propano</b>	0,0074	-	0,0	-0,0833
<b>Eteno</b>	0,0074	0,0	-	0,0074
<b>Hidrogênio</b>	-0.1037	-0.0833	0.0074	-

Para o hidrogênio, o coeficiente de fugacidade na fase líquida foi calculado utilizando a Lei de Henry (Reid et al., 1977).

$$f_{H_2}^L = \frac{H_{H_2,m}}{P} \exp\left(\frac{v_{H_2}^\infty (P - P^v)}{RT}\right) \quad (C.18)$$

onde  $P^v$  é a pressão de vapor do solvente na temperatura do sistema. A constante de Henry do hidrogênio na mistura é obtida pela equação C.19:

$$H_{H_2,m} = \sum_j \frac{H_{H_2,j} x_j V_{Cj}^{2/3}}{\sum_j x_j V_{Cj}^{2/3}} \quad (C.19)$$

O termo exponencial da equação C.18 computa a influência da pressão sobre a constante de Henry. O valor de  $v_{H_2}^\infty$  (volume parcial molar do hidrogênio em diluição infinita) é obtido do modelo de Brelvi-O'Connell (Brelvi e O'Connell, 1972 e 1975):

$$v_{H_2}^{\infty} = R \left( \frac{T_c}{P_c} - \frac{T_{cm}}{P_{cm}} \right) \left( Z_m^{RA} \right)^{[1+(1-T_r)^{2/7}]} \left( x_m \ln(Z_m^{RA}) + \left[ 1 + (1-T_r)^{2/7} \left( 1 - \frac{Z_{H_2}^{*,RA}}{Z_m^{RA}} \right) \right] \right) \quad (C.20)$$

onde o subíndice  $m$  indica mistura de solventes e  $T_c$ ,  $P_c$  e  $Z_{H_2}^{*,RA}$  são a temperatura crítica, a pressão crítica e o coeficiente de compressibilidade de Rackett para o hidrogênio, respectivamente. As propriedades de mistura são obtidas pelas seguintes regras:

$$\frac{T_{cm}}{P_{cm}} = \sum_i x_i \frac{T_{ci}}{P_{ci}} \quad (C.21)$$

$$Z_m^{RA} = \sum_i x_i Z_i^{*,RA} \quad (C.22)$$

e  $x_m$  é obtido de:

$$x_m = \frac{4T_r V_c \left( 1 - \frac{8\sqrt{T_c V_c V_{cm}/T_{cm}}{(V_c^{1/3} + V_{cm}^{1/3})^3} \right)}{7V_{cm} (1-T_r)^{5/7}} \quad (C.23)$$

onde:

$$V_{cm} = \sum_i x_i V_{ci} \quad (C.24)$$

e

$$T_{cm} = \frac{\sum_i \sum_j x_i x_j V_{ci} V_{cj} (T_{ci} T_{cj})^{1/2} (1 - b_{ij})}{V_{cm}^2} \quad (C.25)$$

com

$$\beta_{ij} = 1 - \frac{8(V_{ci} V_{cj})^{1/2}}{(V_{ci}^{1/3} + V_{cj}^{1/3})^3} \quad (C.26)$$

Como aproximação, considerou-se que as propriedades da mistura são iguais às propriedades do propano puro para o cálculo de  $v_{H_2}^{\infty}$ .

Conforme mencionado anteriormente, o modelo de Rackett foi utilizado para o cálculo do volume molar da fase líquida. A equação do modelo de Rackett é:

$$v_m^l = \frac{RT_c (Z_m^{RA})^{[1+(1-T_r)^{2/7}]}}{P_c} \quad (\text{C.27})$$

onde  $Z_m^{RA}$  é obtido pela equação C.22.

Além das propriedades críticas, o modelo de Rackett utiliza o fator de compressibilidade de Rackett, que é uma constante para cada componente. A tabela C.4 mostra os valores utilizados neste trabalho.

**Tabela C.4:** Fator de compressibilidade de Rackett.

Componente	$Z^{*,RA}$
<b>Propeno</b>	0.2774
<b>Propano</b>	0.2761
<b>Eteno</b>	0.2808
<b>Hidrogênio</b>	0.3187

## C.2 Referências Bibliográficas

Brelvi, S. W., e O'Connell, J. P. **Corresponding States Correlations for Liquid Compressibility and Partial Molal Volumes of Gases at Infinite Dilution in Liquids.** Aiche Journal. Vol 18, No 6. 1239:1243. 1972.

