

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

**Modelagem e Simulação de Reatores  
Autoclave para Produção de PEBD**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Juliana Lopes Silva

**Porto Alegre**

**2012**

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

## **Modelagem e Simulação de Reatores Autoclave para Produção de PEBD**

Juliana Lopes Silva

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

Área de concentração: Modelagem e Simulação  
de Processos

**Orientadores:**

**Prof. Dr. Nilo Sérgio Medeiros Cardozo**

**Prof. Dr. Rafael de Pelegrini Soares**

**Colaborador:**

**Eng. Gustavo Alberto Neumann, MSc.**

**Porto Alegre**

**2012**

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

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação *Modelagem e Simulação de Reatores Autoclave para Produção de PEBD*, elaborada por Juliana Lopes Silva, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia.

Comissão Examinadora:

---

Prof. Dr. Nilson Romeu Marcilio

---

Prof. Dr. Marcelo Farenzena

---

Eng. Dr. Luís Gustavo Soares Longhi

## **Dedicatória**

Aos meus pais, Luiz da Silva Junior e Maria Cândida Lopes da Silva, que com amor e dedicação me guiaram pelo caminho que me fez chegar até aqui.

## Agradecimentos

A Deus, pela vida, pela saúde e pela força que me permitiu vencer os obstáculos ao longo da trajetória.

Aos meus pais, Luiz e Cândida, que sempre estiveram presentes, apesar da distância entre Porto Alegre e São Paulo, me apoiando e motivando quando preciso.

Ao meu irmão Fernando, que, mesmo sem ter idéia de como se faz para modelar e simular um reator autoclave, sempre se orgulhou de mim.

Aos meus avós, Agripino e Loanda, e madrinha, Maria José, que sempre incentivaram meus estudos e fazem parte desta história.

Ao Marcelo, à Luciana e ao Áureo, colegas da Braskem e grandes professores de engenharia, pelo apoio técnico e incentivo.

Aos meus orientadores, Nilo e Rafael, que me ajudaram a construir este trabalho, com conhecimento técnico e dedicação.

Ao meu “co-co-orientador” Gustavo, que muito contribuiu com seu conhecimento em modelagem e simulação de reatores tubulares.

Aos meus amigos, que continuaram sendo meus amigos mesmo depois de tanto ouvirem: “Não posso, preciso dissertar...”.

A todos que contribuíram, direta ou indiretamente, para a realização deste trabalho, o meu “muito obrigada”!

“Tudo aquilo que o homem ignora,  
não existe pra ele. Por isso o universo  
de cada um, se resume no tamanho de  
seu saber.”

Albert Einstein

## Resumo

O polietileno de baixa densidade (PEBD) é uma resina termoplástica fabricada através de processos a altas pressões, com reatores do tipo autoclave ou tubular. O cenário atual é de crescente demanda por PEBD produzido a custos competitivos, através de plantas de alto desempenho e capacidade, de modo que o desenvolvimento de processo e produto torna-se um fator chave para as empresas produtoras, sendo os simuladores de processo ferramentas de grande importância para esta finalidade. O objetivo desta dissertação é a implementação de um modelo matemático que represente reatores autoclave de produção de PEBD e a avaliação de sua capacidade preditiva através da comparação dos seus resultados numéricos com dados de literatura e dados de uma planta industrial. O modelo desenvolvido deverá ser capaz de descrever o comportamento do reator, através de seu perfil de temperatura, vazões de iniciador e conversão, e de algumas das principais propriedades do polímero produzido, através de suas massas molares médias. A modelagem dos reatores é composta de compartimentos genéricos de tanque agitado, implementada no simulador dinâmico de processos EMSO, utilizando cinética de literatura. Os balanços de massa e energia foram resolvidos simultaneamente para a obtenção de condições de operação factíveis, sendo necessário o uso de controladores para manter o ponto de operação no estado estacionário desejado. As propriedades são obtidas através da utilização do método dos momentos. É considerada no modelo a possibilidade de formação de duas fases. Parâmetros do modelo cinético e de mistura são ajustados para os dados de planta através de uma rotina de estimação, considerando duas resinas com características de processo e produto distintas. As predições do modelo para perfil de temperatura, vazões de iniciador, conversão e massas molares médias mostraram boa concordância com os dados de literatura e com os dados de planta industrial, para as duas resinas consideradas.

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

## Abstract

The low density polyethylene (LDPE) is a thermoplastic resin manufactured by high pressure processes, with autoclave or tubular type reactors. The present scenario is of growing demand for LDPE produced at competitive costs, through high performance and capacity plants, so that the process and product development becomes a key factor for the producers, and process simulators are high importance tools for this purpose. The objective of this dissertation is the implementation of a mathematical model which represents autoclave reactors for LDPE production and the evaluation of its predictive capacity through the comparison between their numerical results with literature data and with an industrial plant data. The model developed should be able to describe the reactor behavior, through its temperature profile, initiator flows and conversion, and the behavior of some of the main properties of the produced polymer, through their average molecular weights. The reactors modeling is composed of stirred tank generic compartments, implemented in the process dynamic simulator EMSO, using literature kinetics. The mass and energy balances were solved simultaneously in order to obtain feasible operating conditions, which requires the use of controllers to maintain the operating point at the desired steady state. The properties are obtained through the use of the method of moments. It is considered in the model the possibility of formation of two phases. Kinetics and mixture model parameters are fitted to the plant data through an estimation routine, considering two grades with distinct process and product characteristics. The model predictions for temperature profile, initiator flows, conversion and average molecular weights presented good agreement with the literature data and with the industrial plant data, for the two considered grades.

**Keywords:** autoclave reactor, LDPE, modeling, simulation, EMSO.

# Sumário

<b>Lista de figuras .....</b>	<b>xi</b>
<b>Lista de tabelas .....</b>	<b>xii</b>
<b>Nomenclatura .....</b>	<b>xiii</b>
<b>Capítulo 1. Introdução .....</b>	<b>1</b>
1.1 Cenário.....	1
1.2 Objetivos.....	5
1.3 Contribuição Científica .....	5
1.4 Estrutura da Dissertação .....	6
<b>Capítulo 2. Conceitos Fundamentais e Revisão Bibliográfica.....</b>	<b>7</b>
2.1 Histórico .....	7
2.2 O Polietileno (PE) .....	8
2.2.1 Propriedades do Polietileno.....	9
2.2.2 O Polietileno de Baixa Densidade (PEBD).....	11
2.3 Os Processos de Produção de PE .....	12
2.3.1 O Processo de Produção de PEBD .....	13
2.4 A Cinética de Polimerização Via Radicais Livres .....	15
2.4.1 Iniciação.....	16
2.4.2 Propagação .....	17
2.4.3 Terminação.....	17
2.4.4 Transferência de Cadeia.....	17
2.4.5 Backbiting .....	18
2.4.6 Cisão Beta .....	19
2.5 Cinética de Duas Fases.....	19
2.6 Modelagem de Reatores Autoclave.....	21
<b>Capítulo 3. Metodologia.....</b>	<b>24</b>
3.1 O Modelo de Mistura .....	24
3.2 O Modelo Cinético .....	25
3.2.1 Hipótese do Estado Quase Estacionário (QSSH – Quase Steady State Hypothesis) .....	26
3.2.2 Cinética de Duas Fases .....	27
3.3 Método dos Momentos .....	28
3.3.1 Modelagem dos Momentos .....	30
3.3.2 Técnica de Fechamento dos Momentos.....	32
3.4 Modelagem das Massas Molares e do Índice de Fluidez do Polímero .....	33
3.5 Balanços de Massa e Energia.....	34
3.6 Controle de Temperatura .....	35
3.7 O Simulador EMSO .....	37
3.8 Estimação de Parâmetros.....	37

<b>Capítulo 4. Resultados e Discussão .....</b>	<b>39</b>
4.1 Reator de Uma Seção .....	40
4.2 Reator de Duas Seções .....	44
4.3 Reatores Industriais .....	47
4.3.1 Configuração dos Reatores Industriais .....	48
4.3.2 Variáveis de Entrada e Saída do Modelo .....	49
4.3.3 Parâmetros do Modelo – Arbitrados e Estimados .....	52
4.3.4 Erros Relativos .....	54
4.3.5 Condições de Operação e Grades de Estudo.....	55
4.3.6 Simulação da Resina A .....	56
4.3.7 Simulação da Resina B .....	63
<b>Capítulo 5. Conclusões e Sugestões .....</b>	<b>69</b>
5.1 Conclusões .....	69
5.2 Sugestões para Trabalhos Futuros.....	71
<b>Referências Bibliográficas .....</b>	<b>72</b>

## Lista de figuras

<b>Figura 1.1:</b>	Demanda dos principais termoplásticos em 2009. ....	1
<b>Figura 1.2:</b>	Demanda de PEBD por segmento de mercado em 2009. ....	2
<b>Figura 1.3:</b>	Histórico de preços de PEBD e PEBDL nos Estados Unidos.....	3
<b>Figura 1.4:</b>	Consumo de polietileno <i>per capita</i> 2010. ....	4
<b>Figura 1.5:</b>	Evolução da demanda mundial de PEBD – real e previsão. ....	4
<b>Figura 2.1:</b>	Estrutura molecular esquemática do PEBD, PEBDL e PEAD, respectivamente.....	8
<b>Figura 2.2:</b>	Representação esquemática de uma distribuição de massa molar de polímero.....	9
<b>Figura 2.3:</b>	Esquema de um reator autoclave. ....	13
<b>Figura 2.4:</b>	Esquema de um reator tubular. ....	14
<b>Figura 2.5:</b>	Principais etapas dos processos de produção de PEBD.....	15
<b>Figura 2.6:</b>	Diagrama de fases eteno – polietileno esquemático. ....	19
<b>Figura 2.7:</b>	Representação esquemática do modelo de mistura proposto por Georgakis e Marini (1982) para um reator autoclave.....	22
<b>Figura 3.1:</b>	Representação esquemática de um reator inteiro e ampliação de uma “seção” no modelo de mistura proposto, aproximando o segmento PFR para uma série de CSTR’s.....	25
<b>Figura 3.2:</b>	Representação esquemática de um reator com três seções e dois controladores de temperatura. ....	36
<b>Figura 4.1:</b>	Efeito do número de segmentos nas temperaturas de reação em uma única seção, com $\theta_j = 0,9$ .....	41
<b>Figura 4.2:</b>	Efeito do número de segmentos no consumo de iniciador em uma única seção, com $\theta_j = 0,7$ , $\theta_j = 0,9$ e $\theta_j = 1,0$ .....	42
<b>Figura 4.3:</b>	Efeito do número de segmentos na massa molar média em número do polímero produzido em uma única seção, com $\theta_j = 0,7$ , $\theta_j = 0,9$ e $\theta_j = 1,0$ . ....	43
<b>Figura 4.4:</b>	Efeito do número de segmentos na polidispersão das massas molares médias do polímero produzido em uma única seção, com $\theta_j = 0,7$ , $\theta_j = 0,9$ e $\theta_j$ $= 1,0$ . ....	43
<b>Figura 4.5:</b>	Efeito dos parâmetros $\theta_j$ e $q_j$ nas temperaturas de reação da 1ª seção, mantendo-se $N_{PFR} = 6$ e $285^\circ\text{C}$ na 2ª seção, com $\theta_j = 0,7$ e $\theta_j = 0,9$ e $q_j = 0$ , $q_j$ $= 1$ e $q_j = 3$ . ....	45
<b>Figura 4.6:</b>	Efeito dos parâmetros $\theta_j$ , $N_{PFR}$ e $q_j$ no consumo de iniciador para um reator de duas seções, com $\theta_j = 0,7$ e $\theta_j = 0,9$ e $N_{PFR} = 1$ e $N_{PFR} = 6$ .....	46
<b>Figura 4.7:</b>	Efeito dos parâmetros $\theta_j$ , $N_{PFR}$ e $q_j$ na massa molar média em número do polímero produzido para um reator de duas seções, com $\theta_j = 0,7$ e $\theta_j = 0,9$ e $N_{PFR} = 1$ e $N_{PFR} = 6$ .....	46
<b>Figura 4.8:</b>	Efeito da razão de reciclo na concentração de iniciador em cada segmento para um reator de duas seções, com $\theta_j = 0,7$ e $N_{PFR} = 1$ .....	47
<b>Figura 4.9:</b>	Representação esquemática do modelo dos reatores industriais em estudo. ....	48
<b>Figura 4.10:</b>	Representação esquemática das distribuições de massas molares típicas das resinas A e B. ....	56

## Lista de tabelas

<b>Tabela 4.1:</b> Condições de operação das simulações – 1 seção.....	40
<b>Tabela 4.2:</b> Parâmetros cinéticos utilizados nas simulações.....	41
<b>Tabela 4.3:</b> Resultados de conversão e vazão de iniciador para $\theta_j = 0,9$ .....	44
<b>Tabela 4.4:</b> Condições de operação das simulações – 2 seções.....	44
<b>Tabela 4.5:</b> Variáveis de entrada do modelo.....	49
<b>Tabela 4.6:</b> Variáveis de saída do modelo.....	52
<b>Tabela 4.7:</b> Parâmetros arbitrados do modelo.....	53
<b>Tabela 4.8:</b> Parâmetros estimados do modelo.....	53
<b>Tabela 4.9:</b> Perfil de temperatura do primeiro reator – ponto de operação 1.....	56
<b>Tabela 4.10:</b> Perfil de temperatura do primeiro reator – ponto de operação 2.....	57
<b>Tabela 4.11:</b> Perfil de temperatura do primeiro reator – ponto de operação 3.....	57
<b>Tabela 4.12:</b> Perfil de temperatura do segundo reator – ponto de operação 1.....	58
<b>Tabela 4.13:</b> Perfil de temperatura do segundo reator – ponto de operação 2.....	58
<b>Tabela 4.14:</b> Perfil de temperatura do segundo reator – ponto de operação 3.....	58
<b>Tabela 4.15:</b> Vazões de iniciador – ponto de operação 1.....	60
<b>Tabela 4.16:</b> Vazões de iniciador – ponto de operação 2.....	60
<b>Tabela 4.17:</b> Vazões de iniciador – ponto de operação 3.....	60
<b>Tabela 4.18:</b> Conversão total – ponto de operação 1.....	60
<b>Tabela 4.19:</b> Conversão total – ponto de operação 2.....	61
<b>Tabela 4.20:</b> Conversão total – ponto de operação 3.....	61
<b>Tabela 4.21:</b> Propriedades do polímero final – ponto de operação 1.....	61
<b>Tabela 4.22:</b> Propriedades do polímero final – ponto de operação 2.....	61
<b>Tabela 4.23:</b> Propriedades do polímero final – ponto de operação 3.....	62
<b>Tabela 4.24:</b> Perfil de temperatura do primeiro reator – ponto de operação 1.....	63
<b>Tabela 4.25:</b> Perfil de temperatura do primeiro reator – ponto de operação 2.....	63
<b>Tabela 4.26:</b> Perfil de temperatura do primeiro reator – ponto de operação 3.....	64
<b>Tabela 4.27:</b> Perfil de temperatura do segundo reator – ponto de operação 1.....	64
<b>Tabela 4.28:</b> Perfil de temperatura do segundo reator – ponto de operação 2.....	64
<b>Tabela 4.29:</b> Perfil de temperatura do segundo reator – ponto de operação 3.....	65
<b>Tabela 4.30:</b> Vazões de iniciador – ponto de operação 1.....	65
<b>Tabela 4.31:</b> Vazões de iniciador – ponto de operação 2.....	66
<b>Tabela 4.32:</b> Vazões de iniciador – ponto de operação 3.....	66
<b>Tabela 4.33:</b> Conversão total – ponto de operação 1.....	66
<b>Tabela 4.34:</b> Conversão total – ponto de operação 2.....	66
<b>Tabela 4.35:</b> Conversão total – ponto de operação 3.....	67
<b>Tabela 4.36:</b> Propriedades do polímero final – ponto de operação 1.....	67
<b>Tabela 4.37:</b> Propriedades do polímero final – ponto de operação 2.....	67
<b>Tabela 4.38:</b> Propriedades do polímero final – ponto de operação 3.....	68

# Nomenclatura

## Letras latinas

Nome	Descrição	Unidade
<b>A, B, C, D</b>	parâmetros	-
<b>c<sub>p</sub></b>	capacidade calorífica a pressão constante	kJ/(kg.K)
<b>conv</b>	conversão	%
<b>CTA</b>	agente de transferência de cadeia/ modificador	-
<b>[CTA]</b>	concentração molar de modificador	kmol/m <sup>3</sup>
<b>E<sub>a</sub></b>	energia de ativação	kJ/kmol
<b>Erro, Erro<sub>convencional</sub></b>	erros relativos	%
<b>f</b>	fator de eficiência do iniciador	-
<b>F</b>	vazão volumétrica	m <sup>3</sup> /h
<b>ΔH<sub>r</sub></b>	calor de reação	kJ/kg
<b>I</b>	iniciador	-
<b>[I]</b>	concentração molar de iniciador	kmol/m <sup>3</sup>
<b>IF</b>	índice de fluidez	g/(10min)
<b>k</b>	constante da taxa de reação	L/(mol.s) ou s <sup>-1</sup>
<b>k<sub>0</sub></b>	fator pré-exponencial	L/(mol.s) ou s <sup>-1</sup>
<b>k<sub>bb</sub></b>	constante da taxa de reação de <i>backbiting</i>	L/(mol.s)
<b>k<sub>beta</sub></b>	constante da taxa de reação de cisão beta	s <sup>-1</sup>
<b>k<sub>cta</sub></b>	constante da taxa de reação de transferência para modificador	L/(mol.s)
<b>k<sub>d</sub></b>	constante da taxa de reação de decomposição do iniciador	s <sup>-1</sup>
<b>k<sub>i</sub></b>	constante da taxa de reação de iniciação	L/(mol.s)
<b>k<sub>p</sub></b>	constante da taxa de reação de propagação	L/(mol.s)
<b>K<sub>p</sub></b>	ganho proporcional	m <sup>3</sup> /(h.K)
<b>k<sub>tc</sub></b>	constante da taxa de reação de terminação por combinação	L/(mol.s)
<b>k<sub>td</sub></b>	constante da taxa de reação de terminação por desproporcionamento	L/(mol.s)

<b><math>k_{tm}</math></b>	constante da taxa de reação de transferência para monômero	L/(mol.s)
<b><math>k_{tp}</math></b>	constante da taxa de reação de transferência para polímero	L/(mol.s)
<b>M</b>	monômero	-
<b>[M]</b>	concentração molar de monômero	kmol/m <sup>3</sup>
<b><math>\overline{M}_n</math></b>	massa molar média numérica	kg/kmol
<b>m</b>	massa	kg
<b><math>\dot{m}</math></b>	vazão mássica	kg/h
<b><math>\overline{M}_w</math></b>	massa molar média ponderal	kg/kmol
<b>MW</b>	massa molar	kg/kmol
<b><math>\overline{M}_z</math></b>	massa molar média z	kg/kmol
<b>n</b>	número de moléculas	-
<b>N<sub>PFR</sub></b>	número de pequenos segmentos CSTR que compõem o PFR	-
<b>p</b>	pressão	kgf/cm <sup>2</sup>
<b>P</b>	polímero	-
<b>[P]</b>	concentração molar de polímero	kmol/m <sup>3</sup>
<b>PD</b>	polidispersão	-
<b>prod</b>	produtividade	kg/h
<b>PX<sub>1</sub></b>	peróxido tipo 1	-
<b>PX<sub>2</sub></b>	peróxido tipo 2	-
<b>[PX<sub>1</sub>]</b>	concentração molar do peróxido tipo 1	kmol/m <sup>3</sup>
<b>[PX<sub>2</sub>]</b>	concentração molar do peróxido tipo 2	kmol/m <sup>3</sup>
<b>q</b>	razão de reciclo	-
<b>q<sub>r</sub></b>	razão de reciclo no modelo de Georgakis e Marini (1982)	-
<b>[Q]</b>	momento do polímero morto	kmol/m <sup>3</sup>
<b>[Q<sub>0</sub>]</b>	momento de ordem zero do polímero morto	kmol/m <sup>3</sup>
<b>[Q<sub>1</sub>]</b>	momento de ordem um do polímero morto	kmol/m <sup>3</sup>
<b>[Q<sub>2</sub>]</b>	momento de ordem dois do polímero morto	kmol/m <sup>3</sup>
<b>[Q<sub>3</sub>]</b>	momento de ordem três do polímero morto	kmol/m <sup>3</sup>
<b>r<sub>cta</sub></b>	taxa de reação de transferência para modificador	L/(mol.s)
<b>r<sub>i</sub></b>	taxa de reação de iniciação	L/(mol.s)

$r_p$	taxa de reação de propagação	L/(mol.s)
$r_{tc}$	taxa de reação de terminação por combinação	L/(mol.s)
$r_{td}$	taxa de reação de terminação por desproporcionamento	L/(mol.s)
$r_{tm}$	taxa de reação de transferência para monômero	L/(mol.s)
$R$	constante dos gases ideais	kJ/(kmol.K)
$R^*$	radical livre	-
$s$	comprimento de cadeia de polímero ou radical livre	m
$t$	tempo	h
$T$	temperatura	K
$V$	volume	m <sup>3</sup>
$V_a$	volume de ativação	m <sup>3</sup> /mol
$w$	fração mássica de moléculas	-
$W$	fração mássica	-
$X_1$	variável normalizada para temperatura	-
$X_2$	variável normalizada para pressão	-
$X_3$	variável normalizada para massa molar média ponderal	-
$[Y]$	momento do polímero vivo	kmol/m <sup>3</sup>
$[Y_0]$	momento de ordem zero do polímero vivo	kmol/m <sup>3</sup>
$[Y_1]$	momento de ordem um do polímero vivo	kmol/m <sup>3</sup>
$[Y_2]$	momento de ordem dois do polímero vivo	kmol/m <sup>3</sup>

### Letras gregas

Nome	Descrição	Unidade
$\alpha$	valor da variável de saída	-
$\phi$	fator de correção da produtividade	-
$[\mu]$	momento genérico do polímero (vivo ou morto)	kmol/m <sup>3</sup>
$\theta$	fração volumétrica do segmento CSTR principal no volume da seção	-
$\rho$	massa específica	kg/m <sup>3</sup>
$\sigma$	desvio padrão da variável	-
$\tau_{INT}$	constante de tempo integral	h