Brelvi, S. W., e O'Connell, J. P. **Prediction of unsymmetric convention liquid-phase activity coefficients of hydrogen and methane.** Aiche Journal. Vol 21, No 1. 157:160. 1975.

Nakahara, T. e Hirata, M. **Prediction of Henry's Constants for Hydrogen-Hydrocarbon Systems.** Journal of Chemical Engennering of Japan. Vol. 2. No 2. 137-142. 1969.

Perry, R. H., Green, D. W. e Maloney, J. O. **Perry's Chemical Engineers' Handbook.** McGraw-Hill. Seventh Edition. USA. 1997.

Reid, R. C., Prauznitz, J. M. e Sherwood, T. K. **The Properties of Gases and Liquids.** McGraw-Hill. Third Edition. 1977.

Schaffer, S. K. e Prausnitz, J. M. **Correlation of Hydrogen Solubilities in Nonpolar Solvents Based on Scaled-Particle Theory.** AIChe Journal. Vol. 27, No 5. 844-848. 1981.

---

Smith, J. M. e Van Ness, H. C. **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química**. Ed. Guanabarra. 3º Edição. Rio de Janeiro. 1980.



## Apêndice D

### Análise de valores singulares

Para avaliar a qualidade dos dados disponíveis para estimação de parâmetros e a qualidade do modelo pode-se fazer uso da decomposição em valores singulares da matriz de sensibilidade a entradas, que nada mais é que uma linearização do modelo em torno de um ponto de operação.

Nesta análise são consideradas como saídas a produção dos reatores e a massa molar média em massa do reator 2 pois os dados de massa molar média do reator 1 não são disponíveis durante a maior parte do tempo. As entradas do modelo são as vazões de monômero, hidrogênio e catalisador. A tabela D.1 mostra a matriz de sensibilidade a entradas do modelo. O valor das entradas são os valores médios dos dados utilizados na estimação dos parâmetros e os parâmetros do modelo são aqueles estimados para a planta *bulk* 2 e mostrados no capítulo 4.

**Tabela D.1:** Matriz de sensibilidade a entradas.

	$\dot{m}_{f1}$	$C_{H_2f1}$	$\dot{m}_{cat,f}$	$\dot{m}_{f2}$	$C_{H_2f2}$
$P_1$	-1,419	0,249	1,354	0	0
$\overline{M}w_2$	1,199	-0,506	-0,720	0,079	-0,047
$P_2$	-0,299	0,005	1,036	-0,413	0,089



## D.1 Decomposição em valores singulares

A decomposição em valores singulares da matriz da tabela D.1 indicará quais direções de entrada e saída são mais importantes para o modelo. A decomposição em valores singulares é dada por (Skogestad e Postlethwaite, 1996):

$$G = U \cdot S \cdot V^{\#} \quad (\text{D.1})$$

onde  $U$  e  $V$  formam bases ortonormais nos espaços das saídas e das entradas, respectivamente. Cada vetor coluna que compõe as matrizes  $U$  e  $V$  são chamados de vetores singulares de saída e de entrada, respectivamente. O símbolo  $\#$  indica transposta conjugada.

A decomposição da matriz da tabela D.1 em valores singulares resulta nas matrizes das tabelas D.2, D.3 e D.4.

**Tabela D.2:** Matriz  $U$  da decomposição em valores singulares.

	$u_1$	$u_2$	$u_3$
$P_1$	-0,7532	0,0632	-0,6548
$\bar{M}w_2$	0,5478	-0,4909	-0,6775
$P_2$	-0,3642	-0,8689	0,3351

**Tabela D.3:** Matriz  $S$  da decomposição em valores singulares.

2,6134	0	0	0	0
0	0,7519	0	0	0
0	0	0,2747	0	0

**Tabela D.4:** Matriz  $V$  da decomposição em valores singulares.

	$v_1$	$v_2$	$v_3$	$v_4$	$v_5$
$\dot{m}_{f1}$	0,7018	-0,5563	0,0605	-0,4407	0,0000
$C_{H_2f1}$	-0,1772	0,3567	0,6500	-0,6433	-0,0709
$\dot{m}_{cat,f}$	-0,6856	-0,6133	-0,1889	-0,3435	0,0130
$\dot{m}_{f2}$	0,0741	0,4264	-0,6981	-0,5161	0,2428
$C_{H_2f2}$	-0,0224	-0,0726	0,2254	0,0870	0,9674

A diagonal principal da matriz  $S$  são seus valores singulares e representam a importância relativa de cada direção de entrada nas saídas. A direção de entrada principal é a correspondente à primeira coluna da matriz  $V$  (vetor  $v_1$ ). A segunda direção mais importante é a segunda coluna da matriz  $V$  e a direção de menor importância é a terceira coluna. As demais colunas são combinações lineares das primeiras três.

Uma análise da matriz  $V$  mostra que a variação mais importante é a de vazão de monômero ao primeiro reator e de catalisador, em sentidos opostos. A segunda direção mais importante é novamente variar a vazão de monômero ao primeiro reator e de catalisador, mas agora no mesmo sentido e, além disso, ganharam importância variações na vazão de monômero ao segundo reator (na direção oposta à variação do primeiro reator) e de hidrogênio ao primeiro reator. A terceira direção, e menos importante, contempla as variações nas vazões de hidrogênio ao primeiro reator e de monômero ao segundo, em sentidos opostos.

Comparando a matriz  $V$  com as direções reais de variação das entradas da planta pode-se verificar se estas variações contemplam as direções principais de variação. A tabela D.5 mostra as direções dos dados de entrada reais. Foram tomados quatro estados estacionários da planta entre os dados utilizados na estimação de parâmetros da planta *bulk 2*, onde foi feita a média aritmética das entradas e então normalizadas.

**Tabela D.5:** Direções das entradas reais da planta.

$\dot{m}_{f1}$	0,1996	-0,3763	0,0231	0,0408
$C_{H_2f1}$	-0,5023	-0,4420	0,6727	0,6388
$\dot{m}_{cat,f}$	0,6400	-0,5569	-0,0131	-0,0007
$\dot{m}_{f2}$	0,2489	-0,4134	0,0061	-0,0319
$C_{H_2f2}$	-0,4861	-0,4266	0,7394	-0,7676

Comparando as direções reais dos dados com as melhores direções de perturbação das entradas obtidas da análise de valores singulares, observa-se que os dados reais não contemplam variações significativas e em sentidos opostos da vazão de monômero ao primeiro reator e de catalisador, o que justifica em parte as dificuldades enfrentadas durante a estimação dos parâmetros do modelo. Apenas as terceira e quarta direções apresentam sinais opostos, mas os valores absolutos são muito baixos. A segunda direção mais importante, ou seja, a variação da vazão de monômero e catalisador na mesma direção é contemplada nas primeiras duas colunas, mas apenas na coluna 1 o sinal da variação da concentração de hidrogênio ao reator 1 é oposto. A terceira direção é parcialmente contemplada na coluna 1 onde ocorre variação na concentração de hidrogênio ao primeiro reator e de vazão de monômero ao segundo reator, mas os sinais são opostos.

## D.2 Comparação do modelo linear com o modelo não-linear e planta.

Da mesma forma que para as entradas reais, foram calculadas as saídas reais normalizadas a partir dos dados de planta e são mostradas na tabela D.6.

**Tabela D.6:** Direções das saídas reais da planta.

$P_1$	0,4816	-0,6294	0,0138	0,1504
$\overline{M}w_2$	0,5913	0,3363	-0,9997	-0,9569
$P_2$	0,6469	-0,7006	0,0190	-0,2485

Da matriz  $G$  e das entradas reais da planta pode-se obter as saídas do modelo linearizado através da relação

$$\Delta y = G \cdot \Delta u \quad (\text{D.2})$$

A matriz  $\Delta y$  obtida pela equação D.2 é mostrada na tabela D.7.

**Tabela D.7:** Direções das saídas do modelo linearizado.

$P_1$	0,7019	-0,6691	0,3249	0,3710
$\overline{M}w_2$	0,1154	0,3266	-0,9392	-0,8903
$P_2$	0,7028	-0,6676	0,1114	-0,2640

As saídas previstas pelo modelo podem ser obtidas simulando o modelo utilizando as entradas da tabela D.5. A tabela D.8 mostra estas direções.