$\psi$	função objetivo	-
--------	-----------------	---

### Índices e sub-índices

Nome	Descrição
<b>CTA</b>	referente a agente de transferência de cadeia/ modificador
<b>e</b>	referente ao número da corrente de entrada do reator
<b>HK</b>	referente à técnica de fechamento de Hulburt e Katz
<b>i</b>	referente ao número da seção
<b>I</b>	referente a iniciador
<b>IF</b>	referente ao índice de fluidez
<b>in</b>	referente a entrada
<b>inf</b>	referente ao limite inferior da faixa
<b>j</b>	referente ao número do segmento
<b>LN</b>	referente à técnica de fechamento log-normal
<b>m</b>	referente à fase rica em monômero
<b>M</b>	referente a monômero
<b>MG</b>	referente à técnica de fechamento da média geométrica
<b>modelo</b>	referente ao modelo
<b>n</b>	referente à ordem do momento
<b>out</b>	referente a saída
<b>p</b>	referente à fase rica em polímero
<b>P</b>	referente a polímero
<b>planta</b>	referente à planta
<b>prev</b>	referente ao segmento anterior
<b>purga</b>	referente à purga da planta
<b>PX<sub>1</sub></b>	referente ao peróxido tipo 1
<b>PX<sub>2</sub></b>	referente ao peróxido tipo 2
<b>r, s, q</b>	referente ao comprimento da cadeia de polímero ou radical livre
<b>ref</b>	referente a referência
<b>set</b>	referente a <i>set point</i>
<b>solução</b>	referente à solução
<b>solvente</b>	referente ao solvente

<b>ss</b>	referente a estado estacionário (ou valor inicial)
<b>sup</b>	referente ao limite superior da faixa
<b>x</b>	referente ao número de tipos de peróxido presentes na solução
<b>z</b>	referente ao número de variáveis

### Siglas

<b>Nome</b>	<b>Descrição</b>
<b>ABS</b>	Acrilonitrila Butadieno Estireno
<b>ALSOC</b>	Ambiente Livre para Simulação, Otimização e Controle de Processos
<b>CFD</b>	<i>Computational Fluid Dynamics</i>
<b>CMAI</b>	<i>Chemical Market Associates, Inc.</i>
<b>CSTR</b>	<i>Continuous Stirred Tank Reactor</i>
<b>DMM</b>	<i>Distribuição de Massa Molar</i>
<b>EMSO</b>	<i>Environment for Modeling, Simulation and Optimization</i>
<b>EVA</b>	Etil Vinil Acetato
<b>GPC</b>	<i>Gel Permeation Chromatography</i>
<b>ICI</b>	<i>Imperial Chemical Industries</i>
<b>IF</b>	Índice de Fluidez
<b>MDI</b>	4,4.-difenilmetano di-isocianato
<b>PC</b>	Policarbonato
<b>PE</b>	Polietileno
<b>PEAD</b>	Polietileno de Alta Densidade
<b>PEBD</b>	Polietileno de Baixa Densidade
<b>PEBDL</b>	Polietileno de Baixa Densidade Linear
<b>PET</b>	Politereftalato de Etileno
<b>PFR</b>	<i>Plug Flow Reactor</i>
<b>PMMA</b>	Polimetilmetacrilato
<b>PP</b>	Polipropileno
<b>PS</b>	Poliestireno
<b>PTFE</b>	Politetrafluoretileno
<b>PVC</b>	Policloreto de Vinila
<b>QSSH</b>	Quase Steady State Hypothesis

---

<b>SAP</b>	Separador de Alta Pressão
<b>SBP</b>	Separador de Baixa Pressão

---

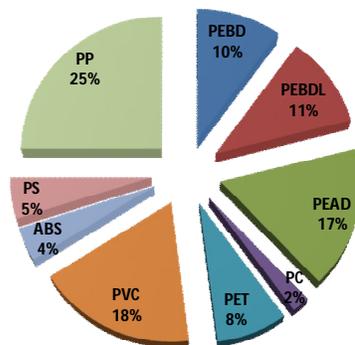
# Capítulo 1

## Introdução

### 1.1 Cenário

O polietileno de baixa densidade (PEBD) é uma das mais antigas e importantes resinas termoplásticas fabricadas atualmente, com um elevado valor agregado. É um plástico de uso geral, utilizado em aplicações como embalagens de alimentos, classificado como uma *commodity*, termo em inglês que significa “mercadoria”, utilizado para designar produtos com pequeno grau de industrialização, de qualidade quase uniforme, produzidos em larga escala e por diversos produtores.

Em 2009, a demanda global por polímeros foi de aproximadamente 176 milhões de toneladas, das quais cerca de 17,9 milhões corresponderam ao PEBD, conforme mostra a Figura 1.1.

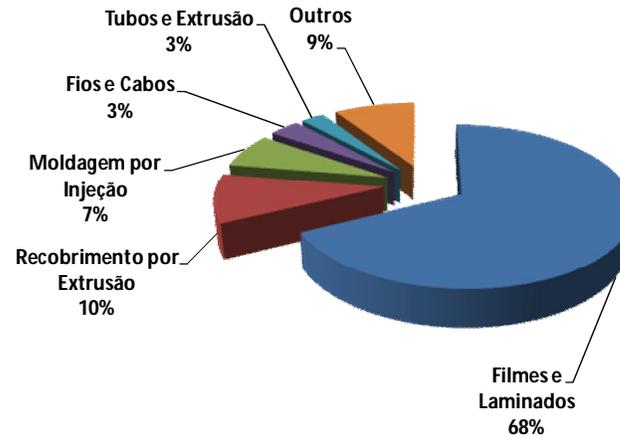


Demanda mundial de polímeros em 2009 = 176 milhões de toneladas

(Fonte: CMAI 2010)

**Figura 1.1:** Demanda dos principais termoplásticos em 2009.

Os polímeros concorrem com outros materiais não-poliméricos tradicionais, como o alumínio, o papel, o vidro e outros. Aumentos no consumo de plásticos são movidos por novas aplicações, onde puderem apresentar custos mais competitivos e/ou melhor desempenho. A maior parte da demanda atual de PEBD é destinada a aplicações em filmes e laminados, como filmes esticáveis e embalagens para alimentos, o que em 2009 correspondia a cerca de 68% da demanda total, conforme apresentado na Figura 1.2.

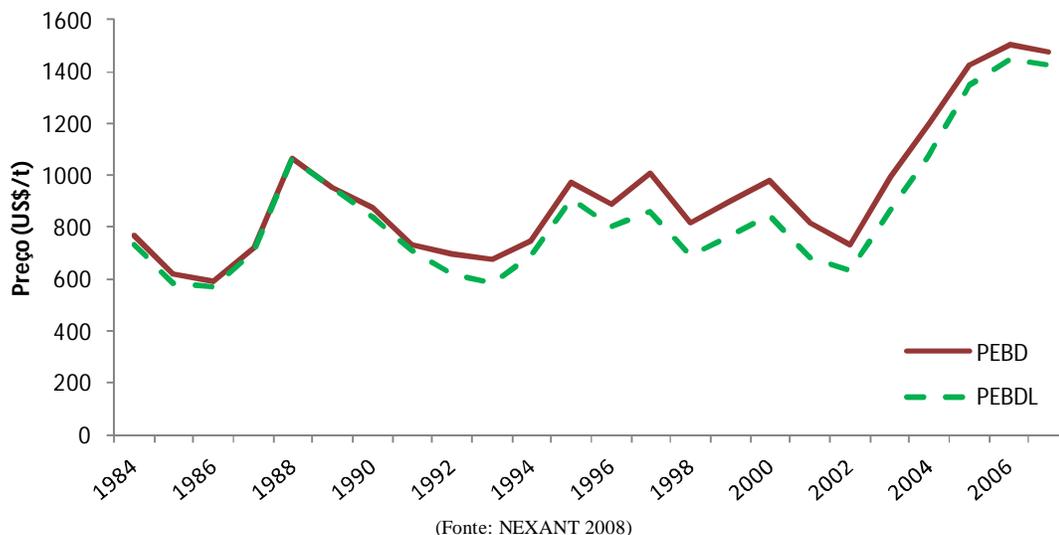


(Fonte: CMAI 2010)

**Figura 1.2:** Demanda de PEBD por segmento de mercado em 2009.

A capacidade mundial instalada de produção de PEBD se divide entre os processos Autoclave e Tubular. Em 2007, a participação do processo Autoclave no mercado era de cerca de 42%, para 58% do processo Tubular. Atualmente, a capacidade de plantas tubulares de produção de PEBD pode chegar a 400.000 toneladas por ano, enquanto a de plantas autoclave atinge cerca de um terço deste valor. Comparando-se os custos de produção de plantas tubulares e autoclave de mesma capacidade, as plantas tubulares também são mais vantajosas neste sentido, apresentando custos um pouco menores. Porém, as plantas autoclave são mais flexíveis para produzir algumas especialidades, como resinas para recobrimento por extrusão e EVA de alto teor de incorporação de acetato de vinila, que não são produzidos com boas propriedades em plantas tubulares. Em geral, as plantas tubulares são utilizadas para a produção de commodities de larga escala, como grades para filmes (NEXANT, 2008).

Há cerca de trinta anos atrás, com a entrada do polietileno de baixa densidade linear (PEBDL) no mercado, produzido a baixas pressões e requerendo menor investimento por capacidade produtiva, os investimentos no desenvolvimento das tecnologias de alta pressão para a produção de PEBD quase cessaram. Também, parou-se de investir na construção de novas plantas de PEBD e as unidades mais antigas de baixa escala de produção foram fechadas. Porém, a nova resina apresentou desempenho inferior ao PEBD nos quesitos de processabilidade e propriedades óticas, de modo que a demanda por PEBD continuou crescendo. Grande parte da utilização do PEBD passou a ser em blendas com PEBDL. Isso resultou em dois efeitos: aumento das taxas de utilização das plantas de alta pressão existentes e um prêmio nos preços do PEBD em relação aos do PEBDL, conforme apresentado na Figura 1.3. Logo, as empresas passaram a investir no desenvolvimento da tecnologia de produção de PEBD com o objetivo de reduzir custos e aumentar desempenho e na construção de novas plantas de alta pressão com capacidade bastante superior, visando economia de escala (NEXANT, 2008).

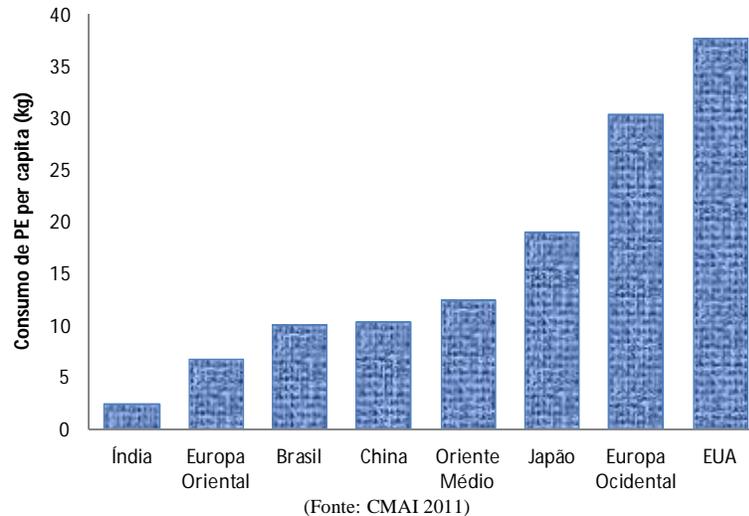


**Figura 1.3:** Histórico de preços de PEBD e PEBDL nos Estados Unidos.

Um dos maiores desafios que a indústria mundial de poliolefinas (polietileno e polipropileno) vem enfrentando nos últimos anos é a manutenção das margens de lucro históricas. O mercado global recebeu a entrada de importantes países com custos de mão-de-obra baixos, como a China, e os preços de produto final se mantiveram no mesmo nível ou até reduziram, ao mesmo tempo em que houve uma elevação nos preços de energia e matérias-primas. O período de recessão que ocorreu entre 2008 e 2009 piorou ainda mais as condições já desfavoráveis do mercado mundial. Somente em meados da segunda metade de 2009, a demanda por poliolefinas voltou a crescer, como consequência também da redução na aceleração do crescimento dos países emergentes, dentre os quais estão a China e a Índia.

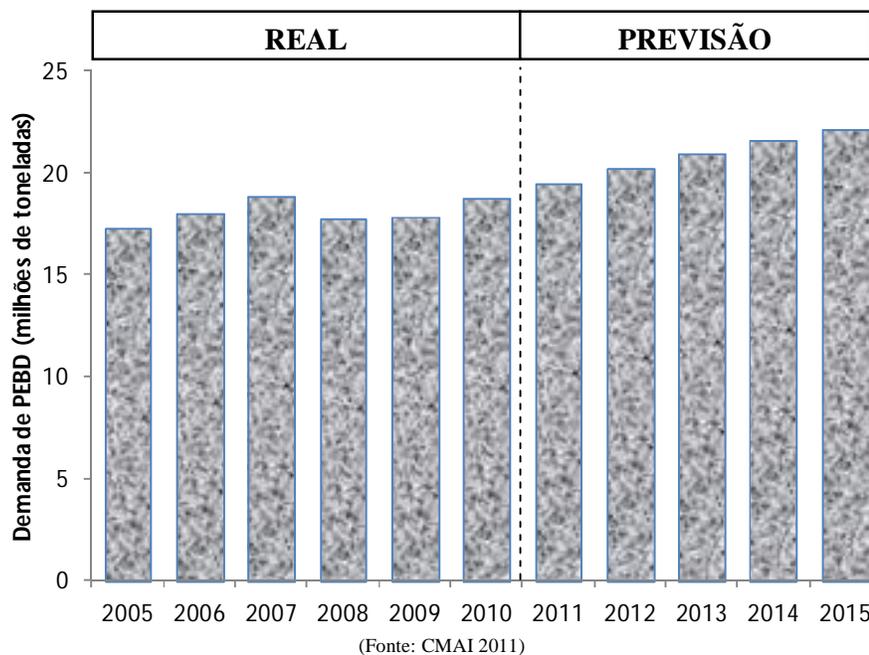
Atualmente, a origem da matéria-prima está entre os fatores mais importantes na competitividade dos custos das poliolefinas. No caso do polietileno, o eteno base gás natural apresenta atualmente menores custos em relação ao eteno base petróleo bruto (nafta), e a previsão para os próximos cinco anos é de que esta diferença continue existindo (CMAI, 2010).

Oportunidades de crescimento no mercado de poliolefinas podem ser avaliadas através do consumo *per capita* em cada região ou país. Em 2010, o consumo de polietileno *per capita* no Brasil foi da ordem de 10 kg, enquanto nos EUA foi de quase 40 kg, conforme apresentado na Figura 1.4. Já na China, o consumo de polietileno *per capita* em 2010 foi da ordem de 10 kg, assim como no Brasil, porém sendo grande parte destinada à exportação, subestimando o potencial de crescimento do consumo interno na China. Para um consumo *per capita* médio de 10 kg de polietileno em 2010, cerca de 3 kg correspondem ao PEBD.



**Figura 1.4:** Consumo de polietileno *per capita* 2010.

O crescimento previsto no consumo mundial de PEBD nos próximos anos, apresentado na Figura 1.5, está bastante relacionado ao rápido desenvolvimento econômico dos países em transição na região Ásia-Pacífico, Europa Central, Oriente Médio e América do Sul. Isto se deve ao fato de que estes países estão migrando para economias baseadas no consumo, de modo que o uso de plásticos em geral tende a aumentar. Investimentos na produção de plásticos destinados à exportação em muitos destes países também tendem a alavancar a demanda por poliolefinas. Já o crescimento da demanda nos países de economia mais madura tende a ser menos acelerado (CMAI, 2010).



**Figura 1.5:** Evolução da demanda mundial de PEBD – real e previsão.

Neste cenário de crescente demanda de PEBD a custos competitivos, através de plantas de alto desempenho e capacidade, é que se insere o presente trabalho de mestrado.

Devido à produção do PEBD se dar a altas pressões, a construção de plantas piloto para apoio no desenvolvimento de produtos e do processo produtivo é dificultada. Deste modo, o uso de simuladores de processo para esta finalidade é de grande importância, e ainda possui a vantagem de apresentar um custo muito inferior em relação às plantas piloto. Além disto, os simuladores de processo podem ser utilizados como base para a implantação de otimizadores em tempo real (RTO) e como ferramenta para o treinamento de operadores de planta.

## 1.2 Objetivos

Os objetivos do presente trabalho são a implementação de um modelo matemático que represente reatores autoclave de produção de PEBD e a avaliação de sua capacidade preditiva através da comparação dos seus resultados numéricos com dados de literatura e dados de uma planta industrial. O modelo desenvolvido deverá ser capaz de descrever o comportamento do reator e de algumas das principais propriedades do polímero produzido.

## 1.3 Contribuição Científica

O software EMSO foi utilizado pela primeira vez para esta aplicação em reatores autoclave de altas pressões para a produção de PEBD. O EMSO (*Environment for Modeling, Simulation and Optimization*) é um simulador dinâmico orientado a equações, desenvolvido e mantido através de um projeto denominado ALSOC (Ambiente Livre para Simulação, Otimização e Controle de Processos). O objetivo do projeto ALSOC é a aproximação entre a universidade e a indústria através da padronização e distribuição sem custo de especificações e ferramentas de *software* entre universidades e empresas consorciadas. Dentre as instituições que participam e patrocinam o projeto ALSOC estão a Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), o Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-graduação e Pesquisa de Engenharia (COPPE) da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), a Braskem e a Petrobras.

Outra importante contribuição do presente trabalho é a apresentação de uma modelagem aplicada a reatores autoclave para a produção de PEBD contemplando simultaneamente, entre outros modelos, um modelo cinético de duas fases, a modelagem do índice de fluidez, que é uma das propriedades do produto final de maior interesse para a indústria, e a modelagem de dois reatores em série (tecnologia “*Dual*”), o que não é comumente apresentado de forma integrada em literatura aberta.

## 1.4 Estrutura da Dissertação

Esta dissertação está estruturada em cinco capítulos, escritos em ordem sequencial de aprofundamento no tema.

No capítulo 1 foi apresentado o cenário mundial atual da indústria de produção de PEBD, contextualizando a motivação do presente trabalho. Além disso, foram apresentados os objetivos envolvidos e destacadas as principais contribuições científicas identificadas nesta dissertação.

O capítulo 2 contém uma breve revisão de literatura. Inicialmente, é apresentado um histórico resumido da produção de polietileno no mundo. Em seguida, são apresentados alguns conceitos gerais sobre o polietileno e depois mais especificamente sobre o polietileno de baixa densidade, apresentando-se algumas das principais propriedades das resinas, os principais tipos de processos produtivos, a cinética de polimerização via radicais livres e a cinética de duas fases envolvidas na produção do PEBD e, ao final, os principais tipos de modelo aplicados a reatores autoclave de produção de PEBD e descrições resumidas de alguns dos trabalhos já realizados acerca do assunto.

O capítulo 3 apresenta a metodologia aplicada a este trabalho. É apresentada a modelagem utilizada neste trabalho, contendo um modelo de mistura, um modelo cinético, um modelo da cinética de duas fases, uma modelagem dos momentos e de algumas das principais propriedades do polímero final, os balanços de massa e energia e um modelo de controle. Por fim, é apresentado o *software* de simulação e a metodologia de estimação de parâmetros utilizados.

O capítulo 4 apresenta os resultados e algumas discussões acerca deste trabalho. Inicialmente, são apresentados comparativos entre resultados obtidos através do presente trabalho e os resultados obtidos através do trabalho desenvolvido por CHAN *et al.* (1993) para reatores hipotéticos de uma e duas seções (referindo-se ao modelo de mistura adotado), assim como uma discussão sobre a influência dos parâmetros do modelo de mistura utilizado nas principais variáveis de processo e produto simuladas. Em seguida, inicia-se a comparação dos resultados obtidos neste trabalho com dados de operação de uma planta industrial com tecnologia “Dual” (dois reatores autoclave em série) durante a produção de dois tipos de resina (*grades*) bastante distintos tipicamente produzidos em reatores de alta pressão, e uma discussão acerca das predições do modelo em alguns pontos específicos.

No capítulo 5, encerrando esta dissertação, são apresentadas as principais conclusões e sugestões para trabalhos futuros.

## Capítulo 2

### Conceitos Fundamentais e Revisão Bibliográfica

O objetivo deste capítulo é fornecer uma visão geral dos principais conceitos sobre o polietileno e seus processos de produção, e uma visão mais específica do polietileno de baixa densidade (PEBD), envolvendo o seu processo de produção a altas pressões, a cinética de polimerização via radicais livres, a cinética de duas fases e a modelagem de reatores autoclave.

#### 2.1 Histórico

O primeiro registro de produção de polietileno data de 1898, por H. von Pechmann, através da decomposição do diazometano. Porém, a significância comercial desta descoberta permaneceu despercebida até 1933, quando a empresa britânica ICI (*Imperial Chemical Industries*) criou um programa de pesquisa para investigar a química a altas pressões de alguns compostos orgânicos, dentre eles o eteno. Foi então que, através de um experimento mal sucedido no seu objetivo de investigar a reação de eteno com benzaldeído a altas pressões, Eric Fawcett e Reginald Gibbon produziram uma pequena quantidade de um sólido ceroso branco, e pela primeira vez a existência de um polímero de eteno foi reconhecida. Esta reação não pôde ser reproduzida, até que, em 1935, Michael Perrin estabeleceu condições que permitiram polimerizar o eteno de forma consistente. O segredo estava nos traços de oxigênio presentes no reator, que reagiram com o eteno para formar peróxidos que se decompunham gerando radicais livres, os quais iniciavam a polimerização. Este polietileno produzido por Perrin é o que se conhece hoje como polietileno de baixa densidade (PEBD) (PEACOCK, 2000).

O desenvolvimento de uma planta para a produção comercial de polietileno se deu com sucesso, envolvendo o projeto de um vaso de reação para uma pressão de 22.500 psi (aproximadamente 1.531 atm). Uma planta piloto foi construída em 1937 pela ICI, e em 1942 ocorreu a partida de uma nova planta de maior porte.

Posteriormente, em 1953, Karl Ziegler liderou um grupo de pesquisa na Alemanha que conseguiu produzir polietileno a baixas pressões com o uso de catalisadores. Os polietilenos produzidos são conhecidos hoje como polietileno de alta densidade (PEAD) e polietileno de baixa densidade linear (PEBDL) (PEACOCK, 2000).

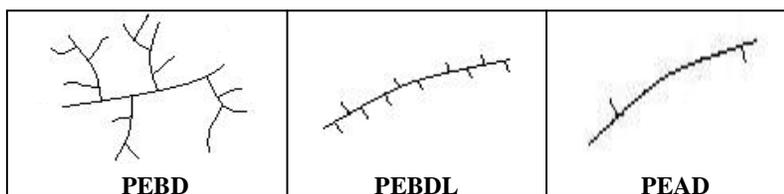
## 2.2 O Polietileno (PE)

O polietileno (PE) é uma resina termoplástica classificada como *commodity*, uma vez que sua utilização é voltada para aplicações em bens de consumo não-duráveis, que não requerem um material que suporte grandes cargas por longos períodos de tempo. Diferentemente dos “plásticos de engenharia”, que são materiais específicos para aplicações duráveis, o polietileno é razoavelmente barato e usado em grandes quantidades (PEACOCK, 2000).

O PE é obtido através da polimerização do eteno, podendo ser de três tipos principais:

1. Polietileno de Baixa Densidade (PEBD): Possui densidade na faixa de 0,910 a 0,925 g/cm<sup>3</sup> e moléculas altamente ramificadas.
2. Polietileno de Baixa Densidade Linear (PEBDL): Possui densidade na faixa de 0,918 a 0,940 g/cm<sup>3</sup> e moléculas com menor incidência de ramificações, sendo que estas se apresentam de forma mais regular e são mais curtas do que no PEBD.
3. Polietileno de Alta Densidade (PEAD): Possui densidade na faixa de 0,935 a 0,960 g/cm<sup>3</sup> e moléculas praticamente isentas de ramificações.

A Figura 2.1 apresenta uma estrutura molecular esquemática para cada um dos três tipos de polietileno, com suas principais características aumentadas para uma melhor visualização.



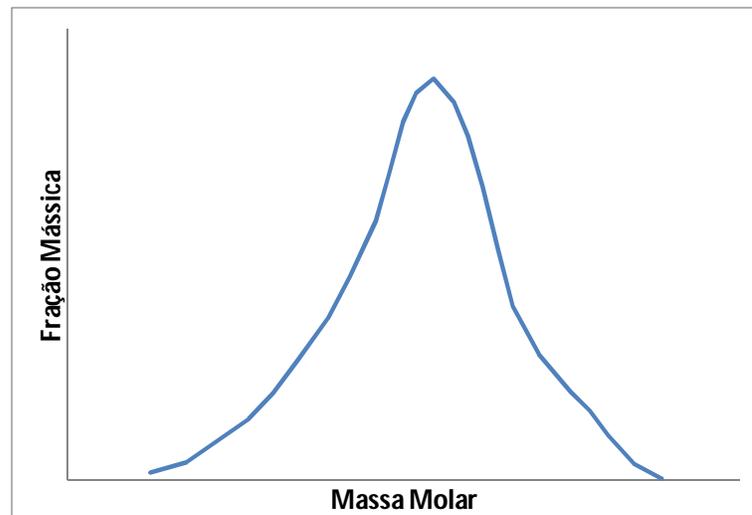
**Figura 2.1:** Estrutura molecular esquemática do PEBD, PEBDL e PEAD, respectivamente.

Algumas características do polietileno são: elevada resistência química e a solventes, baixo coeficiente de atrito, maciez e flexibilidade, facilidade de processamento, boas propriedades isolantes, natureza atóxica e inodora e baixa permeabilidade à água.

### 2.2.1 Propriedades do Polietileno

As propriedades mecânicas do polietileno, assim como a sua facilidade de processamento a altas temperaturas, estão fortemente relacionadas ao tamanho médio e à distribuição de tamanhos de moléculas (RUDIN, 1999). Este é o principal motivo que leva as empresas produtoras de polietileno a possuírem uma gama de diferentes *grades* (tipos de resina), destinados a diversas aplicações.

A Figura 2.2 mostra uma representação esquemática de uma distribuição de massa molar de polímero (DMM). O formato da curva de distribuição varia essencialmente com o tipo de processo produtivo e com as condições de operação do reator.



**Figura 2.2:** Representação esquemática de uma distribuição de massa molar de polímero.

Um dos parâmetros característicos da distribuição de massa molar é a sua tendência central, ou média, que constitui uma informação fundamental na caracterização de materiais poliméricos. As principais medidas de massa molar média são: massa molar média em número, massa molar média em massa e massa molar média z.

A massa molar média em número é definida como:

$$\overline{M}_n = \frac{\sum n_r MW_r}{\sum n_r} \quad (2.1)$$

onde  $n_r$  é o número de moléculas com comprimento de cadeia  $r$ , cuja massa molar é  $MW_r$ .

A massa molar média em massa é definida como:

$$\overline{M}_w = \frac{\sum n_r MW_r^2}{\sum n_r MW_r} = \sum w_r MW_r \quad (2.2)$$

onde  $w_r$  é a fração mássica de moléculas com comprimento de cadeia  $r$ .

A massa molar média  $z$  é definida como:

$$\overline{M}_z = \frac{\sum n_r MW_r^3}{\sum n_r MW_r^2} \quad (2.3)$$

A desigualdade  $\overline{M}_z > \overline{M}_w > \overline{M}_n$  é sempre verdadeira.

Porém, a distribuição de massas molares não é definida completamente por sua tendência central. Seu formato e “largura” devem ser conhecidos. O formato é função basicamente do tipo de reator, do número de reatores em série, do tipo de catalisador ou iniciador e das condições de polimerização. A “largura” da distribuição pode ser medida através da polidispersão, definida como:

$$PD = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} \quad (2.4)$$

Em geral, não se medem diretamente as massas molares das resinas de polietileno produzidas para o controle de qualidade da produção, uma vez que existem outras propriedades de medição experimental mais simples e outras mais diretamente relacionadas à aplicação final do produto. No caso do polietileno, a principal propriedade de controle é o índice de fluidez (*melt index*) (RUDIN, 1999), que é a massa, em gramas, de polímero que extruda por um capilar padrão em um tempo determinado, em uma temperatura padronizada.

O índice de fluidez (IF) está relacionado diretamente à massa molar média. Porém, esta relação é fortemente influenciada por fatores como a distribuição de massa molar e o grau de ramificações longas, de modo que o uso somente do IF para comparar resinas é limitado (PEACOCK, 2000).

A densidade também é uma medida importante na predição de determinadas propriedades mecânicas do polietileno e está diretamente relacionada à sua natureza semicristalina. Quanto maior a proporção de fases cristalinas, maior a densidade. Assim, os fatores que afetam a densidade do polietileno são aqueles que têm influência no seu grau de cristalinidade, de modo que a densidade é função das características de massa molar, conteúdo de ramificações e condições de polimerização. Dentre os fatores que afetam a densidade, o conteúdo de ramificações é o que tem maior influência (PEACOCK, 2000).

### **2.2.2 O Polietileno de Baixa Densidade (PEBD)**

O polietileno de baixa densidade (PEBD) é um polímero obtido a partir do eteno exclusivamente por um mecanismo de polimerização via radicais livres a altas pressões. As propriedades características do PEBD o tornam um material bastante apropriado para a fabricação de filmes por sopro, que correspondem a mais da metade do seu consumo.

O PEBD é um polímero semicristalino, apresentando um grau de cristalinidade de 50 a 60%, ou seja, 50 a 60% de sua estrutura molecular possui um arranjo regular, sendo a parte restante amorfa. O elevado grau de ramificações curtas no PEBD faz com que seu grau de cristalinidade seja inferior ao do polietileno de alta densidade (PEAD), resultando em um polietileno mais flexível e com menor ponto de fusão. Sua temperatura de fusão está na faixa de 110 a 115°C.

Devido às ramificações longas, o PEBD possui uma estrutura cristalina com maior desordem em relação ao PEBDL e ao PEAD, uma vez que as ramificações longas não podem ser bem acomodadas na rede cristalina (COUTINHO *et al.*, 2003).

O PEBD apresenta propriedades como transparência, processabilidade e encolhimento, as quais se devem ao seu alto grau de ramificações. Também, possui alta resistência ao impacto e elevada flexibilidade.

A maior parte das aplicações do PEBD envolve a produção de filmes. Dentre eles:

- Filmes para sacaria industrial;
- Filmes agrícolas, coextrusados e termocontráteis;
- Filmes técnicos para envase de líquidos;
- Filmes de uso geral.

Outras aplicações do PEBD são:

- *Coating* (recobrimento por extrusão);
- Moldagem por sopro;
- Moldagem por injeção;
- Fios e cabos;
- Plastificação.

## 2.3 Os Processos de Produção de PE

Atualmente, os tipos de processo mais utilizados na polimerização do eteno são os seguintes:

1. Polimerização em Massa (*Bulk*): Este é o método mais simples e direto de polimerização, que consiste basicamente em alimentar o monômero aquecido em um reator e injetar um iniciador. A principal vantagem deste método é a obtenção de um polímero com elevado grau de pureza, uma vez que somente monômero e iniciador são inseridos no reator. As principais desvantagens são a necessidade de operação do reator em altas pressões e a elevada viscosidade do meio reacional com o progresso da reação, a qual leva a problemas difusionais que impossibilitam a obtenção de conversões mais elevadas e dificulta o controle de temperatura, visto que a polimerização é altamente exotérmica e os polímeros possuem coeficientes de transferência de calor baixos (FERNANDES, 2002). Exemplo: reatores autoclave e tubular de alta pressão para a produção de PEBD.
2. Polimerização em Solução: Neste método, além do monômero e do iniciador ou catalisador, é alimentado um solvente ao reator, no qual o monômero e o polímero sejam solúveis. As principais vantagens deste método são uma menor viscosidade do meio reacional, reduzindo os problemas difusionais, e uma melhor remoção do calor de reação, uma vez que o coeficiente de transferência de calor do sistema aumenta com a presença do solvente. As principais desvantagens advindas da inclusão de um solvente são a necessidade de etapas adicionais de separação no processo produtivo e a restrição do uso do produto final para determinadas aplicações devido ao seu menor grau de pureza (FERNANDES, 2002). Exemplo: reatores autoclave e tubular da tecnologia SCLAIRTECH®, da empresa NOVA Chemicals', para a produção de PEBDL e PEAD.
3. Polimerização em Lama: Este método também é chamado de polimerização em solução com precipitação. São alimentados ao reator o monômero, o iniciador ou catalisador e um solvente, assim como na polimerização em solução, porém, neste caso, o polímero formado é insolúvel no meio reacional. As principais vantagens deste método são a facilidade de separação do polímero, a baixa viscosidade do meio reacional e uma boa remoção do calor de reação. A principal desvantagem é a necessidade de etapas adicionais de separação no processo produtivo (CONTANT, 2007). Exemplo: reatores "loop" da tecnologia Chevron Phillips®, da empresa Chevron Phillips, para a produção de PEBDL e PEAD.
4. Polimerização em Fase Gasosa: Neste método, monômero na fase gasosa e catalisador na fase sólida são alimentados em um reator de leito fluidizado. As principais vantagens deste método são a obtenção de um polímero com elevado grau de pureza, uma vez que não é utilizado um solvente, a possibilidade de operação do reator em baixas pressões (FERNANDES, 2002) e a simplicidade de projeto, ausente de hidrocarbonetos líquidos, que permite a construção de plantas de elevada produtividade. As principais desvantagens deste método são a troca térmica mais limitada, uma vez que o coeficiente de transferência

de calor do sistema é menor, podendo levar à formação de grumos, e os elevados tempos de residência em reator. Exemplo: reatores fase gasosa da tecnologia UNIPOL®, da empresa Univation, para a produção de PEBDL e PEAD.

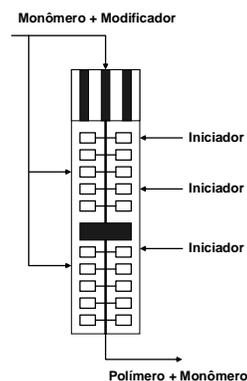
### 2.3.1 O Processo de Produção de PEBD

O PEBD é produzido em reatores que operam a altas pressões, na faixa de 1.000 a 3.500 bar, e altas temperaturas, na faixa de 150 a 300°C, condições nas quais a mistura reacional se comporta como um fluido supercrítico. Estes reatores podem ser do tipo autoclave ou tubular. Diferentemente do PEBDL e do PEAD, o processo de produção de PEBD não é catalítico, mas sim via radicais livres, com o uso de iniciadores de reação.

O processo de produção de PEBD com tecnologia autoclave é similar ao processo com tecnologia tubular, com exceção do sistema de reação. Variações específicas entre processos de produção de PEBD são encontradas entre as empresas licenciadoras, como a LyondellBasell, ExxonMobil e outras.

O reator autoclave é basicamente um vaso, com um agitador contendo múltiplas e diferentes pás para promover uma mistura adequada. A relação comprimento-diâmetro para este tipo de reator varia na faixa de 4 a 20. Esta relação elevada associada à agitação do meio, a existência de múltiplos pontos de alimentação de um mesmo componente e os efeitos de recirculação da mistura reacional não permitem que o sistema seja modelado nem como um simples reator de mistura perfeita (CSTR) nem como um reator tipo *plug-flow* (PFR).

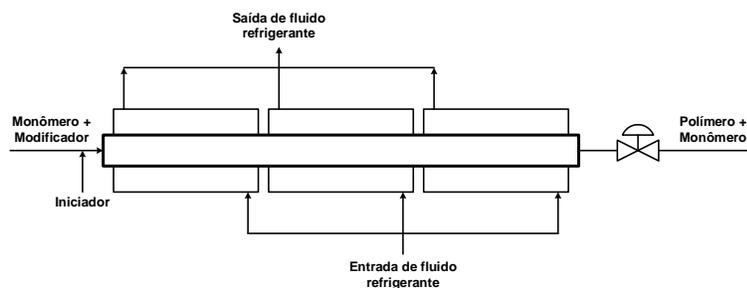
Em reatores autoclave, peróxidos orgânicos são geralmente utilizados como iniciadores e a operação é aproximadamente adiabática, porque a troca térmica através das paredes é limitada. Devido a isso, o resfriamento do meio reacional é feito através da injeção de monômero frio, enquanto a temperatura do reator é controlada pela vazão de injeção de iniciador. A Figura 2.3 apresenta um esquema de um reator autoclave.



**Figura 2.3:** Esquema de um reator autoclave.

Já o comportamento de um reator tubular se aproxima mais de um reator do tipo “*plug flow*” (PFR) e geralmente opera a temperaturas e pressões mais altas do que o autoclave. Ele consiste de uma série de tubos encamisados, dispostos geralmente em formato espiral, uma vez que o comprimento total do reator pode ultrapassar um quilômetro, inviabilizando sua instalação em linha reta. A relação comprimento-diâmetro para este tipo de reator varia na faixa de 250 a 12.000.

Além dos peróxidos orgânicos, o oxigênio pode ser utilizado como iniciador em reatores tubulares, o que geralmente não é viável em reatores autoclave devido ao fato de comumente operarem a pressões e temperaturas abaixo do ponto de iniciação do oxigênio. O resfriamento do meio reacional no reator tubular é feito através do fluxo de fluido refrigerante na camisa, em geral água. Caso a alimentação de monômero se dê a uma temperatura abaixo do ponto de iniciação do iniciador mais ativo, é necessário que haja uma zona de pré-aquecimento no início do reator, em cuja camisa circule um fluido de aquecimento. O número de zonas de aquecimento e resfriamento, assim como o número de injeções laterais de monômero e iniciador, varia para cada reator tubular. Uma válvula localizada ao final do reator realiza um ciclo de abertura e fechamento, gerando um maior diferencial de pressão entre o início e o fim do equipamento, com o objetivo de minimizar a incrustação de polímero nas paredes e permitir uma maior eficiência de troca térmica entre o meio reacional e a camisa. A Figura 2.4 apresenta um esquema de um reator tubular.



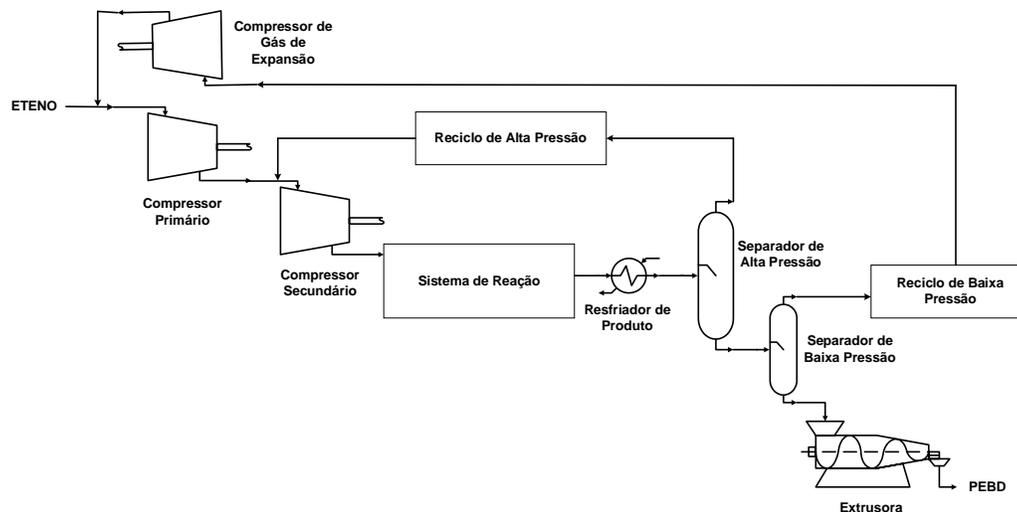
**Figura 2.4:** Esquema de um reator tubular.

A massa molar média do polímero pode ser controlada através da injeção de um agente de transferência de cadeia ou modificador, que, em geral, é um hidrocarboneto leve.

Descontroles térmicos chamados de “decomposições” podem ocorrer em ambos os tipos de reatores de alta pressão. As decomposições se caracterizam por uma elevação súbita de temperatura, cuja causa pode ser a formação de pontos quentes no reator, que por sua vez pode ser causada por uma mistura imperfeita (ZHANG *et al.*, 1996). Quando ocorre uma decomposição e é detectado no reator um ponto de temperatura acima do limite de decomposição (o qual depende da combinação entre temperatura e pressão de operação), o sistema de intertravamento da planta atua e ocorre o alívio do reator através de válvulas de segurança.

Os processos de alta pressão para a produção de PEBD consistem, simplificadamente, das etapas apresentadas na Figura 2.5. O eteno na forma gasosa é alimentado ao compressor primário e posteriormente ao compressor secundário, onde será comprimido até a pressão de operação do reator. Nos casos em que se utiliza um modificador, este é comprimido juntamente com o eteno. Nos processos que utilizam o oxigênio como iniciador, este também

é injetado na sucção de um dos compressores. No reator, onde são injetados os peróxidos orgânicos que darão início às reações em cadeia para polimerização do eteno, atingem-se conversões da ordem de 20 a 30%. O gás não convertido e o polímero formado no reator são resfriados e passam para um vaso, chamado de separador de alta pressão (SAP), onde sofre uma primeira separação. A corrente de fundo do SAP é então enviada para um segundo vaso, chamado de separador de baixa pressão (SBP), cuja corrente de fundo alimenta a extrusora, onde são formados os grânulos, que são enviados via transporte pneumático para os silos de produto e posteriormente são ensacados ou transferidos para caminhão granel. A corrente de topo do SAP é enviada para um sistema de reciclo, chamado de reciclo de alta pressão, e depois retorna para a sucção do compressor secundário. A corrente de topo do SBP é enviada para outro sistema de reciclo, chamado de reciclo de baixa pressão, e depois passa por um compressor onde é comprimida até a pressão de sucção do compressor primário.



**Figura 2.5:** Principais etapas dos processos de produção de PEBD.

## 2.4 A Cinética de Polimerização Via Radicais Livres

A pressões e temperaturas elevadas, o eteno pode ser polimerizado na presença de um iniciador de reação por um mecanismo de radicais livres. Este iniciador pode ser um peróxido orgânico, um azo composto ou o oxigênio. O processo começa quando uma ligação da molécula de iniciador se rompe, gerando elétrons livres que irão reagir com o eteno. O eteno se torna então um radical que irá reagir com outra molécula de monômero, dando início ao crescimento horizontal da cadeia polimérica e a outras reações paralelas que irão modificar as propriedades do produto final. A finalização de cadeias em crescimento se dá quando dois radicais poliméricos, também chamados de “polímeros vivos”, reagem formando uma ou duas moléculas de “polímero morto”, isto é, moléculas de polímero sem elétrons livres.

### 2.4.1 Iniciação

A iniciação é o conjunto de reações que desencadeia o processo de polimerização via radicais livres. Ela começa com a decomposição do iniciador ( $I$ ) em radicais livres ( $R^*$ ), conforme a reação:



Para que esta reação ocorra, o iniciador deve atingir a temperatura de iniciação (“*light off*”), abaixo da qual não há polimerização. Esta temperatura depende do tipo de iniciador e das condições de operação (GEORGAKIS & MARINI, 1982).

Em geral, utiliza-se mais de um tipo de iniciador para cobrir a ampla faixa de temperatura dos reatores de alta pressão, uma vez que cada iniciador apresenta uma temperatura de meia-vida característica. A meia-vida é uma medida da velocidade de decomposição do iniciador numa temperatura definida, fornecendo uma referência para a seleção do iniciador mais adequado para uma dada temperatura de reação (LUFT, 1977).

Os iniciadores não são totalmente efetivos em dar início à polimerização, uma vez que alguns radicais gerados por cisão térmica podem participar de reações laterais. Outro fato que influencia na eficiência aparente dos iniciadores é que em temperaturas elevadas, onde o iniciador se decompõe muito rapidamente, os radicais primários são consumidos antes da corrente de alimentação de iniciador se misturar com o meio reacional, ou seja, o tempo de meia-vida do iniciador pode ser menor do que o tempo de mistura (GHIASS & HUTCHINSON, 2003). O uso de mais de um tipo de iniciador é uma forma de reduzir a perda de eficiência nos casos em que o tempo de meia-vida do iniciador é menor do que o tempo de mistura com o meio reacional, uma vez que conforme a temperatura se eleva e o iniciador de menor temperatura de meia-vida perde eficiência, os outros iniciadores de temperatura de meia-vida mais alta começam a gerar radicais (GHIASS & HUTCHINSON, 2004).