**Tabela D.8:** Direções de saídas previstas pelo modelo não linear.

$P_1$	0,3555	-0,6441	0,0450	0,0550
$\overline{M}w_2$	0,7701	0,4696	-0,9862	-0,9521
$P_2$	0,5296	-0,6038	-0,1591	-0,3009

Observa-se que o modelo não linear tem boa concordância com os dados de planta. Já os desvios consideráveis do modelo linear em relação aos dados reais demonstram as não linearidades existentes no sistema.

### **D.3 Referências Bibliográficas**

Skogestad, S., Postlethwaite, I. **Multivariable Feedback Control - Analysis and Design.** John Wiley & Sons. 1996.



# Apêndice E

## Nomenclatura

Variável	Descrição	Unidade
$A_t$	Área de troca térmica	$m^2$
$B_n^k$	Concentração de polímero <i>bulk</i>	$kgmol/m^3$
$C_d$	Concentração de sítios decaídos	$kgmol/m^3$
$C_j$	Concentração <i>bulk</i> do componente <i>j</i>	$kgmol/m^3$
$C_{j,a}$	Concentração do componente <i>j</i> na fase amorfa do polímero	$kgmol/m^3$
$C_{j,f}$	Concentração do componente <i>j</i> na alimentação	$kgmol/m^3$
$C_{j,l}$	Concentração do componente <i>j</i> na fase líquida	$kgmol/m^3$
$C_k^*$	Concentração de espécies ativas do tipo <i>k</i>	$kgmol/kg$
$C_{l,o}$	Concentração mássica de líquido na corrente de saída do reator	$kg/m^3$
$C_{l,R}$	Concentração mássica de líquido no reator	$kg/m^3$
$C_p$	Capacidade calorífica da mistura reacional	$J/kgK$
$C_p$	Concentração de sítios potenciais	$kgmol/m^3$
$C_{p,jf}$	Capacidade calorífica do componente <i>j</i> na alimentação	$J/kgK$
$C_{p,m}$	Capacidade calorífica da mistura	$J/kgK$
$C_{P,o}$	Concentração mássica de polímero na corrente de saída do reator	$kg/m^3$

$C_{P,R}$	Concentração mássica de polímero no reator	$\text{kg}/\text{m}^3$
$C_{pw}$	Capacidade calorífica do fluido de refrigeração	$\text{J}/\text{kgK}$
$D$	Diâmetro do reator	$m$
$D_n^k$	Concentração de cadeias inertes geradas por sítios do tipo $k$	$\text{kgmol}/\text{m}^3$
$\overline{DP}_n$	Grau médio de polimerização numeral do polímero <i>bulk</i>	-
$\overline{DP}_w$	Grau médio de polimerização em massa do polímero <i>bulk</i>	-
$E_{cat}$	Moles de sítios por unidade de massa de catalisador	$\text{kgmol}/\text{kg}$
$f$	Fator de atrito	-
$f_c$	Cristalinidade do polímero	-
$f_{ca}^k$	Fração de sítios ativos do tipo $k$	-
$f_{cd}$	Fração de sítios decaídos	-
$f_i$	Fugacidade do componente $i$	$bar$
$Fd$	Fator de descarga	-
<i>folga</i>	Diferença entre a temperatura de bolha e a temperatura de operação	$^{\circ}\text{C}$
$F_{Pi}^k$	Fração de monômero $i$ incorporado no polímero formado a partir do sítio tipo $k$	-
$G$	Matriz de sensibilidade a entradas	-
$H$	Constante de Henry	$bar$
$IF$	Índice de fluidez	$\text{g}/10'$
$K$	Constante de equilíbrio de sítios	$\text{kgmol}^{-a}$
$k_{r,i}^k$	Constante cinética da taxa de reação $r$ para um grupo terminal $i$ e para o sítio tipo $k$ .	Variável
$LF_{Pi}^k$	Fração de monômero $i$ incorporado nas cadeias em crescimento a partir do sítio tipo $k$	-
$\overline{LDP}_n$	Grau médio de polimerização numeral do polímero vivo	-
$\overline{LDP}_w$	Grau médio de polimerização em massa do polímero vivo	-
$\overline{LM}_n$	Massa molar média em número do polímero vivo	$\text{kg}/\text{kgmol}$
$L$	Altura do reator	$m$
$\overline{M}_j$	Massa molar do componente $j$	$\text{kg}/\text{kgmol}$
$\dot{m}_{l,o}$	Vazão mássica de líquido na saída do reator	$\text{kg}/h$
$m_{l,R}$	Massa de líquido no reator	$kg$
$\overline{M}_n$	Massa molar média numeral do polímero <i>bulk</i>	$\text{kg}/\text{kgmol}$
$\overline{M}_w$	Massa molar média ponderal do polímero <i>bulk</i>	$\text{kg}/\text{kgmol}$
$n_j$	Número de moles do componente $j$ no reator	$\text{kgmol}$
$NC$	Número de componentes da fase líquida	-