Outros processos de iniciação menos comuns são por via térmica e por radiação. Em geral, utilizam-se os peróxidos orgânicos e o oxigênio.

Após a decomposição do iniciador, os radicais livres formados irão reagir com o eteno ( $M$ ) para formar moléculas de polímero vivo, conforme a reação



O índice em  $R^*$  é referente ao comprimento da cadeia de radical livre.

### 2.4.2 Propagação

A propagação é a reação na qual o polímero vivo reage com o eteno, proporcionando o crescimento da cadeia polimérica através da adição de moléculas de monômero em série, conforme representado a seguir:



A reação de propagação é a principal responsável pelo aumento da massa molar do polímero.

### 2.4.3 Terminação

A terminação, assim como a iniciação e a propagação, consiste em uma das reações elementares da cinética de radicais livres. Ela promove a eliminação do radical livre do polímero vivo, transformando-o em polímero morto.

Existem duas formas de reação de terminação. Uma delas é por combinação, onde duas moléculas de polímero vivo reagem e se somam, formando uma única molécula de polímero morto, conforme a reação:



A outra forma de terminação é por desproporcionamento, na qual duas moléculas de polímero vivo reagem, formando duas moléculas de polímero morto ( $P$ ), conforme:



### 2.4.4 Transferência de Cadeia

As reações de transferência de cadeia promovem a transferência do elétron livre de uma molécula de polímero vivo para outro componente presente no meio reacional, gerando uma molécula de polímero morto e uma nova molécula contendo um radical livre. Este outro

componente pode ser o monômero, o polímero morto ou um modificador, também chamado de agente de transferência de cadeia.

No caso de uma transferência de cadeia para monômero, a reação pode ser representada por:



A transferência de cadeia para polímero é a reação responsável pela formação das chamadas ramificações de cadeia longa (*long chain branches*), uma vez que neste caso a geração de um elétron livre não ocorre nas extremidades, mas sim em um carbono qualquer ao longo de uma cadeia de polímero morto, dando início ao crescimento de uma cadeia lateral. Esta reação proporciona características morfológicas bastante específicas ao PEBD. Uma representação da transferência de cadeia para polímero pode ser dada por:



A transferência de cadeia para um modificador ou agente de transferência de cadeia (*chain transfer agent*) pode ser utilizada para controle da massa molar do polímero formado. Geralmente, é utilizado como modificador um hidrocarboneto leve, que irá reagir com o polímero vivo interrompendo o seu crescimento. A reação de transferência para modificador (*CTA*) pode ser representada por:



O agente de transferência de cadeia pode ser também um contaminante, um solvente ou outro componente presente no meio reacional.

### 2.4.5 Backbiting

A reação de *backbiting* ou transferência intramolecular consiste na transferência do elétron livre localizado na extremidade da cadeia do polímero vivo para outro carbono ao longo da mesma cadeia. Devido a aspectos relacionados a impedimento estérico e probabilidade, esta reação dá origem somente a ramificações de cadeia curta (*short chain branches*), principalmente n-butila, e grupos etila e n-hexila em menores proporções (COUTINHO *et al.*, 2003). A reação de *backbiting* pode ser representada esquematicamente por:



### 2.4.6 Cisão Beta

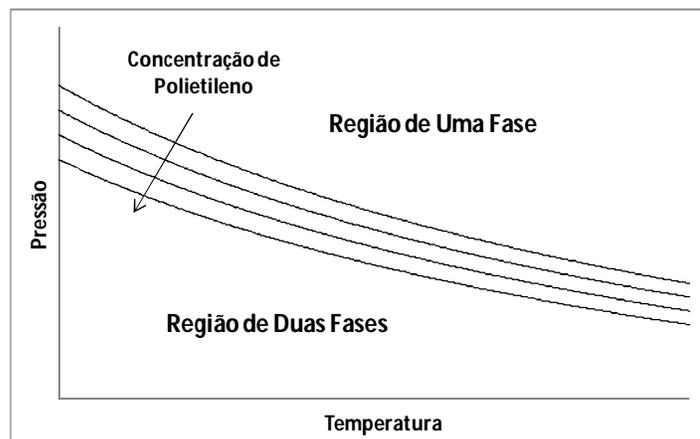
A cisão beta é uma reação de duas etapas. Primeiramente, uma molécula de polímero morto é atacada por um polímero vivo, gerando um polímero vivo com radical interno e uma nova molécula de polímero morto. O segundo passo é a reação de cisão em si, na qual o polímero vivo com radical interno se divide em um polímero morto com dupla ligação terminal e um polímero vivo de menor tamanho (ZABISKY *et al.*, 1992). Deste modo, a reação global pode ser representada por:



## 2.5 Cinética de Duas Fases

Em determinadas combinações de pressão, temperatura e concentração de polímero no meio reacional, pode ocorrer a separação em duas fases distintas nos reatores de produção de PEBD: uma fase rica em monômero e uma fase rica em polímero. Em um mesmo reator, pode-se ter a presença de regiões de uma e duas fases. A ocorrência deste fenômeno de separação de fases faz com que seja possível a obtenção de um polímero com propriedades bastante distintas em relação ao que é produzido em condições homogêneas, unicamente em uma fase.

A formação de regiões de duas fases ocorre em condições de pressão mais baixa, menores que cerca de 2.200 kgf/cm<sup>2</sup>. Abaixo deste limite de pressão, a separação de fases começa a ocorrer em temperaturas mais baixas e concentrações de polímero mais altas. A Figura 2.6 apresenta um diagrama de fases eteno – polietileno esquemático, mostrando a relação das variáveis envolvidas: pressão, temperatura e concentração de polímero.



**Figura 2.6:** Diagrama de fases eteno – polietileno esquemático.

Para determinar o número de fases num dado segmento do reator e, por sua vez, as composições das fases, é necessário estabelecer correlações com as variáveis envolvidas neste mecanismo termodinâmico. No trabalho de CHAN *et al.* (1993), fez-se uso de uma correlação empírica. Esta correlação empírica foi gerada a partir dos resultados das simulações feitas através de um pacote termodinâmico chamado PFLASH (1988). O PFLASH calcula a fração mássica de polímero em cada fase em função da temperatura, pressão e massa molar, utilizando a aproximação termodinâmica contínua e uma equação de estado cúbica. Porém, devido à sua complexidade, o PFLASH requeria um tempo computacional relativamente grande para rodar, e por isso foi gerada uma correlação empírica para tentar reproduzir os resultados deste modelo termodinâmico.

Segundo CHAN *et al.* (1993), para o sistema eteno-polietileno, o modelo do PFLASH prevê uma quantidade insignificante de polímero presente na fase rica em monômero nas condições usuais de operação dos reatores autoclave, de modo que apenas uma correlação para o cálculo da composição de monômero na fase rica em polímero precisa ser estabelecida. Entretanto, iniciador, modificador e radical devem se distribuir entre as duas fases de acordo com algum coeficiente de partição. Utilizando combinação fatorial ortogonal e regressão linear múltipla, foram calculados oito coeficientes, sendo todos significativos em um nível de confiança de 95%. A correlação empírica resultante é dada a seguir:

$$W_{pp} = 0,24548 - 0,05777X_1 - 0,078337X_2 + 0,0048718X_3 - 0,027386X_1X_2 + 0,0032556X_1X_3 + 0,003281X_2X_3 + 0,0029964X_1X_2X_3 \quad (2.16)$$

onde  $W_{pp}$  é a fração mássica de polímero na fase rica em polímero e  $X_1$ ,  $X_2$  e  $X_3$  são variáveis normalizadas definidas como:

$$X_1 = \frac{T(K) - 498,2}{65} \quad (2.17)$$

$$X_2 = \frac{p(\text{kgf/cm}^2) - 1400}{200} \quad (2.18)$$

$$X_3 = \frac{\overline{M}_w - 100.000}{35.000} \quad (2.19)$$

onde  $T$  é a temperatura e  $p$  é a pressão.

A correlação (2.16) é válida apenas quando todas as variáveis normalizadas ficam dentro do intervalo  $[-1, +1]$ .

## 2.6 Modelagem de Reatores Autoclave

O comportamento do fluxo em reatores autoclave se desvia significativamente dos padrões ideais, ou seja, de um reator do tipo CSTR (*Continuous Stirred Tank Reactor*) ou PFR (*Plug Flow Reactor*). Deste modo, são necessários modelos de mistura mais complexos para representar a não-idealidade do fluxo nestes reatores. Além deste, outros fatores tornam a modelagem deste sistema desafiadora, como a presença de estados estacionários instáveis, a possibilidade de existência de duas fases e a possível formação de gel devido a reações de reticulação (*cross-linking*) (GHIASS & HUTCHINSON, 2004).

As técnicas de modelagem de reatores autoclave mais utilizadas podem ser divididas em duas categorias principais: modelos de compartimentos de tanque agitado e simulações utilizando fluidodinâmica computacional (CFD).

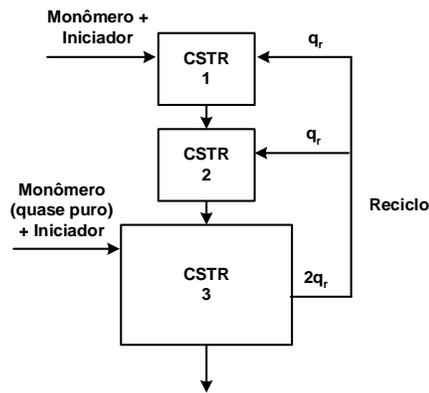
Os modelos de compartimentos de tanque agitado são vantajosos por sua simplicidade e eficiência computacional, sendo classificados como “macromodelos”, por considerarem as heterogeneidades da massa reacional em escala macroscópica.

Os modelos que utilizam fluidodinâmica computacional (CFD) proporcionam uma representação mais detalhada da mistura (WELLS & RAY, 2005b), já que podem considerar tanto a macromistura, como os modelos de compartimentos, quanto a micromistura, sendo esta última relacionada às heterogeneidades da mistura em escala microscópica. Porém, a simulação em CFD não inclui por si só a micromistura em seus cálculos, e é necessário incluí-la através de modelos empíricos relacionando a química e a mistura ou através de balanços populacionais em cada célula (unidade de volume para a qual todas as equações devem ser resolvidas).

Com relação à utilização de modelos CFD para a análise da produção de PE, destacam-se os trabalhos de Torvik *et al.* (1995) e Read *et al.* (1997). Torvik *et al.* (1995) simularam um reator autoclave tridimensional utilizando CFD, mas sem um modelo de micromistura. Read *et al.* (1997) criaram um modelo tridimensional de reator autoclave utilizando um pacote de fluidodinâmica computacional chamado Fluent (Fluent Inc., 1993). Neste trabalho, foi utilizado um modelo de micromistura reacional empírico. No entanto, muito possivelmente devido à complexidade do modelo detalhado e do seu custo computacional, esta abordagem não seguiu sendo explorada em trabalhos posteriores, com exceção daquela de Wells e Ray (2005b), na qual foi proposta uma combinação de CFD com modelos de compartimentos. A técnica utilizada por Wells e Ray (2005b) proporciona uma representação detalhada da mistura, como os modelos CFD convencionais, porém permite uma redução significativa do tempo de simulação devido à criação de compartimentos de CSTR compostos por conjuntos de células com temperatura, composição e taxas de reação aproximadamente uniformes.

Georgakis e Marini (1982) propuseram um modelo para reatores autoclave com apenas duas correntes de alimentação, no qual o reator foi dividido em três CSTR's

hipotéticos de diferentes volumes: os dois primeiros, representando uma pequena fração do volume total, levam em consideração a micromistura incompleta do iniciador injetado com o meio reacional, e o terceiro, representando o volume restante do reator, contempla a região onde a maior parte da polimerização do eteno ocorre. No primeiro CSTR é injetada uma corrente de eteno e iniciador, enquanto no terceiro é alimentada uma corrente de eteno quase puro, com uma pequena quantidade de iniciador. Uma corrente partindo do terceiro CSTR para os dois antecessores é incluída para representar o reciclo interno (*backmixing*) da mistura reacional. A Figura 2.7 mostra uma representação esquemática deste modelo de mistura. Esta abordagem foi estendida, posteriormente, por Guiass e Hutchinson (2004) para um reator com múltiplas zonas.



**Figura 2.7:** Representação esquemática do modelo de mistura proposto por Georgakis e Marini (1982) para um reator autoclave.

Outro modelo de compartimentos foi proposto por Chan *et al.* (1993) para reatores autoclave com múltiplas alimentações de monômero e iniciador. Neste, o reator é dividido em seções, cujas fronteiras são definidas por dois pontos de alimentação consecutivos. Cada seção é dividida em dois segmentos: um CSTR principal, considerando a mistura perfeita próxima aos pontos de alimentação, e um PFR, considerando a mistura imperfeita. O segmento PFR é também aproximado por uma série de pequenos segmentos CSTR. Para considerar a recirculação, uma corrente de reciclo é inserida de um segmento CSTR principal (o primeiro da seção) para o CSTR principal da seção anterior.

Topalis *et al.* (1996) apresentaram um modelo semelhante ao de Chan *et al.* (1993), porém dividindo o efeito da recirculação em dois modelos: um modelo de reciclo externo, inserindo uma corrente de reciclo de um segmento CSTR principal para os demais CSTR's da seção anterior, e um modelo de reciclo interno (*backflow*), inserindo uma corrente de reciclo entre cada CSTR e o CSTR imediatamente anterior.

No presente trabalho, o modelo de compartimentos proposto por Chan *et al.* (1993) será utilizado como base, principalmente pelo fato de que o referido modelo foi desenvolvido e testado utilizando dados de um reator de configuração muito similar a do reator industrial aqui estudado. Não será utilizada uma abordagem combinada com modelos CFD uma vez que o objetivo não é obter uma representação detalhada da mistura no reator, mas sim desenvolver uma ferramenta que possua a capacidade de prever a conversão de monômero, as

temperaturas nos pontos de interesse, os consumos de iniciador e o índice de fluidez do produto final, com uma eficiência computacional adequada para utilização em estudos de melhoria de processo.

## Capítulo 3

### Metodologia

O objetivo deste capítulo é apresentar a metodologia utilizada na modelagem de reatores autoclave no presente trabalho. É apresentado um modelo de mistura, um modelo cinético incluindo um modelo da cinética de duas fases, uma modelagem dos momentos e de algumas das principais propriedades do polímero final, os balanços de massa e energia e um modelo de controle. Por fim, é apresentado um breve parecer sobre o *software* de simulação e a metodologia de estimação de parâmetros utilizados.

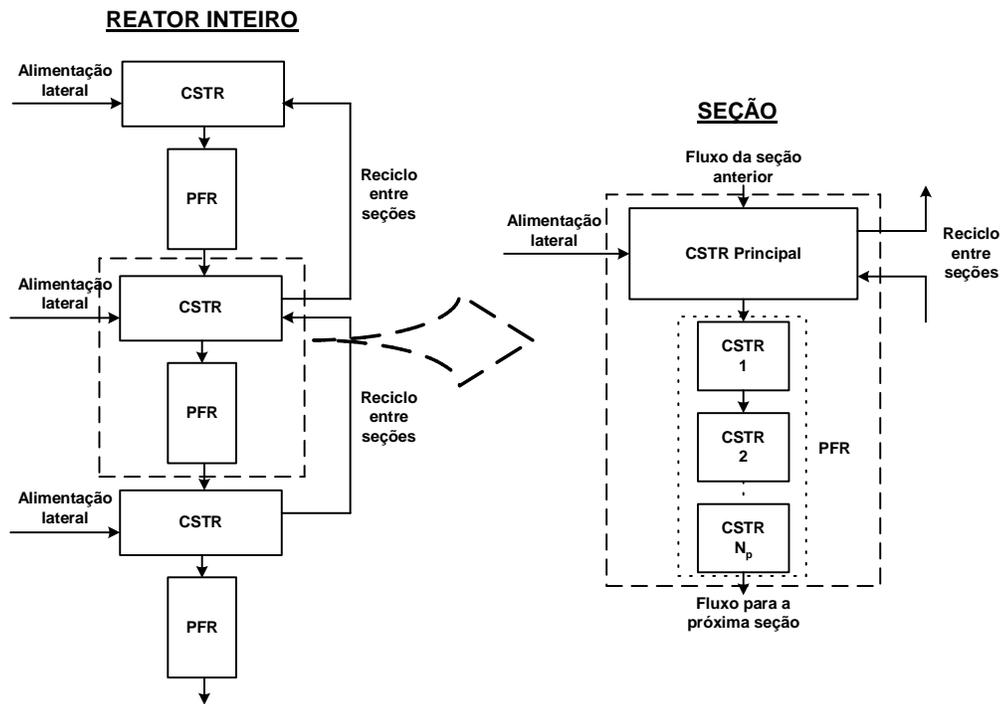
#### 3.1 O Modelo de Mistura

Neste trabalho foi aplicado o modelo matemático para reatores autoclave apresentado por CHAN *et al.* (1993), que consiste em um modelo de compartimentos de tanque agitado. Este modelo considera a natureza imperfeita e recirculante do comportamento da mistura. A principal causa de mistura imperfeita no reator é a tendência do iniciador a se decompor próximo aos pontos de alimentação, não promovendo tanta polimerização quanto se estivesse uniformemente distribuído ao longo do reator (CHAN *et al.*, 1993), enquanto a mistura recirculante se deve às características construtivas do agitador, no qual existem múltiplas pás em diferentes ângulos ao longo do eixo.

Deste modo, o reator é dividido em seções, cujas fronteiras são definidas por dois pontos de alimentação consecutivos. Cada seção é dividida em dois segmentos: um CSTR principal, considerando a mistura perfeita próxima aos pontos de alimentação, e um PFR, considerando a mistura imperfeita. O segmento PFR é também aproximado por uma série de pequenos segmentos CSTR. Para considerar a recirculação, uma corrente de reciclo é inserida

de um segmento CSTR principal (o primeiro da seção) para o CSTR principal da seção anterior. A Figura 3.1 mostra uma representação esquemática do modelo de mistura proposto.

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



**Figura 3.1:** Representação esquemática de um reator inteiro e ampliação de uma “seção” no modelo de mistura proposto, aproximando o segmento PFR para uma série de CSTR’s.

## 3.2 O Modelo Cinético

O modelo cinético utilizado consiste nas seguintes reações (descritas na Seção 2.2.5): iniciação, propagação, terminação por combinação, terminação por desproporcionamento, transferência de cadeia para monômero, transferência de cadeia para polímero, transferência de cadeia para modificador, *backbiting* e cisão beta.

São utilizados apenas peróxidos orgânicos como iniciadores de reação neste trabalho.

Para representar a dependência das constantes de taxa de cada reação em relação à pressão e temperatura foi utilizada a equação descrita por KIPARISSIDES *et al.* (1993):

$$k = k_0 \exp \left[ - \frac{(E_a + pV_a)}{RT} \right] \quad (3.1)$$

onde  $k_0$  é o fator pré-exponencial,  $E_a$  é a energia de ativação,  $p$  é a pressão,  $V_a$  é o volume de ativação,  $R$  é a constante dos gases ideais e  $T$  é a temperatura absoluta.

Valores para  $k_0$ ,  $E_a$  e  $V_a$  podem ser encontrados em diversos artigos publicados sobre modelagem e simulação de reatores de produção de PEBD, porém não se estabeleceu ainda em literatura aberta um conjunto consistente de valores para estas constantes, dada a diversidade de valores encontrada para um mesmo parâmetro nas diferentes referências bibliográficas. Os motivos para isto podem ser a complexidade do mecanismo de reação, o grande número de parâmetros cinéticos a serem identificados e a larga faixa de condições operacionais típicas dos reatores de PEBD (KIPARISSIDES *et al.*, 1993). Deste modo, no presente trabalho os valores de  $k_0$ ,  $E_a$  e  $V_a$  para as reações consideradas no modelo cinético foram estimadas a partir de dados de processo (Seção 4.3.3).

### **3.2.1 Hipótese do Estado Quase Estacionário (QSSH – Quase Steady State Hypothesis)**

A hipótese do estado quase estacionário considera que o tempo de vida de um radical livre é muito inferior ao das demais espécies presentes no meio reacional (CALIANI, 2005), de modo que as taxas de iniciação e terminação dos radicais são aproximadamente iguais.

Simulações realizadas por Mavridis e Kiparissides (1985), Yoon e Rhee (1985) e Zabisky *et al.* (1992) mostraram que os resultados obtidos com e sem a consideração da QSSH são muito próximos. Segundo Neumann (2001), as diferenças são da ordem de 2% para as temperaturas do reator e para a conversão e da ordem de 2 a 7% para as massas molares do polímero formado. O próprio método de medição de massas molares do polímero via GPC (cromatografia de permeação em gel) em si, por exemplo, apresenta um erro da ordem de 10%, que pode ser ainda maior para polímeros com elevado grau de ramificações longas. Deste modo, dadas as ordens de grandeza dos erros envolvidos e a maior facilidade de resolução do sistema de equações diferenciais resultante, por torná-lo menos rígido, a QSSH será considerada neste trabalho.

### 3.2.2 Cinética de Duas Fases

Para representar a cinética de duas fases, foi utilizado o equacionamento descrito na Seção 2.2.6, de acordo à proposta de CHAN *et al.* (1993). Assim, foram feitas as seguintes considerações:

- Uso da correlação empírica (2.16) para calcular a fração mássica de polímero na fase rica em polímero, considerando zero a fração de polímero na fase rica em monômero.
- Equilíbrio termodinâmico.
- Os volumes são aditivos.
- Os valores das constantes cinéticas são os mesmos em ambas as fases.
- Uso de coeficientes de partição em cada fase iguais a um para iniciador, modificador e radical.

Deste modo, a fração mássica de monômero na fase rica em polímero é dada por:

$$W_{Mp} = 1 - W_{Pp} \quad (3.2)$$

A massa de polímero na fase rica em polímero pode ser calculada pela expressão:

$$m_{Pp} = (\rho - [M] \cdot MW_M) V_{i,j} \quad (3.3)$$

onde  $\rho$  é a massa específica,  $[M]$  é a concentração molar de monômero,  $MW$  é massa molar,  $V$  é volume e os índices  $M$ ,  $i$  e  $j$  são referentes ao monômero, ao número da seção e ao número do segmento, respectivamente.

A massa de monômero na fase rica em polímero pode ser dada por:

$$m_{Mp} = \frac{W_{Mp} \cdot m_{Pp}}{(1 - W_{Mp})} \quad (3.4)$$

O volume da fase rica em polímero pode ser calculado por:

$$V_p = \frac{(m_{Pp} + m_{Mp})}{\rho} \quad (3.5)$$

Assim, o volume da fase rica em monômero é dado por:

$$V_m = V_{i,j} - V_p \quad (3.6)$$

Com isto, é possível calcular a concentração molar de monômero na fase rica em polímero:

$$[M]_p = \frac{m_{Mp}}{MW_M \cdot V_p} \quad (3.7)$$

E, por fim, a concentração molar de monômero na fase rica em monômero:

$$[M]_m = \frac{(V_{i,j} \cdot [M] - V_p \cdot [M]_p)}{V_m} \quad (3.8)$$

É importante notar que a formação ou não de duas fases em um mesmo modelo gera alguns complicadores de implementação. Isto porque o número de variáveis e equações envolvido varia de acordo com a condição. Na condição de uma fase, a fase rica em monômero desaparece, de modo que as variáveis da fase polímero são iguais às do balanço de massa do segmento CSTR inteiro e as variáveis  $V_m$  e  $[M]_m$  são iguais a zero.

### 3.3 Método dos Momentos

O método dos momentos consiste em uma técnica estatística para se calcular as massas molares médias do polímero formado. É utilizado para polímeros ramificados ao invés do método da distribuição instantânea de massas molares, uma vez que este último não funciona corretamente nestes casos (FERNANDES, 2002).

A técnica dos momentos simplifica o cálculo das massas molares médias do polímero formado, uma vez que quantificar o número de cadeias poliméricas de cada um dos múltiplos diferentes tamanhos seria um problema intratável.

Os momentos da distribuição de massas molares são obtidos através dos balanços das moléculas de radical (polímero vivo) e polímero (polímero morto) de comprimento de cadeia  $s$  (ZABISKY *et al.*, 1992), de modo que os momentos do polímero vivo são definidos por:

$$[Y_n] = \sum_{s=1}^{\infty} s^n [R^*(s)] \quad (3.9)$$

e os momentos do polímero morto definidos por:

$$[Q_n] = \sum_{s=2}^{\infty} s^n [P(s)] \quad (3.10)$$

onde  $n$  é a ordem do momento,  $s$  é o comprimento de cadeia de radical livre ou polímero,  $R^*$  é o polímero vivo e  $P$  é o polímero morto.

Somente os momentos de ordem zero e um possuem significado físico (CALIANI, 2005):

- $[Y_0]$  – concentração total de radicais livres;
- $[Y_1]$  – concentração total de unidades monoméricas presentes em todas as moléculas de radicais livres;
- $[Q_0]$  – concentração total de moléculas de polímero;
- $[Q_1]$  – concentração total de unidades monoméricas presentes em todas as moléculas de polímero.

Determinar a distribuição completa de massas molares por expansão dos momentos é complexo, uma vez que são requeridos muitos momentos e os ajustes geralmente não são únicos (WELLS e RAY, 2005a). Existem outras técnicas mais apropriadas para isto.

De acordo com Fernandes (2002), a modelagem dos momentos pode ser feita através do método da contribuição de grupos cinéticos. Esta técnica leva em conta que os momentos funcionam como uma função aditiva, e cada momento pode ser obtido pela soma das contribuições individuais de cada tipo de reação no mesmo. Deste modo, o momento genérico “[ $\mu_n$ ]” pode ser expresso da seguinte forma:

$$\frac{d[\mu_n]}{dt} = \sum \text{entradas} - \sum \text{saídas} + \sum \text{contribuição de cada reação} \quad (3.11)$$

onde  $t$  é o tempo.

Em alguns momentos, a contribuição de uma determinada reação pode ser igual a zero.

### 3.3.1 Modelagem dos Momentos

Considerando o modelo cinético proposto na Seção 3.2, assim como o método da contribuição dos grupos cinéticos e a possibilidade de existência de duas fases, tem-se a seguinte expressão para o cálculo do momento de ordem zero do polímero vivo:

$$\frac{d[Y_0]}{dt} = 2 \cdot f \cdot k_d \cdot [I] - k_{tc} \cdot [Y_0]^2 - k_{td} \cdot [Y_0]^2 \quad (3.12)$$

onde  $f$  é o fator de eficiência do iniciador,  $k_d$  é a constante da taxa de reação de decomposição do iniciador,  $[I]$  é a concentração molar de iniciador,  $k_{tc}$  é a constante da taxa de reação de terminação por combinação e  $k_{td}$  é a constante da taxa de reação de terminação por desproporcionamento.

Aplicando a hipótese do estado quase estacionário e isolando  $[Y_0]$ , tem-se:

$$[Y_0] = \left( \frac{2 \cdot f \cdot k_d \cdot [I]}{k_{tc} + k_{td}} \right)^{0,5} \quad (3.13)$$

Como as concentrações de iniciador e radical são consideradas as mesmas tanto na fase rica em monômero quanto na fase rica em polímero, de acordo como o modelo adotado para a cinética de duas fases, o momento de ordem zero do polímero vivo é igual para ambas as fases.

Da mesma forma, pode-se calcular o momento de ordem um do polímero vivo, que, porém, difere para cada fase. Como o termo  $2 \cdot f \cdot k_d \cdot [I]$  possui valor insignificante comparado aos demais termos das equações, o mesmo será desprezado. Para a fase rica em monômero:

$$[Y_1]_m = \frac{k_p \cdot [M]_m \cdot [Y_0]}{k_{tm} \cdot [M]_m + k_{CTA} \cdot [CTA] + k_{beta} + k_{tc} \cdot [Y_0] + k_{td} \cdot [Y_0]} \quad (3.14)$$

onde  $k_p$  é a constante da taxa de reação de propagação,  $k_{tm}$  é a constante da taxa de reação de transferência para monômero,  $k_{CTA}$  é a constante da taxa de reação de transferência para modificador,  $[CTA]$  é a concentração molar de modificador e  $k_{beta}$  é a constante da taxa de reação de cisão beta.

Para a fase rica em polímero:

$$[Y_1]_p = \frac{k_p \cdot [M]_p \cdot [Y_0] + k_{tp} \cdot [Y_0] \cdot [Q_2]}{k_{tm} \cdot [M]_p + k_{CTA} \cdot [CTA] + k_{beta} + k_{tp} \cdot [Q_1] + k_{tc} \cdot [Y_0] + k_{td} \cdot [Y_0]} \quad (3.15)$$

onde  $k_{ip}$  é a constante da taxa de reação de transferência para polímero e  $[Q_1]$  e  $[Q_2]$  são os momentos de ordem um e dois do polímero morto, respectivamente.

O momento de ordem dois do polímero vivo, assim como o de ordem um, também difere entre as fases. Da mesma forma como para as equações do momento de ordem um, o termo  $2.f.k_d.[I]$  será desprezado. Para a fase rica em monômero tem-se:

$$[Y_2]_m = \frac{2.k_p^2.[M]_m^2.[Y_0]}{(k_{im}.[M]_m + k_{CTA}.[CTA] + k_{beta} + k_{tc}.[Y_0] + k_{td}.[Y_0])^2} \quad (3.16)$$

Para a fase rica em polímero:

$$[Y_2]_p = \frac{2.k_p.[M]_p.[Y_1]_p + k_{ip}.[Y_0].[Q_3]}{k_{im}.[M]_p + k_{CTA}.[CTA] + k_{beta} + k_{ip}.[Q_1] + k_{tc}.[Y_0] + k_{td}.[Y_0]} \quad (3.17)$$

onde  $[Q_3]$  é o momento de ordem três do polímero morto.

Para os momentos do polímero morto, há apenas uma expressão para cada ordem, uma vez que só há polímero morto na fase rica em polímero, de acordo com o modelo adotado para a cinética de duas fases. Deste modo, o momento de ordem zero do polímero morto é dado por:

$$V_{i,j} \frac{d[Q_0]}{dt} = [Q_0]_{prev}.F_{out_{prev}} + [Q_0]_{in}.F_{M_{in}} + [Q_0]_{i+1,1}.q_{i+1,1} - [Q_0]_{i,j}.F_{out_{i,j}} - [Q_0]_{i,1}.q_{i,1} \\ + k_{im}.[Y_0].[M]V_{i,j} + k_{CTA}.[CTA].[Y_0]V_{i,j} + k_{beta}.Y_0.V_{i,j} + 0,5.k_{tc}.[Y_0]^2.V_{i,j} + k_{td}.[Y_0]^2.V_{i,j} \quad (3.18)$$

$F$  é a vazão volumétrica e os índices e sub-índices *prev*, *out* e *in* são referentes ao segmento anterior, a saída e a entrada, respectivamente.

O momento de ordem um do polímero morto é expresso por:

$$[Q_1] = [P] \quad (3.19)$$

onde  $[P]$  é a concentração molar de polímero.

E, por fim, o momento de ordem dois do polímero morto é dado por:

$$\begin{aligned}
V_{i,j} \frac{d[Q_2]}{dt} = & [Q_2]_{prev} \cdot F_{out_{prev}} + [Q_2]_{in} \cdot F_{M_m} + [Q_2]_{i+1,1} \cdot q_{i+1,1} - [Q_2]_{i,j} \cdot F_{out_{i,j}} - [Q_2]_{i,1} \cdot q_{i,1} \\
& + k_p^2 \cdot [M]_m^2 \cdot [Y_0] \cdot V_m \cdot \left( \frac{2 \cdot k_{im} \cdot [M]_m + 2 \cdot k_{CTA} \cdot [CTA] + 2 \cdot k_{beta} + 2 \cdot k_{td} \cdot [Y_0] + 3 \cdot k_{tc} \cdot [Y_0]}{(k_{im} \cdot [M]_m + k_{CTA} \cdot [CTA] + k_{beta} + k_{td} \cdot [Y_0] + k_{tc} \cdot [Y_0])^2} \right) \\
& + [Y_0] \cdot V_p \cdot \left( \frac{(k_p \cdot [M]_p + k_{tp} \cdot [Q_2])}{(k_{im} \cdot [M]_m + k_{CTA} \cdot [CTA] + k_{beta} + k_{td} \cdot [Y_0] + k_{tc} \cdot [Y_0] + k_{tp} \cdot [Q_1])^2} \right) \\
& (2 \cdot k_p \cdot [M]_p \cdot (k_{im} \cdot [M]_m + k_{CTA} \cdot [CTA] + k_{beta} + k_{td} \cdot [Y_0] + k_{tc} \cdot [Y_0] + k_{tp} \cdot [Q_1]) + k_{tc} \cdot [Y_0] \cdot (k_p \cdot [M]_p + k_{tp} \cdot [Q_2]))
\end{aligned}
\tag{3.20}$$

### 3.3.2 Técnica de Fechamento dos Momentos

Como se pôde ver na Seção 3.3.1, os termos de contribuição da reação de cisão  $\beta$  nos momentos de ordem dois do polímero vivo e do polímero morto, ambos referentes à fase rica em polímero, são funções de um momento de ordem superior, igual a três. Deste modo, o sistema não é “fechado” quando a reação de cisão  $\beta$  é significativa. Por este motivo, é necessário utilizar uma técnica de fechamento, a qual deve prever adequadamente os momentos de ordem superior em função dos momentos de ordem mais baixa (ZABISKY *et al.*, 1992).

Um dos métodos de fechamento dos momentos mais utilizados é o de Hulburt e Katz, cuja equação é:

$$[Q_3]_{HK} = \frac{[Q_2]}{[Q_1][Q_0]} (2 \cdot [Q_2][Q_0] - [Q_1]^2)
\tag{3.21}$$

Em reatores autoclave sob condições de operação predominantemente em duas fases e em reatores tubulares, as distribuições de massa molar se aproximam de uma distribuição log-normal. Assumindo uma distribuição log-normal, tem-se a seguinte equação de fechamento:

$$[Q_3]_{LN} = [Q_0] \left( \frac{[Q_2]}{[Q_1]} \right)^3
\tag{3.22}$$

Zabisky *et al.* (1992) compararam os resultados obtidos através do método de fechamento de Hulburt e Katz e do método log-normal com dados de um reator tubular industrial, e verificaram que o método de Hulburt e Katz subestima o valor de  $[Q_3]$ , enquanto o método log-normal superestima o mesmo, de modo que através da média geométrica dos dois métodos se atingiu o melhor resultado:

$$[Q_3]_{MG} = ([Q_3]_{HK} \cdot [Q_3]_{LN})^{0,5}
\tag{3.23}$$

Deste modo, o método da média geométrica pode ser expresso pela equação:

$$[Q_3]_{MG} = \left(2 \cdot [Q_2][Q_0] - [Q_1]^2\right)^{0.5} \left(\frac{[Q_2]}{[Q_1]}\right)^2 \quad (3.24)$$

### 3.4 Modelagem das Massas Molares e do Índice de Fluidez do Polímero

Calculados os momentos do polímero morto de ordem zero a três, é possível obter as massas molares médias do polímero.

A massa molar média em número é calculada pela equação:

$$\overline{M}_n = MW_M \cdot \frac{[Q_1]}{[Q_0]} \quad (3.25)$$

A massa molar média em massa é dada por:

$$\overline{M}_w = MW_M \cdot \frac{[Q_2]}{[Q_1]} \quad (3.26)$$

E a massa molar média z é calculada por:

$$\overline{M}_z = MW_M \cdot \frac{[Q_3]}{[Q_2]} \quad (3.27)$$

Sperati *et al.* (1953) apresentaram uma correlação entre a massa molar média em número e o índice de fluidez do polietileno com o seguinte formato:

$$\ln(IF) = A_{IF} + B_{IF} \cdot \overline{M}_n \quad (3.28)$$

onde  $A_{IF}$  e  $B_{IF}$  são parâmetros estimados com dados experimentais. A equação foi validada para uma faixa de massa molar média em número de 15.000 a 50.000 kg/kmol.

Neumann (2001) verificou, utilizando dados experimentais de índice de fluidez e massas molares médias de PEBD produzido em uma planta tubular industrial, que, para a faixa de índice de fluidez e tipo de distribuição de massa molar avaliada, o índice de fluidez apresenta uma forte correlação com a massa molar média em massa, de forma análoga à correlação apresentada por Sperati *et al.* (1953) utilizando a massa molar média em número:

$$\ln(IF) = A_{IF} + B_{IF} \overline{M_w} \quad (3.29)$$

McAuley *et al.* (1990) já havia validado esta expressão com dados de uma planta industrial de um processo fase gás para produção de um copolímero de eteno.

Ambos os modelos de índice de fluidez apresentados serão testados quanto à sua adequação às resinas simuladas (Seção 4.3.6 e 4.3.7).

### 3.5 Balanços de Massa e Energia

Considerando o modelo de mistura descrito na Seção 3.1, um modelo matemático pode ser construído através das equações de balanço de massa e energia para um único segmento (CHAN *et al.*, 1993). Os balanços de massa para os componentes e o balanço de energia em um segmento têm a forma geral:

$$\begin{aligned} \text{acúmulo no segmento} &= \text{saída do segmento anterior} \\ &+ \text{alimentação lateral ao segmento} \\ &+ \text{reciclo do segmento posterior} \\ &- \text{saída para o segmento posterior} \\ &- \text{reciclo para o segmento anterior} \\ &+ \text{geração pela reação} \end{aligned} \quad (3.30)$$

Cinco componentes estão presentes no meio reacional em estudo: monômero, iniciador, modificador, polímero e radicais em crescimento. O balanço de massa de monômero em um segmento é dado por:

$$\begin{aligned} V_{i,j} \frac{d[M]_{i,j}}{dt} &= [M]_{prev} \cdot F_{out_{prev}} + [M]_{in} \cdot F_{M_{in}} + [M]_{i+1,1} \cdot q_{i+1,1} \\ &- [M]_{i,j} \cdot F_{out_{i,j}} - [M]_{i,1} \cdot q_{i,1} - V_{i,j} \cdot k_p \cdot [M]_{i,j} \cdot [Y_0]_{i,j} \end{aligned} \quad (3.31)$$

O balanço de massa de iniciador tem a forma:

$$\begin{aligned} V_{i,j} \frac{d[I]_{i,j}}{dt} &= [I]_{prev} \cdot F_{out_{prev}} + [I]_{in} \cdot F_{I_{in}} + [I]_{i+1,1} \cdot q_{i+1,1} \\ &- [I]_{i,j} \cdot F_{out_{i,j}} - [I]_{i,1} \cdot q_{i,1} - V_{i,j} \cdot k_d \cdot [I]_{i,j} \end{aligned} \quad (3.32)$$

O balanço de massa de modificador é expresso por:

$$V_{i,j} \frac{d[CTA]_{i,j}}{dt} = [CTA]_{prev} \cdot F_{out_{prev}} + [CTA]_{in} \cdot F_{CTA_{in}} + [CTA]_{i+1,1} \cdot q_{i+1,1} - [CTA]_{i,j} \cdot F_{out_{i,j}} - [CTA]_{i,1} \cdot q_{i,1} - V_{i,j} \cdot k_{cta} \cdot [CTA]_{i,j} \cdot [Y_0]_{i,j} \quad (3.33)$$

O balanço de massa de polímero é dado por:

$$V_{i,j} \frac{d[P]_{i,j}}{dt} = [P]_{prev} \cdot F_{out_{prev}} + [P]_{i+1,1} \cdot q_{i+1,1} - [P]_{i,j} \cdot F_{out_{i,j}} - [P]_{i,1} \cdot q_{i,1} + V_{i,j} \cdot k_p \cdot [M]_{i,j} \cdot [Y_0]_{i,j} \quad (3.34)$$

Por fim, o balanço de energia no segmento é expresso por:

$$\begin{aligned} \rho_{i,j} \cdot c_{p_{i,j}} \cdot V_{i,j} \frac{dT_{i,j}}{dt} = & \rho_{prev} \cdot c_{p_{prev}} \cdot F_{out_{prev}} \cdot (T_{prev} - T_{ref}) + \rho_{M_{in}} \cdot c_{p_{M_{in}}} \cdot F_{M_{in}} \cdot (T_{M_{in}} - T_{ref}) \\ & + \rho_{I_{in}} \cdot c_{p_{I_{in}}} \cdot F_{I_{in}} \cdot (T_{I_{in}} - T_{ref}) + \rho_{CTA_{in}} \cdot c_{p_{CTA_{in}}} \cdot F_{CTA_{in}} \cdot (T_{CTA_{in}} - T_{ref}) \\ & + \rho_{i+1,1} \cdot c_{p_{i+1,1}} \cdot q_{i+1,1} \cdot (T_{i+1,1} - T_{ref}) - \rho_{i,j} \cdot c_{p_{i,j}} \cdot F_{out_{i,j}} \cdot (T_{out_{i,j}} - T_{ref}) \\ & - \rho_{i,1} \cdot c_{p_{i,1}} \cdot q_{i,1} \cdot (T_{i,1} - T_{ref}) - \Delta H_r \cdot V_{i,j} \cdot k_p \cdot [M]_{i,j} \cdot [Y_0]_{i,j} \cdot MW_M \end{aligned} \quad (3.35)$$

onde  $c_p$  é a capacidade calorífica a pressão constante,  $T_{ref}$  é a temperatura de referência e  $\Delta H_r$  é o calor de reação.

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

## 3.6 Controle de Temperatura

Para reatores autoclave, são encontradas, em geral, três soluções de estado estacionário para os balanços de massa e energia, sendo duas delas estáveis e uma instável. Uma das soluções estáveis corresponde a uma conversão extremamente baixa. A outra é próxima da conversão completa, levando a uma geração de calor excessiva. Conseqüentemente, uma vez que a solução intermediária de conversão é instável, é necessário um controlador de temperatura para manter o ponto de operação no estado estacionário desejado (CHAN *et al.*, 1993).

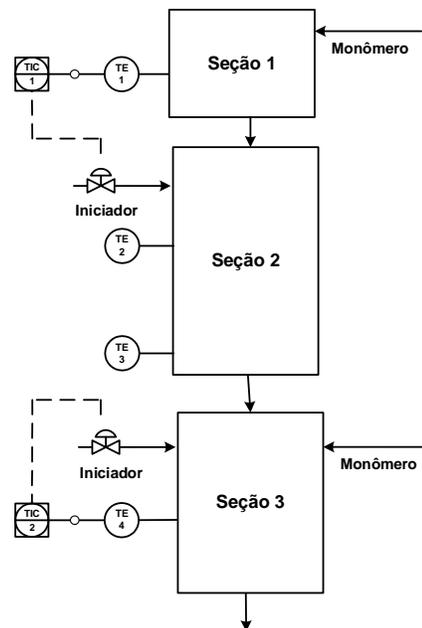
Tendo em vista a condição de estado estacionário instável e o uso de controladores em planta industrial, é recomendável o uso de simulação dinâmica para os reatores autoclave. Neste trabalho serão utilizados controladores do tipo proporcional-integral contínuo para o controle de temperatura, tendo como variável manipulada a vazão de alimentação de iniciadores, de acordo com a equação:

$$F_I = F_{I_{ss}} + K_p (T_{set} - T) + \frac{K_p}{\tau_{INT}} \int_0^t (T_{set} - T) dt \quad (3.36)$$

onde os índices e sub-índices  $ss$  e  $set$  são referentes ao estado estacionário e ao *set point*,  $K_p$  é o ganho proporcional e  $\tau_{INT}$  é a constante de tempo integral.

A inclusão do termo derivativo nos controladores industriais é desejável para que o estado estacionário seja atingido mais rapidamente. Para os objetivos do simulador dos reatores autoclave do presente trabalho, não há benefícios no uso do derivativo.

Qualquer segmento CSTR pode ter sua temperatura controlada através da manipulação da vazão de alimentação de iniciador. Entretanto, a alimentação de iniciador manipulada não se encontra necessariamente próxima ao ponto de temperatura controlada. Utilizando a nomenclatura do modelo desenvolvido, a vazão de iniciador manipulada não é necessariamente a alimentação do mesmo segmento, caso seja um segmento CSTR principal, e nem na mesma seção à qual ele pertence. Isto é possível devido ao efeito do reciclo interno (*backmixing*) da mistura reacional, característico deste tipo de reator. E também, algumas seções não têm alimentação de iniciador, apenas monômero, de modo que o número de controladores de temperatura pode ser diferente do número de seções. A Figura 3.2 mostra uma representação esquemática de um reator com três seções e dois controladores de temperatura, no qual a injeção de iniciador da seção 2 controla uma temperatura da seção 1 e a injeção de iniciador da seção 3 controla uma temperatura desta mesma seção.