$n_{j,a}$	Número de moles do componente $j$ na fase amorfa do polímero	$kgmol$
$n_{j,l}$	Número de moles do componente $j$ na fase líquida	$kgmol$
$Nm$	Número de monômeros	-
$NPSH$	Saldo positivo de carga na sucção	m
$Ns$	Número de sítios	-
$O_r^k$	Ordem da reação $r$ para o sítio $k$	Variável
$P$	Produção; pressão	$kg/h$ ; $bar$
$P_a$	Pressão na parte alta do reator	$bar$
$P_c$	Pressão crítica	$bar$
$P_{\bar{n},i}^k$	Concentração de cadeias poliméricas em crescimento num sítio $k$ com $\bar{n}$ monômeros tendo com grupo terminal um monômero $i$ .	$kgmol/m^3$
$P_0^k$	Concentração de sítios vagos do tipo $k$	$kgmol/m^3$
$Pr_i^k$	Probabilidade instantânea de uma cadeia em crescimento terminada em monômero $i$ adicionar outra molécula de monômero $i$	-
$P_s$	Pressão na sucção da bomba	$bar$
$P^v$	Pressão de vapor	$bar$
$Q_c$	Vazão volumétrica de fluido de refrigeração	$m^3/h$
$Q_f$	Vazão volumétrica de alimentação	$m^3/h$
$Q_o$	Vazão volumétrica de saída do reator	$m^3/h$
$Q_R$	Vazão volumétrica de recirculação	$m^3/h$
$Re$	Número de Reynolds	-
$R_{ec}$	Taxa de recirculação interna nos reatores loop	-
$R_j$	Taxa de reação do componente $j$	$kgmol/hm^3$
$R_r^k$	Taxa de reação $r$ do sítio tipo $k$	$kgmol/hm^3$
$S$	Razão entre a produção do reator 1 e a produção total ( <i>Split</i> )	-
$\overline{SL}_i^k$	Comprimento médio das seqüências de monômero $i$ no sítio tipo $k$	-
$t$	Tempo	s
$T$	Temperatura do reator	$K$
$T_b$	Temperatura do ponto de bolha	$K$
$T_c$	Temperatura da água de refrigeração; temperatura crítica	$K$
$T_{cf}$	Temperatura do fluido de refrigeração na alimentação	$K$
$T_f$	Temperatura da alimentação	$K$
$T_r$	Temperatura reduzida	-
$u$	Entradas do modelo	-
$U$	Coefficiente global de troca térmica	$J/m^2K$