**Figura 3.2:** Representação esquemática de um reator com três seções e dois controladores de temperatura.

## 3.7 O Simulador EMSO

O software EMSO (*Environment for Modeling, Simulation and Optimization*) é um simulador dinâmico orientado a equações que implementa uma linguagem de modelagem orientada a objetos (SOARES, 2007). Este também contém um ambiente gráfico onde pode ser feita a modelagem de processos dinâmicos ou estacionários.

No presente trabalho, o simulador EMSO foi utilizado pela primeira vez em uma aplicação relacionada à modelagem de reatores autoclave de produção de PEBD. Algumas vantagens da utilização do EMSO nesta aplicação são a facilidade na composição dos compartimentos do modelo, a biblioteca de modelos disponível e a existência de ambientes de otimização e estimação de parâmetros.

## 3.8 Estimação de Parâmetros

Como naturalmente acontece na modelagem de processos industriais, o modelo desenvolvido depende de diversos parâmetros desconhecidos. Estes parâmetros foram divididos em dois grupos: arbitrados e estimados.

Para os parâmetros estimados no presente trabalho, um problema de estimação de parâmetros foi resolvido com o auxílio do simulador EMSO. A estimação de parâmetros de um modelo consiste em encontrar um conjunto de parâmetros que faça com que o modelo reproduza da melhor forma possível os dados reais da planta (WRIGHT, 1996).

O problema de otimização envolvido no ambiente de estimação de parâmetros do EMSO visa a minimização de uma função objetivo. Neste trabalho a estimação foi feita pela técnica dos mínimos quadrados ponderados, utilizando a função objetivo definida da seguinte forma:

$$\psi = \sum_{y=1}^z \left( \frac{\alpha_{planta\ y} - \alpha_{modelo\ y}}{\sigma_y} \right)^2 \quad (3.37)$$

onde  $z$  é o número de variáveis incluídas na função objetivo,  $\alpha$  é o valor da variável de saída,  $\sigma$  é o desvio padrão da variável e os índices *planta* e *modelo* são referentes à planta e ao modelo, respectivamente. Em função da indisponibilidade de réplicas das medições ou outras alternativas para os desvios padrões, o valor de sigma foi arbitrado com base na confiabilidade do dado de planta que está sendo utilizado, ou seja, quanto maior a confiabilidade do dado maior o peso e menor o sigma. Ao arbitrar um valor para o peso, deve-

se também levar em conta a ordem de grandeza da variável envolvida, de modo que o peso do respectivo termo na função objetivo fique adequado.

No EMSO podem ser feitas estimações de parâmetros tanto para modelos estacionários quanto dinâmicos. Para estimações estacionárias utilizam-se dados de planta em instantes nos quais a planta estava operando aproximadamente em estado estacionário. Para estimações dinâmicas utilizam-se dados de planta ao longo do tempo. Neste trabalho foram feitas estimações estacionárias, devido ao fato de não se ter medições contínuas das propriedades do produto final. Os dados de planta foram coletados em instantes ao redor dos quais não houve mudanças de *set point* das variáveis controladas nem perturbações significativas nas variáveis do processo que pudessem afetar as variáveis do sistema reacional naqueles instantes.

Como restrições do problema de otimização que é resolvido na estimação de parâmetros, são arbitradas faixas de valores dentro das quais os parâmetros a serem estimados podem variar. Também, para cada parâmetro a ser estimado é arbitrado um valor inicial. O problema de otimização resultante foi resolvido utilizando-se o algoritmo “complex” disponível no simulador EMSO. Este código implementa um método de otimização de busca direta, do tipo poliedros flexíveis (WRIGHT, 1996).

# Capítulo 4

## Resultados e Discussão

Neste trabalho, o modelo matemático apresentado no Capítulo 3 foi implementado no simulador dinâmico de processos EMSO. Este modelo é composto por sete partes principais:

- Modelo de mistura;
- Modelo cinético;
- Modelo da cinética de duas fases;
- Modelagem dos momentos;
- Modelagem das massas molares e do índice de fluidez do polímero;
- Balanços de massa e energia;
- Modelo de controle.

Em função da complexidade do modelo, primeiramente a configuração de reatores hipotéticos com apenas uma e duas seções foi simulada. Esta etapa teve como finalidade comparar os resultados do simulador desenvolvido com os resultados obtidos por CHAN *et al.* (1993) e realizar uma análise de sensibilidade dos parâmetros de mistura do modelo.

Num segundo momento, reproduziu-se a configuração dos reatores de uma planta industrial com tecnologia “*Dual Autoclave*”, a qual consiste de um sistema reacional com dois reatores autoclave de alta pressão em série e um trocador de calor do tipo bitubular entre eles, para resfriamento da corrente que sai do primeiro para o segundo reator. Foram simuladas condições reais de operação de dois *grades* (resinas) de PEBD distintos:

1. Um *grade* com distribuição de massa molar larga (polidispersão alta), caracterizada pela formação de um “ombro” de altíssimas massas molares, produzido em condições predominantemente de uma fase;
2. Um *grade* com distribuição estreita (polidispersão baixa), produzido em condições predominantemente de duas fases.

Inicialmente, os parâmetros do modelo de mistura foram arbitrados de acordo com o volume e a vazão de alimentação de cada seção, e os parâmetros do modelo cinético utilizados foram os mesmos de CHAN *et al.* (1993). Após isto, foi criada uma rotina de estimação de parâmetros no EMSO, a fim de ajustar o modelo à planta industrial. Para aumentar a capacidade de reprodução da planta pelo modelo, a estimação de parâmetros foi feita utilizando dados de três lotes de cada *grade*.

## 4.1 Reator de Uma Seção

Foram realizadas simulações para um reator de uma única seção com as mesmas condições de operação utilizadas por CHAN *et al.* (1993) (Tabela 4.1), a fim de comparar os resultados e fazer uma análise de sensibilidade de dois dos três parâmetros do modelo de mistura,  $\theta_j$  e  $N_{PFR}$ . O parâmetro  $q_{ji}$ , que é a razão de reciclo, só existe quando há mais de uma seção no reator.

**Tabela 4.1:** Condições de operação das simulações – 1 seção.

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

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

$$k_d = 8,843 \times 10^{12} \exp\left(-\frac{15.715,0}{T} - \frac{0,15811 \cdot p}{T}\right) \quad (4.1)$$

onde  $k_d$  é em  $s^{-1}$ ,  $T$  em Kelvin e  $p$  em  $kgf/cm^2$  (CHAN *et al.*, 1993).

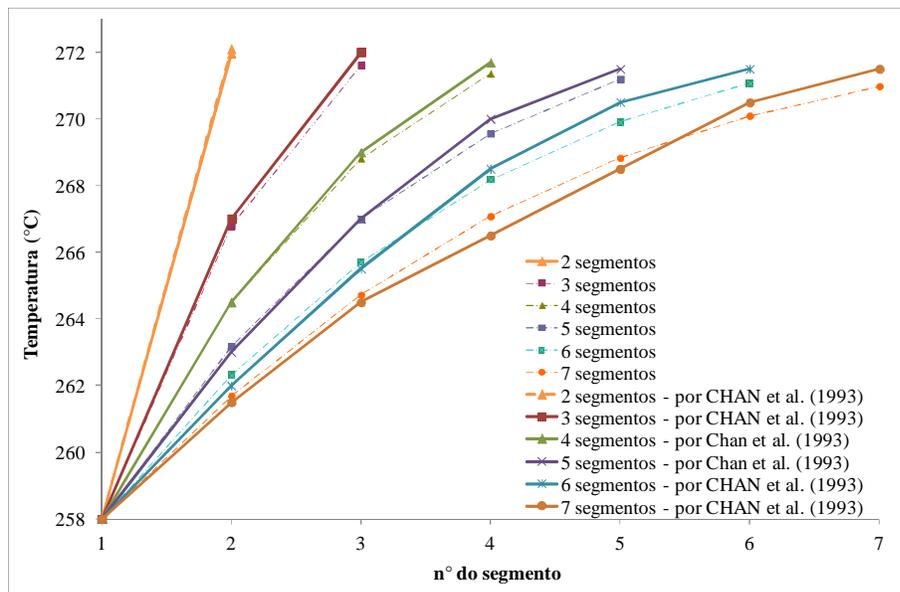
Os demais parâmetros cinéticos utilizados para as simulações encontram-se na Tabela 4.2 (CHAN *et al.*, 1993).

**Tabela 4.2:** Parâmetros cinéticos utilizados nas simulações.

	Fator de Frequência	Energia de Ativação (cal/mol)
Propagação (cm <sup>3</sup> /mol.s)	1,0 x 10 <sup>9</sup>	-5.245,0
Terminação por combinação (cm <sup>3</sup> /mol.s)	3,0 x 10 <sup>11</sup>	-3.950,0
Terminação por desproporcionamento (cm <sup>3</sup> /mol.s)	3,0 x 10 <sup>11</sup>	-3.950,0
Cisão $\beta$ (s <sup>-1</sup> )	7,3 x 10 <sup>6</sup>	-11.315,0
Transferência para polímero (cm <sup>3</sup> /mol.s)	2,0 x 10 <sup>8</sup>	-9.500,0

CHAN *et al.* (1993) realizou as simulações através de um programa próprio desenvolvido em FORTRAN, enquanto no presente trabalho foi utilizado o simulador EMSO.

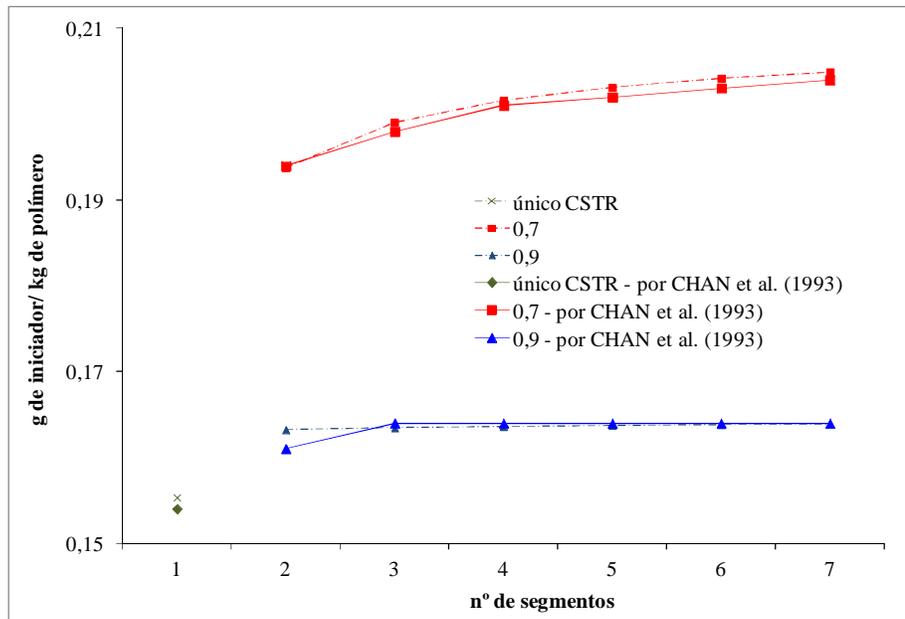
A Figura 4.1 apresenta os perfis de temperatura ao longo da seção quando diferentes números de segmentos são utilizados, com  $\theta_j = 0,9$ . Conforme o número de segmentos aumenta, de dois a sete, a elevação de temperatura é mais suave e o valor da temperatura no último segmento da seção diminui.



**Figura 4.1:** Efeito do número de segmentos nas temperaturas de reação em uma única seção, com  $\theta_j = 0,9$ .

A Figura 4.2 apresenta o consumo de iniciador, que consiste na massa de iniciador requerida para produzir uma determinada quantidade de polímero, quando diferentes números de segmentos são utilizados, com  $\theta_j = 0,7$ ,  $\theta_j = 0,9$  e  $\theta_j = 1,0$  (único CSTR). Pode ser visto que a proximidade com a mistura perfeita, o que significa valores mais altos de  $\theta_j$ , leva a um menor consumo de iniciador para uma mesma produção de polímero. E também, para valores mais baixos de  $\theta_j$ , o consumo de iniciador tende a estar mais suscetível a aumentar conforme o número de segmentos aumenta. Pode-se observar também que os resultados obtidos neste trabalho são bastante similares aos de CHAN *et al.* (1993), sendo que algumas diferenças

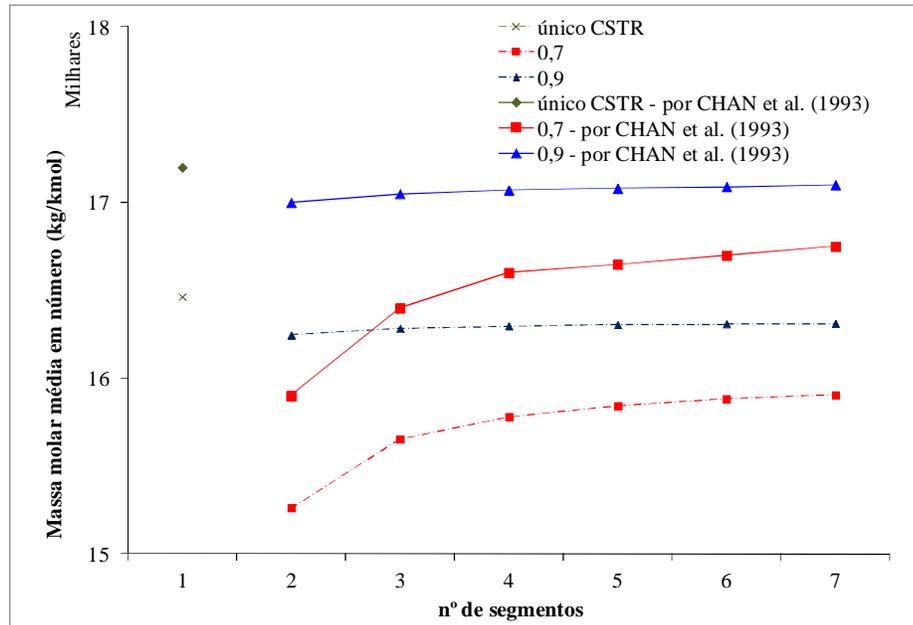
podem ter ocorrido devido à falta de informações sobre os dados de entrada utilizados nas simulações de CHAN *et al.* (1993).



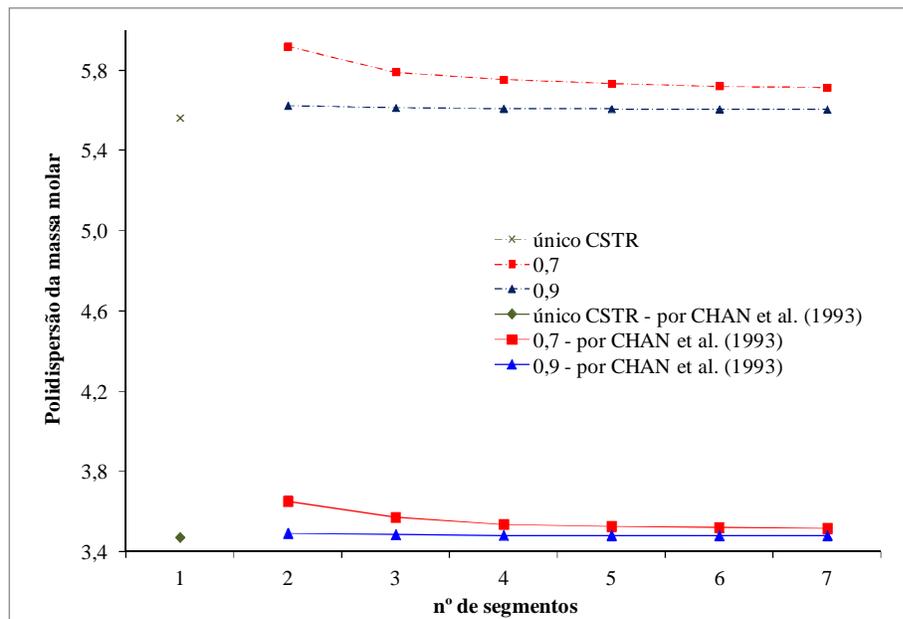
**Figura 4.2:** Efeito do número de segmentos no consumo de iniciador em uma única seção, com  $\theta_j = 0,7$ ,  $\theta_j = 0,9$  e  $\theta_j = 1,0$ .

A Figura 4.3 apresenta a massa molar média em número do polímero quando diferentes números de segmentos são utilizados, com  $\theta_j = 0,7$ ,  $\theta_j = 0,9$  e  $\theta_j = 1,0$  (único CSTR). Com o aumento do número de segmentos, a elevação de temperatura na seção vai se tornando mais gradativa (vide Figura 4.1), de modo que o polímero final tenderá a uma massa molar média em número mais alta, por ter sido produzido em temperaturas intermediárias mais baixas. Para um único CSTR, obtém-se a maior massa molar média em número, porque o polímero é todo produzido na temperatura mais baixa, e, deste modo, quanto menor o valor de  $\theta_j$  menor será a massa molar média em número do polímero final (CHAN *et al.*, 1993).

A Figura 4.4 apresenta a polidispersão das massas molares médias do polímero quando diferentes números de segmentos são utilizados, com  $\theta_j = 0,7$ ,  $\theta_j = 0,9$  e  $\theta_j = 1,0$  (único CSTR). Com o aumento do número de segmentos, a elevação de temperatura na seção vai se tornando mais gradativa (vide Figura 4.1), de modo que o polímero final tenderá a ser menos ramificado, por ter sido produzido em temperaturas intermediárias mais baixas, e conseqüentemente a sua distribuição de massa molar será mais estreita, ou seja, de menor polidispersão. Para um único CSTR obtém-se a menor polidispersão, porque o polímero é todo produzido na temperatura mais baixa, e, deste modo, quanto menor o valor de  $\theta_j$  maior será a polidispersão das massas molares médias do polímero final (CHAN *et al.*, 1993).



**Figura 4.3:** Efeito do número de segmentos na massa molar média em número do polímero produzido em uma única seção, com  $\theta_j = 0,7$ ,  $\theta_j = 0,9$  e  $\theta_j = 1,0$ .



**Figura 4.4:** Efeito do número de segmentos na polidispersão das massas molares médias do polímero produzido em uma única seção, com  $\theta_j = 0,7$ ,  $\theta_j = 0,9$  e  $\theta_j = 1,0$ .

A Tabela 4.3 apresenta a conversão aproximada e a vazão de iniciador para  $\theta_j = 0,9$  obtidas por CHAN *et al.* (1993) e pelo presente trabalho.

**Tabela 4.3:** Resultados de conversão e vazão de iniciador para  $\theta_j = 0,9$ .

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

Pode-se, então, observar que todos os resultados obtidos neste trabalho para o reator de uma seção são bastante similares aos de CHAN *et al.* (1993). Algumas diferenças podem ter ocorrido devido à falta de informações sobre os dados de entrada utilizados nas simulações de CHAN *et al.* (1993) e à não inclusão do efeito de formação de gel na modelagem aqui empregada. As massas específicas e os calores específicos dos componentes, por exemplo, tiveram que ser arbitrados. Além disso, os parâmetros de transferência para polímero reportados na Tabela 4.2 foram utilizados por CHAN *et al.* (1993) como aproximação inicial e posteriormente foram ajustados, porém os valores finais ajustados não foram apresentados em seu trabalho.

## 4.2 Reator de Duas Seções

Foram realizadas simulações para um reator de duas seções com as mesmas condições de operação utilizadas por CHAN *et al.* (1993) (Tabela 4.4), a fim de comparar os resultados e fazer uma análise de sensibilidade dos três parâmetros do modelo de mistura,  $\theta_j$ ,  $N_{PFR}$  e  $q_j$ . Assim como no caso anterior, de uma seção, alguns dados de entrada tiveram que ser arbitrados, como as massas específicas e os calores específicos dos componentes, e a constante de transferência para polímero teve que ser ajustada.

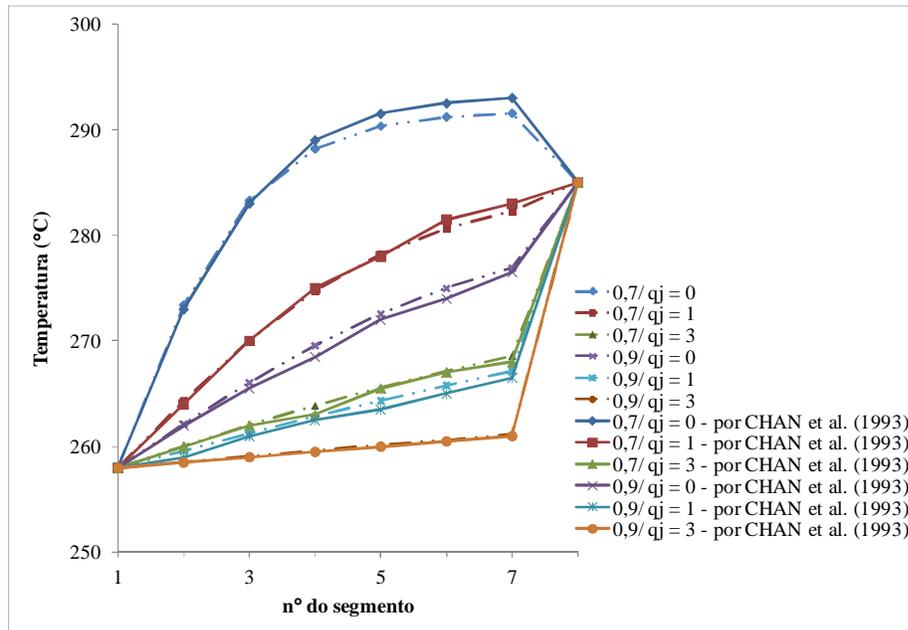
**Tabela 4.4:** Condições de operação das simulações – 2 seções.

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

O iniciador utilizado foi o di-terc-butil peróxido, assim como no caso de uma única seção, e sua constante de decomposição foi calculada também pela Equação (4.1) da Seção 4.1.

Os parâmetros cinéticos utilizados para as simulações encontram-se na Tabela 4.2.

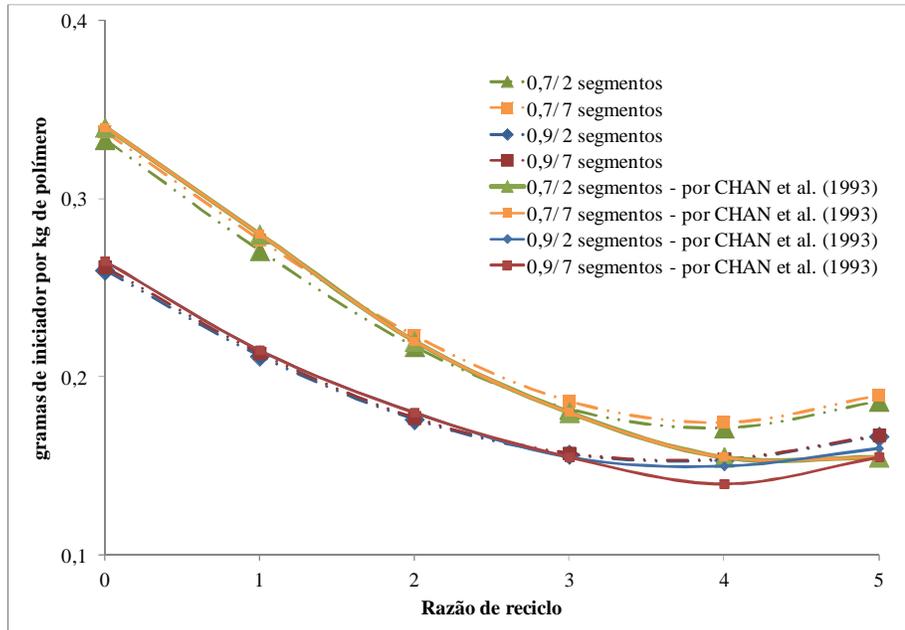
A Figura 4.5 apresenta os perfis de temperatura ao longo da 1ª seção para  $\theta_j = 0,7$  e  $\theta_j = 0,9$ , com  $N_{PFR}$  constante e igual a 6, quando diferentes razões de reciclo são utilizadas, mantendo-se a temperatura da 2ª seção constante em 285°C. Conforme a razão de reciclo aumenta, para um mesmo  $\theta_j$ , o perfil de temperatura da 1ª seção vai se tornando mais suave, ou seja, a diferença de temperatura entre o 1º e o último segmento da seção diminui. Deste modo, quanto maior o  $q_j$ , mais próxima de um reator CSTR estará a seção. O aumento do parâmetro  $\theta_j$ , para uma mesma razão de reciclo, tem efeito similar, ou seja, aproxima o comportamento da seção ao de um CSTR.



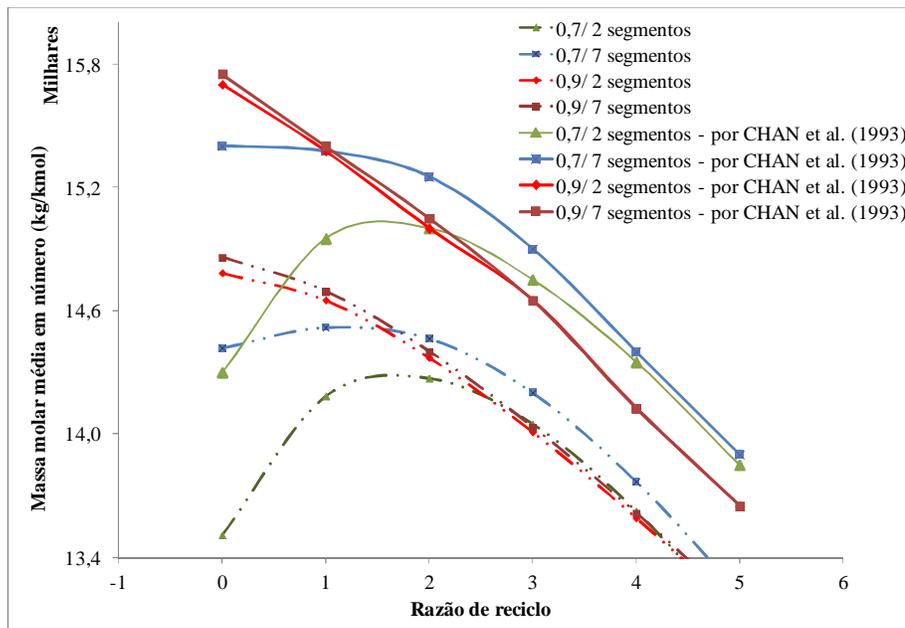
**Figura 4.5:** Efeito dos parâmetros  $\theta_j$  e  $q_j$  nas temperaturas de reação da 1ª seção, mantendo-se  $N_{PFR} = 6$  e 285°C na 2ª seção, com  $\theta_j = 0,7$  e  $\theta_j = 0,9$  e  $q_j = 0$ ,  $q_j = 1$  e  $q_j = 3$ .

A Figura 4.6 apresenta o consumo de iniciador, que consiste na massa de iniciador requerida para produzir uma determinada quantidade de polímero, quando diferentes razões de reciclo são utilizadas, combinando-se  $\theta_j = 0,7$  e  $\theta_j = 0,9$  com  $N_{PFR} = 1$  e  $N_{PFR} = 6$ . Assim como observado no caso de uma única seção, uma mistura perfeita, através de valores mais altos de  $\theta_j$  e neste caso também de  $q_j$ , leva a um menor consumo de iniciador para uma mesma produção de polímero. Também, pode ser visto que o parâmetro  $N_{PFR}$  tem um efeito muito menor no consumo de iniciador do que  $\theta_j$  e  $q_j$ , e o parâmetro  $q_j$  se sobressai em relação aos demais para valores a partir de 4, aproximadamente.

A Figura 4.7 apresenta a massa molar média em número do polímero quando diferentes razões de reciclo são utilizadas, combinando-se  $\theta_j = 0,7$  e  $\theta_j = 0,9$  com  $N_{PFR} = 1$  e  $N_{PFR} = 6$ . Assim como observado no consumo de iniciador (Figura 4.6), o parâmetro  $N_{PFR}$  tem um efeito muito menor na massa molar média em número do polímero do que  $\theta_j$  e  $q_j$ , e o parâmetro  $q_j$  se sobressai em relação aos demais para valores da ordem de 4 e 5.



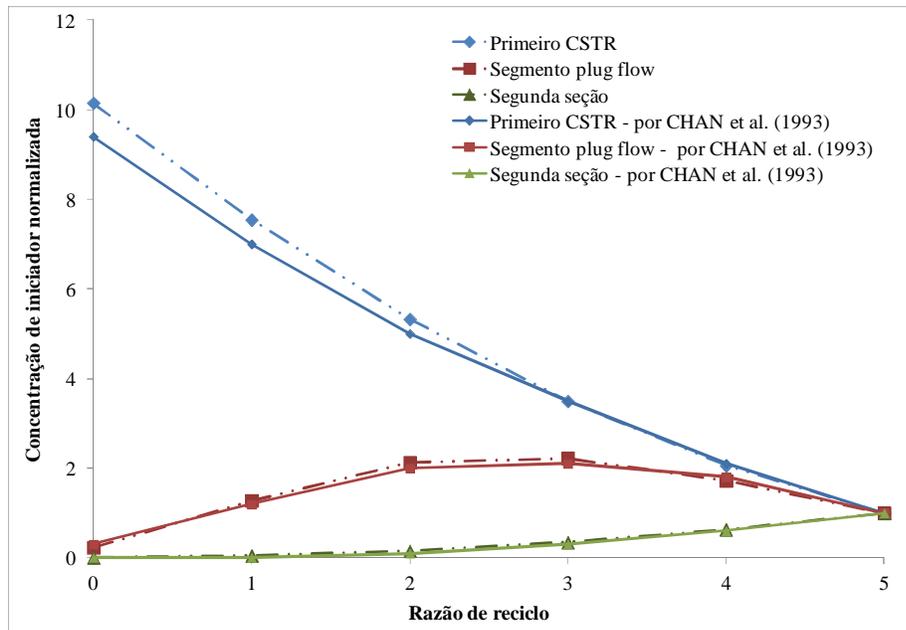
**Figura 4.6:** Efeito dos parâmetros  $\theta_j$ ,  $N_{PFR}$  e  $q_j$  no consumo de iniciador para um reator de duas seções, com  $\theta_j = 0,7$  e  $\theta_j = 0,9$  e  $N_{PFR} = 1$  e  $N_{PFR} = 6$ .



**Figura 4.7:** Efeito dos parâmetros  $\theta_j$ ,  $N_{PFR}$  e  $q_j$  na massa molar média em número do polímero produzido para um reator de duas seções, com  $\theta_j = 0,7$  e  $\theta_j = 0,9$  e  $N_{PFR} = 1$  e  $N_{PFR} = 6$ .

O comportamento da massa molar média em número com o aumento da razão de reciclo não é o mesmo para os diferentes valores de  $\theta_j$  e  $N_{PFR}$ , uma vez que, neste caso onde existem duas seções, há dois efeitos concorrentes, podendo um se sobressair em relação ao outro. O primeiro efeito está relacionado à concentração de iniciador no segmento CSTR

principal da primeira seção, a qual diminui com o aumento da razão de reciclo, conforme pode ser visto na Figura 4.8, propiciando o aumento da massa molar média em número do polímero. Ao mesmo tempo, há um segundo efeito que é o aumento da concentração de iniciador na segunda seção, causando uma redução da massa molar média em número do polímero. No caso em que  $\theta_j = 0,7$  e  $N_{PFR} = 1$ , pode-se ver claramente na Figura 4.7 que a massa molar média em número passa por um ponto de máximo quando  $q_j = 2$ , o que significa uma inversão da preponderância dos dois efeitos (CHAN *et al.*, 1993).



**Figura 4.8:** Efeito da razão de reciclo na concentração de iniciador em cada segmento para um reator de duas seções, com  $\theta_j = 0,7$  e  $N_{PFR} = 1$ .

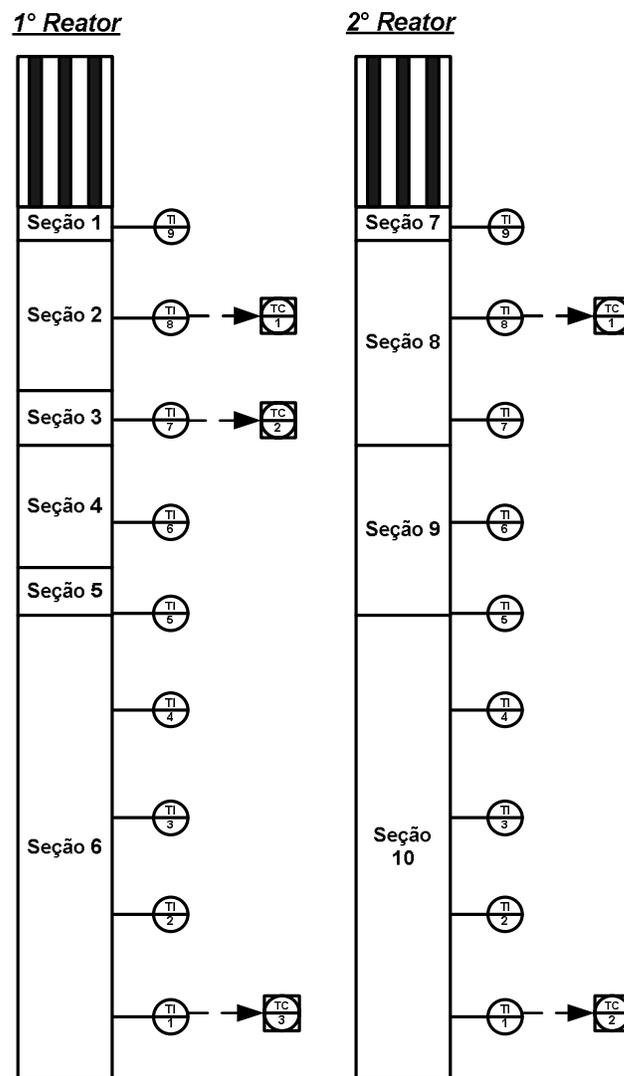
Também para o reator de duas seções os resultados obtidos neste trabalho são bastante similares aos de CHAN *et al.* (1993), podendo-se atribuir as pequenas diferenças observadas à falta de informações sobre os dados de entrada utilizados nas simulações de CHAN *et al.* (1993).

## 4.3 Reatores Industriais

Conforme descrito no início do presente capítulo, reproduziu-se neste trabalho a configuração dos reatores industriais de uma planta com tecnologia “Dual Autoclave” e suas condições de operação para dois *grades* distintos. A seguir serão apresentados e discutidos os resultados obtidos via simulação comparados aos valores reais da planta industrial em questão.

### 4.3.1 Configuração dos Reatores Industriais

A Figura 4.9 mostra uma representação esquemática dos reatores industriais em estudo divididos em seções, conforme o modelo de mistura proposto por CHAN *et al.* (1993). A configuração das alimentações laterais do primeiro reator resulta em um modelo com seis seções, e a configuração do segundo reator resulta em quatro seções. Cada reator industrial possui nove medições de temperatura, uniformemente distribuídas ao longo de seu eixo vertical, cujas posições aproximadas também se encontram representadas na Figura 4.9. No primeiro reator há três temperaturas controladas e no segundo reator há duas, as quais estão indicadas na Figura 4.9 através de um “TC”.



**Figura 4.9:** Representação esquemática do modelo dos reatores industriais em estudo.

As posições das alimentações de eteno e peróxido não serão apresentadas por questões de sigilo.

### 4.3.2 Variáveis de Entrada e Saída do Modelo

A Tabela 4.5 apresenta as variáveis de entrada do modelo, com suas respectivas quantidades e fontes de obtenção dos dados de planta. As variáveis cuja fonte é medição são aquelas que possuem medição direta na planta industrial. As variáveis cuja fonte é cálculo não possuem medição direta na planta, e foram calculadas utilizando outras medições disponíveis e dados de literatura.

**Tabela 4.5:** Variáveis de entrada do modelo.

Variável de entrada	Quantidade	Fonte
Vazão volumétrica de alimentação de eteno/ modificador	5	Cálculo
Concentração molar de eteno na corrente de alimentação	5	Cálculo
Concentração molar de modificador na corrente de alimentação	5	Cálculo
Concentração molar de peróxido na corrente de alimentação	5*	Cálculo
Pressão das correntes de alimentação	2	Medição
Temperatura das correntes de alimentação de eteno/ modificador	5	Medição
Temperatura das correntes de alimentação de solução de peróxidos	5	Medição
<b>Total</b>	<b>32</b>	<b>-</b>

\* Mínimo de 5 concentrações, a depender da quantidade de tipos de peróxido presentes na solução de cada ponto de injeção nos reatores.

As variáveis medidas não passaram por nenhum tratamento antes de serem utilizadas. Para a coleta das mesmas, foi escolhido um ponto em que a planta estava operando aproximadamente em estado estacionário.

A vazão mássica total de eteno na corrente de descarga do compressor secundário da planta, a qual se divide entre as cinco alimentações dos reatores, foi calculada através da equação do compressor, disponibilizada pelo fabricante do equipamento, uma vez que não há medição nem desta vazão nem das vazões de alimentação dos reatores. Como o compressor secundário é do tipo volumétrico, sua vazão volumétrica é constante, de modo que ao relacioná-la com a massa específica do gás na sucção tem-se uma aproximação da vazão mássica que entra no compressor. Para este cálculo, foram utilizadas as medições de pressão e temperatura existentes na sucção do compressor. Por questões de sigilo, a equação do compressor secundário da planta não será apresentada.

A vazão mássica total de modificador injetada na planta é medida. Deste modo, calcularam-se as frações mássicas de eteno e modificador na corrente de descarga do compressor secundário:

$$W_M = \frac{\dot{m}_{M_{in}}}{\dot{m}_{M_{in}} + \dot{m}_{CTA_n}} \quad (4.2)$$

$$W_{CTA} = \frac{\dot{m}_{CTA_n}}{\dot{m}_{M_{in}} + \dot{m}_{CTA_n}} \quad (4.3)$$

onde  $\dot{m}$  é a vazão mássica.

Para o cálculo das vazões mássicas de cada uma das cinco correntes de alimentação de eteno e modificador nos reatores, utilizaram-se os valores medidos de vazão mássica de solução de peróxidos, considerando que cada vazão de peróxidos é proporcional à sua correspondente vazão de gás (eteno e modificador), conforme expresso na equação:

$$\left( \dot{m}_{M_{in}} + \dot{m}_{CTA_n} \right)_e = \frac{\left( \sum_{x=1}^x \left( \dot{m}_{I_{in}} \right)_x \right)_e}{\sum_{e=1}^e \left( \sum_{x=1}^x \left( \dot{m}_{I_{in}} \right)_x \right)_e} \cdot \left( \dot{m}_{M_{in}} + \dot{m}_{CTA_n} \right) \quad (4.4)$$

onde  $e$  é o número da alimentação de eteno e modificador e da alimentação de peróxido correspondente e  $x$  é o número de tipos de peróxido presentes na solução. Assim, tem-se que:

$$\left( \dot{m}_{M_{in}} \right)_e = W_M \left( \dot{m}_{M_{in}} + \dot{m}_{CTA_n} \right)_e \quad (4.5)$$

$$\left( \dot{m}_{CTA_n} \right)_e = W_{CTA} \left( \dot{m}_{M_{in}} + \dot{m}_{CTA_n} \right)_e \quad (4.6)$$

Para transformar as vazões mássicas de eteno e modificador em vazões volumétricas, basta dividi-las por suas respectivas massas específicas:

$$\left( F_{M_{in}} \right)_e = \frac{\left( \dot{m}_{M_{in}} \right)_e}{\left( \rho_{M_{in}} \right)_e} \quad (4.7)$$

$$\left( F_{CTA_n} \right)_e = \frac{\left( \dot{m}_{CTA_n} \right)_e}{\left( \rho_{CTA_n} \right)_e} \quad (4.8)$$

As concentrações molares de eteno e modificador em cada uma das cinco correntes de alimentação dos reatores foram calculadas através das equações:

$$([M]_{in})_e = \frac{\left( \dot{m}_{M_{in}} \right)_e}{MW_M \cdot (F_{M_{in}})_e} \quad (4.9)$$

$$([CTA]_{in})_e = \frac{\left( \dot{m}_{CTA_{in}} \right)_e}{MW_{CTA} \cdot (F_{CTA_{in}})_e} \quad (4.10)$$

A concentração molar de um determinado peróxido numa dada corrente de alimentação dos reatores depende da quantidade de solvente utilizada e das quantidades dos demais peróxidos presentes na solução. Por exemplo, para uma solução de peróxidos composta dos peróxidos  $PX_1$  e  $PX_2$ , tem-se que as concentrações molares de cada um deles são dadas por:

$$[PX_1] = \frac{m_{PX_1}}{(m_{PX_1} + m_{PX_2} + m_{solvente})} \cdot \frac{\rho_{solução}}{MW_{PX_1}} \quad (4.11)$$

$$[PX_2] = \frac{m_{PX_2}}{(m_{PX_1} + m_{PX_2} + m_{solvente})} \cdot \frac{\rho_{solução}}{MW_{PX_2}} \quad (4.12)$$

onde  $m$  é a massa e os índices  $PX_1$ ,  $PX_2$ ,  $solução$  e  $solvente$  são referentes ao peróxido  $PX_1$ , ao peróxido  $PX_2$ , à solução de peróxidos e ao solvente, respectivamente. Nesta mesma solução, composta por  $PX_1$  e  $PX_2$ , a concentração total de iniciador é dada por:

$$[I] = [PX_1] + [PX_2] \quad (4.13)$$

A qualidade dos dados de entrada do modelo é um fator de extrema importância a ser considerado na avaliação dos resultados obtidos na simulação. A grande dificuldade que se encontra na modelagem de sistemas industriais é a obtenção de saídas precisas utilizando-se as medições disponíveis.

A Tabela 4.6 apresenta as variáveis de saída do modelo, com suas respectivas quantidades e fontes de obtenção dos dados de planta. Estão sendo reportadas como variáveis de saída do modelo apenas aquelas que possuem uma fonte de comparação com o valor obtido na planta industrial. Por exemplo: valores de temperatura do reator que não possuem ponto de medição na planta não estão sendo contabilizados como saídas do modelo.

A conversão total da planta foi calculada através da seguinte expressão:

$$conv = \frac{prod}{\dot{m}_M + \dot{m}_{CTA}} \cdot 100\% \quad (4.14)$$

onde  $prod$  é a produtividade.

**Tabela 4.6:** Variáveis de saída do modelo.

Variável de saída	Quantidade	Fonte
Temperatura do reator	18	Medição
Vazão de alimentação de solução de peróxidos	5	Medição
Conversão total	1	Cálculo
Massa molar média em número do produto final	1	Medição
Massa molar média em massa do produto final	1	Medição
Massa molar média z do produto final	1	Medição
Polidispersão do produto final	1	Cálculo
Índice de fluidez do produto final	1	Medição
<b>Total</b>	<b>29</b>	-

A produtividade é calculada através de um balanço de massa global na planta e um fator de correção que leva em consideração as perdas não-medidas, o qual é ajustado com base na produção total de cada lote, cuja massa é medida em balança. A equação pode ser expressa da seguinte forma:

$$prod = \left( \dot{m}_{M_{planta}} - \dot{m}_{M_{purga}} \right) \cdot \phi \quad (4.15)$$

onde  $\dot{m}_{M_{planta}}$  é a vazão de monômero que entra na planta,  $\dot{m}_{M_{purga}}$  é a vazão de purga de monômero da planta e  $\phi$  é o fator de correção. Como as vazões mássicas dos outros componentes presentes no processo (modificador, peróxidos, solvente e aditivos) são muito inferiores às vazões de monômero, não se considera as mesmas no cálculo da produtividade.

As massas molares médias ( $\overline{M}_n$ ,  $\overline{M}_w$  e  $\overline{M}_z$ ) de planta foram obtidas através de análises de GPC, cromatografia de permeação em gel. A técnica de GPC não é a mais precisa para determinação das massas molares de resinas com elevado grau de ramificações longas, como é o caso de alguns *grades* de PEBD, podendo apresentar erros elevados nestes casos.

As polidispersões de planta foram obtidas a partir das medidas de massa molar média usando a Equação 2.4 (Seção 2.2.1).

O índice de fluidez de planta foi obtido através de medição em plastômetro.