$v$	Velocidade do fluido	$m/s$
$V$	Volume total da mistura reacional	$m^3$
$V_{a,m}$	Volume da fase amorfa molhada	$m^3$
$V_c$	Volume da fase cristalina do polímero; volume da camisa do reator; Volume crítico	$m^3$
$V_l$	Volume da fase líquida	$m^3$
$V_{l,a}$	Volume de líquido na fase amorfa do polímero	$m^3$
$V_{P,m}$	Volume do polímero molhado (na presença de líquido absorvido)	$m^3$
$V_{P,s}$	Volume de polímero seco	$m^3$
$V_R$	Volume do reator	$m^3$
$w_{l,o}$	Fração mássica de líquido na corrente de saída do reator	-
$w_{l,R}$	Fração mássica de líquido no reator	-
$w_{P,o}$	Fração mássica de polímero na corrente de saída do reator	-
$w_{P,R}$	Fração mássica de polímero no reator	-
$w_{j,f}$	Fração mássica do componente $j$ na alimentação	-
$w_{Ti}$	Fração mássica de titânio no catalisador	-
$W_y$	Matriz de sensibilidade paramétrica	-
$x_i$	Fração molar do componente $i$	-
$x_i^k$	Fração molar de polímero terminado em monômero $i$ produzido por sítios tipo $k$	-
$x_{ip,i}^k$	Fração molar de polímero vivo terminado em monômero $i$ produzido por sítios tipo $k$	-
$x_p^k$	Fração molar de polímero produzido pelo sítio tipo $k$	-
$x_{Ti}^*$	Fração molar de titânio ativo no catalisador	-
$X$	Concentração de veneno	$kgmol/m^3$
$y$	Saídas do modelo	-
$Y$	Rendimento catalítico	-
$z$	Fator de compressibilidade	-
$Z_c$	Fator de compressibilidade crítico	-
$Z_p$	Polidispersão	-

### Letras Gregas

$\chi$	Fator de inchamento ( <i>swelling factor</i> )	-
$\Delta H_j$	Calor de reação do componente $j$	$J/kgmol$
$f_j$	Fração volumétrica do componente $j$ /Fugacidade do coponente $j$	-
$f_p$	Fração volumétrica de polímero	-
$\gamma_j$	Constante de equilíbrio entre a fase amorfa e a fase líquida	-

$I_{\vec{f}}^k$	Concentração de momentos do polímero <i>bulk</i> de ordem $\vec{f}$ gerados por sítios tipo <i>k</i>	$\text{kgmol}/\text{m}^3$
$m_{\vec{f},i}^k$	Concentração de momentos do polímero vivo com cadeia terminada em monômero <i>i</i> e gerados por sítios tipo <i>k</i>	$\text{kgmol}/\text{m}^3$
$m$	Viscosidade da mistura reacional	$\text{Pa} \cdot \text{s}$
$\eta$	Viscosidade da fase líquida	$\text{Pa} \cdot \text{s}$
$h$	Razão entre a concentração dos componentes da fase líquida na saída do reator e no reator	-
$r_f$	Massa específica da alimentação	$\text{kg}/\text{m}^3$
$r_l$	Massa específica da fase líquida	$\text{kg}/\text{m}^3$
$r_m$	Massa específica da mistura	$\text{kg}/\text{m}^3$
$r_o$	Massa específica da mistura na corrente de saída do reator	$\text{kg}/\text{m}^3$
$r_p$	Massa específica do polímero	$\text{kg}/\text{m}^3$
$r_R$	Massa específica da mistura reacional	$\text{kg}/\text{m}^3$
$r_w$	Massa específica do fluido de refrigeração	$\text{kg}/\text{m}^3$
$z$	Razão entre a concentração dos componentes da fase sólida na saída do reator e no reator	-

### Sobrescritos

<i>k</i>	Tipo de sítio catalítico
$\bar{n}$	Número de unidades monoméricas presentes nas cadeias
<i>v</i>	Vapor

### Subscritos

<i>a</i>	Ativação de sítios
<i>A</i>	Cocatalizador (alquil-alumínio)
<i>B</i>	Subproduto
<i>c</i>	Transferência de cadeia
<i>d</i>	Desativação de sítios
<i>e</i>	Eliminação de impurezas e desativação de donos
<i>E</i>	Doador de elétrons (donor)
<i>f</i>	Alimentação
<i>H</i>	Hidrogênio
<i>i</i>	Denota grupo terminal ou indica o componente envolvido
<i>j</i>	Denota grupo terminal ou indica o componente envolvido
<i>L</i>	Fase líquida
<i>m</i>	Mistura
<i>M</i>	Monômero
<i>o</i>	Saída do reator
<i>O</i>	Sítio ativo vago
<i>P</i>	Propagação de cadeia

---

<i>r</i>	Reativação de sítios
<i>R</i>	Reator
<i>Sp</i>	Espontânea
<i>t</i>	Transformação de sítios
<i>v</i>	Fase vapor
<i>X</i>	Impurezas

---