### 4.3.3 Parâmetros do Modelo – Arbitrados e Estimados

Os parâmetros do modelo que foram arbitrados estão relacionados na Tabela 4.7 com suas respectivas quantidades.

**Tabela 4.7:** Parâmetros arbitrados do modelo.

<b>Parâmetro</b>	<b>Quantidade</b>
Fator pré-exponencial	1*
Energia de ativação	8*
Volume de ativação	8*
Fator de eficiência do peróxido	1*
Parâmetro $N_{PFR}$ do modelo de mistura	10
<b>Total</b>	<b>20</b>

\* Valor mínimo. Varia de acordo com a quantidade de tipos de peróxido presente nas soluções injetadas nos reatores.

Os fatores de eficiência dos peróxidos utilizados foram encontrados em diferentes fontes literárias com os mesmos valores, de modo que estes parâmetros foram mantidos como arbitrados.

Com relação aos três parâmetros do modelo de mistura, o único arbitrado foi o  $N_{PFR}$  (número de pequenos segmentos CSTR utilizados para aproximar o PFR). Os principais motivos para isto foram: menor influência de  $N_{PFR}$  nas saídas do modelo em relação a  $\theta_j$  e  $q_j$  e dificuldade de inclusão deste parâmetro na rotina de estimação devido à variação do número de equações do sistema. Os valores arbitrados para  $N_{PFR}$  tiveram como base os volumes das seções.

Os demais parâmetros do modelo foram incluídos na rotina de estimação de parâmetros, a fim de ajustar o modelo à planta industrial. Estes parâmetros estão relacionados na Tabela 4.8 com suas respectivas quantidades.

**Tabela 4.8:** Parâmetros estimados do modelo.

<b>Parâmetro</b>	<b>Quantidade</b>
Fator pré-exponencial	7
Calor de reação	1
Parâmetro $\theta_j$ do modelo de mistura	10
Parâmetro $q_j$ do modelo de mistura	8*
<b>Total</b>	<b>24</b>

\* A primeira seção de cada reator não possui razão de reciclo.

Conforme descrito na Seção 3.2, não se estabeleceu ainda em literatura aberta um conjunto consistente de valores de fator pré-exponencial, energia de ativação e volume de ativação para as reações envolvidas na produção do PEBD, dada a diversidade de valores encontrada para um mesmo parâmetro nas diferentes referências bibliográficas, de modo que estes valores devem ser estimados. Porém, no presente trabalho, foram utilizados valores de literatura para energias de ativação e volumes de ativação, e somente os fatores pré-exponenciais foram incluídos na rotina de estimação de parâmetros. Esta estratégia foi adotada porque a inclusão das energias e volumes de ativação no conjunto de parâmetros a serem estimados requereria uma quantidade muito superior de condições de operação distintas

para estimar os três parâmetros de cada constante de taxa de reação, o que foge dos objetivos do presente trabalho. O único fator pré-exponencial arbitrado, com base em literatura, foi o da reação de decomposição do iniciador, uma vez que esta reação envolve apenas uma espécie presente no meio reacional, não havendo interação entre diferentes espécies. Valores de fator pré-exponencial e energia de ativação dos peróxidos podem ser encontrados no catálogo de iniciadores para PEBD/ EVA da Akzo Nobel (2010).

A situação com relação ao calor de reação é semelhante ao que acontece com as constantes cinéticas, uma vez que diferentes valores são encontrados para o mesmo nos artigos publicados sobre modelagem e simulação de reatores de produção de PEBD. Assim, este parâmetro foi incluído no conjunto de parâmetros a serem estimados.

Uma vez que a estimativa dos parâmetros do modelo de mistura é obtida neste trabalho com base em dados de temperatura e vazão de iniciador, ela só pode ser obtida com uma estimação conjunta das constantes cinéticas (ver Seção 3.2). A utilização de traçadores permitiria a calibração do modelo de mistura de forma independente da cinética (LEVENSPIEL, 1999). Esta estimação independente reduziria a correlação dos parâmetros obtidos, gerando um modelo com maior capacidade preditiva.

Na estimação de parâmetros, as variáveis de saída incluídas na função objetivo para as quais foram atribuídos pesos relativamente maiores foram as temperaturas, uma vez que suas medições são as de maior precisão.

#### 4.3.4 Erros Relativos

A fim de comparar as saídas do modelo e os valores de planta, foram calculados os erros relativos entre os valores destas variáveis.

Convencionalmente, o erro relativo é calculado da seguinte forma:

$$Erro_{convencional} = \frac{(\alpha_{mod\ elo} - \alpha_{planta})}{(\alpha_{mod\ elo})} \cdot 100\% \quad (4.16)$$

onde  $\alpha_{modelo}$  é o valor da variável de saída no modelo e  $\alpha_{planta}$  é o valor da variável de saída na planta. Porém, para que o valor do erro fosse o mais representativo possível, utilizou-se a seguinte expressão:

$$Erro = \frac{(\alpha_{mod\ elo} - \alpha_{planta})}{(\alpha_{sup} - \alpha_{inf})} \cdot 100\% \quad (4.17)$$

onde  $(\alpha_{sup} - \alpha_{inf})$  é uma faixa de valores típica para cada variável. Por exemplo, se para uma temperatura de planta de 540 K em um determinado ponto do reator o modelo resultar em uma temperatura de 545 K, o erro relativo calculado pela equação convencional (4.16) será de 0,92%, enquanto o erro relativo calculado pela equação utilizada (4.17) será de 5,56%, considerando a faixa de valores típica desta variável, o que fornece uma maior representatividade para uma diferença de temperatura de 5 K, que é considerada bastante relevante neste caso.

Por questões de sigilo, não serão apresentados os valores de  $(\alpha_{sup} - \alpha_{inf})$  utilizados.

### **4.3.5 Condições de Operação e Grades de Estudo**

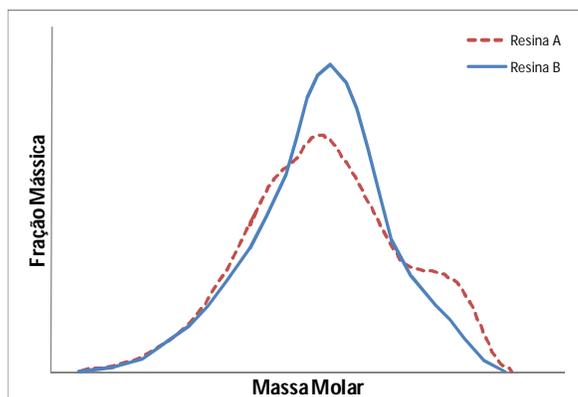
Para uma avaliação mais completa da representatividade dos reatores industriais pelo modelo, foram avaliadas duas condições operacionais bastante distintas: uma com mistura reacional predominantemente em uma fase e a outra em duas fases. Deste modo, foram selecionados dois *grades* de PEBD produzidos na planta industrial em estudo, cujos dados de processo e de produto de lotes fabricados serão comparados com os dados gerados pelo simulador desenvolvido neste trabalho. Os dados de processo a serem comparados são: perfis de temperatura dos reatores, vazões de iniciadores e conversão. Os dados de produto a serem comparados são: massas molares médias ( $\overline{M}_n$ ,  $\overline{M}_w$  e  $\overline{M}_z$ ), polidispersão e índice de fluidez. Por questões de sigilo, todos os dados de planta e os resultados gerados pelo modelo da planta serão apresentados em formato normalizado.

Um dos *grades* selecionados, que será aqui denominado “resina A”, é produzido em uma faixa de condições operacionais cuja maior parte das combinações de pressão, temperatura e concentração de polímero ao longo dos reatores está localizada na região de existência de apenas uma fase. Conforme visto anteriormente na Figura 3.4, a região de uma fase envolve pressões e temperaturas mais elevadas e menores concentrações de polímero. Este tipo de resina é amplamente produzido em reatores do tipo autoclave, e constitui um PEBD de maior polidispersão das massas molares médias e distribuição de massas molares caracterizada pela existência de um “ombro” de altíssimas massas molares.

O outro *grade* selecionado, que será aqui denominado “resina B”, é produzido em uma faixa de condições operacionais cuja maior parte das combinações de pressão, temperatura e concentração de polímero ao longo dos reatores está localizada na região de existência de duas fases, uma rica em monômero e uma rica em polímero. Conforme visto anteriormente na Figura 3.4, a região de formação de duas fases envolve pressões e temperaturas mais baixas e maiores concentrações de polímero. Este tipo de resina é amplamente produzido em reatores do tipo tubular, porque nestes reatores não é necessário reduzir pressão e temperatura para a região de duas fases para se obter propriedades semelhantes, de modo que o custo de produção para cada tonelada de PEBD é menor. A resina B constitui um PEBD de

distribuição de massas molares mais estreita em relação à resina A, sem a existência do “ombro”.

A Figura 4.10 mostra uma representação esquemática das distribuições de massas molares típicas das resinas A e B.



**Figura 4.10:** Representação esquemática das distribuições de massas molares típicas das resinas A e B.

#### 4.3.6 Simulação da Resina A

As Tabelas 4.9 a 4.11 apresentam comparativos entre os perfis de temperatura reais (planta) do primeiro reator e os perfis de temperatura obtidos através do modelo em três pontos de operação distintos durante a produção da resina A. Os níveis onde o erro entre a temperatura gerada pelo modelo e a planta é igual a zero são os que possuem sua temperatura controlada. Para as simulações dos três pontos de operação foram utilizados os mesmos parâmetros.

**Tabela 4.9:** Perfil de temperatura do primeiro reator – ponto de operação 1.

Nível	Planta	Modelo	Erro (%)
9 (topo)	0,9110	0,9091	-0,96
8	0,9159	0,9159	0,00
7	0,9159	0,9159	0,00
6	0,9337	0,9329	-0,40
5	0,9822	0,9601	-11,05
4	0,9853	0,9845	-0,39
3	0,9897	0,9941	2,19
2	0,9923	0,9948	1,20
1 (fundo)	0,9948	0,9948	0,00

**Tabela 4.10:** Perfil de temperatura do primeiro reator – ponto de operação 2.

Nível	Planta	Modelo	Erro (%)
9 (topo)	0,9210	0,9100	-5,48
8	0,9172	0,9172	0,00
7	0,9170	0,9170	0,00
6	0,9317	0,9279	-1,90
5	0,9813	0,9592	-11,05
4	0,9845	0,9842	-0,13
3	0,9879	0,9942	3,15
2	0,9929	0,9949	0,99
1 (fundo)	0,9949	0,9949	0,00

**Tabela 4.11:** Perfil de temperatura do primeiro reator – ponto de operação 3.

Nível	Planta	Modelo	Erro (%)
9 (topo)	0,9180	0,9093	-4,37
8	0,9161	0,9161	0,00
7	0,9161	0,9161	0,00
6	0,9377	0,9351	-1,32
5	0,9823	0,9602	-11,03
4	0,9842	0,9845	0,16
3	0,9887	0,9941	2,72
2	0,9923	0,9948	1,25
1 (fundo)	0,9948	0,9948	0,00

Pode ser observado nos perfis de temperatura do primeiro reator gerados pelo modelo que a temperatura do nível 5 apresenta erros de cerca de -11% em relação à planta. Isto ocorre porque o termopar 5 no reator da planta está localizado na saída da seção 5 do modelo, de modo que neste ponto já há influência da temperatura da seção subsequente, onde há uma elevação considerável de temperatura em relação à seção 5. Deste modo, a temperatura do nível 5 não foi incluída na rotina de ajuste de parâmetros do modelo.

As Tabelas 4.12 a 4.14 apresentam comparativos entre os perfis de temperatura reais (planta) do segundo reator e os perfis de temperatura obtidos através do modelo nos três pontos de operação.

Pode ser observado nos perfis de temperatura do segundo reator gerados pelo modelo que a temperatura do nível 5 apresenta erros de cerca de -27% em relação à planta. Isto ocorre pelo mesmo fato apresentado no primeiro reator, onde o termopar 5 no reator da planta está localizado na saída da seção 9 do modelo, neste caso, de modo que neste ponto já há influência da temperatura da seção subsequente, onde há uma elevação considerável de temperatura em relação à seção 9. Deste modo, a temperatura do nível 5 não foi incluída na rotina de ajuste de parâmetros do modelo. No segundo reator estes erros foram maiores do

que no primeiro reator, porque as diferenças de temperatura entre as duas seções em questão são maiores.

**Tabela 4.12:** Perfil de temperatura do segundo reator – ponto de operação 1.

Nível	Planta	Modelo	Erro (%)
9 (topo)	0,8838	0,8832	-0,29
8	0,9166	0,9166	0,00
7	0,9014	0,9189	8,76
6	0,9122	0,9188	3,29
5	0,9784	0,9241	-27,15
4	0,9917	0,9914	-0,16
3	0,9949	0,9959	0,50
2	0,9955	0,9963	0,37
1 (fundo)	0,9963	0,9963	0,00

**Tabela 4.13:** Perfil de temperatura do segundo reator – ponto de operação 2.

Nível	Planta	Modelo	Erro (%)
9 (topo)	0,8839	0,8840	0,07
8	0,9168	0,9168	0,00
7	0,9022	0,9190	8,41
6	0,9130	0,9190	2,97
5	0,9778	0,9240	-26,90
4	0,9912	0,9920	0,38
3	0,9949	0,9965	0,77
2	0,9955	0,9968	0,64
1 (fundo)	0,9968	0,9968	0,00

**Tabela 4.14:** Perfil de temperatura do segundo reator – ponto de operação 3.

Nível	Planta	Modelo	Erro (%)
9 (topo)	0,8838	0,8832	-0,30
8	0,9166	0,9166	0,00
7	0,9053	0,9186	6,65
6	0,9167	0,9191	1,15
5	0,9796	0,9237	-27,97
4	0,9929	0,9924	-0,22
3	0,9955	0,9970	0,72
2	0,9962	0,9973	0,57
1 (fundo)	0,9973	0,9973	0,00

Ainda nos perfis de temperatura do segundo reator, podem ser observados erros de cerca de 7 – 8% no nível 7. Estes erros referem-se à corrente de alimentação proveniente da

saída do primeiro reator. Conforme apresentado no trabalho de Neumann (2001), o perfil real não mostra a elevação instantânea de temperatura observada no modelo, o que pode ser explicado por uma mistura não-ideal neste ponto. No modelo, a temperatura se eleva instantaneamente devido à reação entre a corrente contendo monômero, mais fria que o meio reacional do segundo reator, e a respectiva corrente de alimentação de iniciador.

As Tabelas 4.15 a 4.17 apresentam comparativos entre as vazões de iniciador reais (planta) dos dois reatores e as vazões de iniciador obtidas através do modelo nos três pontos de operação.

Pode ser observado que as vazões de iniciador do ponto 3 do primeiro reator apresentaram erros de cerca de 60 – 70%. Alguns fatores podem explicar os erros neste ponto e nos demais, dentre eles:

- Inexistência de medição de vazão de monômero na planta: Conforme apresentado na seção 4.3.2 deste capítulo, não há medição nem da vazão de monômero total na descarga do compressor secundário nem das vazões de monômero em cada alimentação do reator, de modo que as vazões de monômero calculadas são aproximações. Como as vazões de iniciador são diretamente proporcionais às vazões de monômero, estas também serão uma aproximação. As temperaturas dos reatores não refletiram estes erros elevados porque as vazões de iniciador são manipuladas pelos controladores para atingi-las e porque no ajuste dos parâmetros do modelo foi atribuído maior peso às temperaturas, uma vez que a precisão da medição dos termopares é maior do que a precisão dos medidores de vazão de iniciador. O fato de que os maiores erros se apresentaram no ponto 3 do primeiro reator pode ser explicado pelo ajuste dos parâmetros do modelo, uma vez que ao priorizar o ajuste de uma das vazões de iniciador de um determinado reator, as demais vazões de iniciador deste reator serão penalizadas através da alteração do parâmetro de reciclo entre seções (qj), uma vez que o balanço de massa global de monômero no reator não é alterado. Em seu trabalho, CHAN *et al.* (1993) apresenta o comparativo entre a vazão de iniciador total no reator de planta e no modelo do reator, possivelmente devido ao mesmo fato aqui relatado.
- Método de preparo de soluções de peróxidos na planta: Os peróxidos orgânicos, devido às suas elevadas reatividades, são injetados nos reatores em diluição com um solvente. Estas soluções de peróxidos são preparadas manualmente pelo operador na planta, de modo que suas concentrações podem variar a cada batelada. Como não há uma análise de laboratório ou medição das concentrações de cada tipo de peróxido na solução final a cada batelada, são consideradas no modelo as concentrações teóricas dos mesmos, o que acarreta em erros nas vazões de peróxidos calculadas.

**Tabela 4.15:** Vazões de iniciador – ponto de operação 1.

<b>Vazões de Iniciador do 1º Reator</b>			
<b>Ponto</b>	<b>Planta</b>	<b>Modelo</b>	<b>Erro (%)</b>
1	0,1385	0,0872	-5,51
2	0,3174	0,4184	10,86
3	0,1614	0,7489	63,18
<b>Vazões de Iniciador do 2º Reator</b>			
<b>Ponto</b>	<b>Planta</b>	<b>Modelo</b>	<b>Erro (%)</b>
1	0,1454	0,1231	-2,40
2	0,5410	0,5139	-2,92

**Tabela 4.16:** Vazões de iniciador – ponto de operação 2.

<b>Vazões de Iniciador do 1º Reator</b>			
<b>Ponto</b>	<b>Planta</b>	<b>Modelo</b>	<b>Erro (%)</b>
1	0,1784	0,1574	-2,26
2	0,3022	0,2632	-4,19
3	0,1442	0,8089	71,47
<b>Vazões de Iniciador do 2º Reator</b>			
<b>Ponto</b>	<b>Planta</b>	<b>Modelo</b>	<b>Erro (%)</b>
1	0,1428	0,1151	-2,98
2	0,4998	0,5272	2,95

**Tabela 4.17:** Vazões de iniciador – ponto de operação 3.

<b>Vazões de Iniciador do 1º Reator</b>			
<b>Ponto</b>	<b>Planta</b>	<b>Modelo</b>	<b>Erro (%)</b>
1	0,1644	0,0903	-7,97
2	0,3721	0,3954	2,50
3	0,1731	0,7477	61,79
<b>Vazões de Iniciador do 2º Reator</b>			
<b>Ponto</b>	<b>Planta</b>	<b>Modelo</b>	<b>Erro (%)</b>
1	0,1488	0,0918	-6,13
2	0,7152	0,5337	-19,51

As Tabelas 4.18 a 4.20 apresentam comparativos entre as conversões totais reais (planta) e as conversões obtidas através do modelo nos três pontos de operação.

**Tabela 4.18:** Conversão total – ponto de operação 1.

<b>Planta</b>	<b>Modelo</b>	<b>Erro (%)</b>
0,7046	0,6980	-0,95

**Tabela 4.19:** Conversão total – ponto de operação 2.

Planta	Modelo	Erro (%)
0,7057	0,6995	-0,89

**Tabela 4.20:** Conversão total – ponto de operação 3.

Planta	Modelo	Erro (%)
0,6865	0,6819	-0,69

Pode ser observado que as conversões obtidas pelo modelo apresentaram erros muito baixos em relação às conversões reais. A conversão é fortemente influenciada pelo calor de reação. Conforme apresentado na seção 4.3.3 deste capítulo, o valor do calor de reação utilizado foi ajustado através da rotina de estimação de parâmetros, uma vez que diferentes valores são encontrados para o mesmo nos artigos publicados sobre modelagem e simulação de reatores de produção de PEBD.

As Tabelas 4.21 a 4.23 apresentam comparativos entre as propriedades do polímero final reais (planta) e as propriedades do polímero final obtidas através do modelo nos três pontos de operação.

**Tabela 4.21:** Propriedades do polímero final – ponto de operação 1.

Propriedade	Planta	Modelo	Erro (%)
Massa molar média em número	0,6937	0,6428	-7,91
Massa molar média em massa	0,5713	0,6218	8,12
Massa molar média z	0,5355	0,6950	22,95
Polidispersão	0,6524	0,7676	15,01
Índice de fluidez	0,2280	0,2270	-0,44

**Tabela 4.22:** Propriedades do polímero final – ponto de operação 2.

Propriedade	Planta	Modelo	Erro (%)
Massa molar média em número	0,6444	0,6452	0,13
Massa molar média em massa	0,6590	0,6032	-9,24
Massa molar média z	0,6411	0,6626	3,25
Polidispersão	0,8095	0,7420	-9,10
Índice de fluidez	0,2349	0,2260	-3,94

**Tabela 4.23:** Propriedades do polímero final – ponto de operação 3.

Propriedade	Planta	Modelo	Erro (%)
Massa molar média em número	0,5713	0,6566	12,99
Massa molar média em massa	0,6255	0,6286	0,49
Massa molar média z	0,5692	0,6990	18,57
Polidispersão	0,8690	0,7598	-14,37
Índice de fluidez	0,2300	0,2274	-1,15

As massas molares médias em número e em massa obtidas através do modelo, apesar de terem apresentado erros relativamente baixos, não apresentam um comportamento padrão em relação aos valores de planta. Isto pode ser explicado pela metodologia utilizada no ajuste do fator pré-exponencial das constantes de propagação, terminação por combinação e terminação por desproporcionamento. Devido à complexidade do modelo, não foi possível criar uma rotina de estimação de parâmetros no EMSO para o modelo completo. Deste modo a estimação dos parâmetros cinéticos que entram nos cálculos apenas das propriedades do polímero, e não dos balanços de massa e energia, foi realizada separadamente, após a estimação dos demais parâmetros do modelo para os perfis de temperatura, vazões de iniciador e conversão. Estes parâmetros cinéticos estimados separadamente são todos os fatores pré-exponenciais estimados com exceção dos referentes às reações de propagação, terminação por combinação e terminação por desproporcionamento. Como as massas molares médias em número e em massa são fortemente influenciadas pela constante de propagação, os erros incorridos no cálculo destes valores pelo modelo podem ser explicados por este motivo. Outro aspecto que deve ser considerado é o fato de que a técnica de GPC não é a mais precisa para determinação das massas molares de resinas com elevado grau de ramificações longas, como é o caso da resina A, conforme relatado na seção 4.3.2 deste capítulo.

As massas molares médias z obtidas através do modelo apresentaram erros um pouco mais elevados em alguns casos, comparados aos erros nas demais massas molares. Além dos possíveis fatores reportados para as massas molares médias em número e em massa, estes erros nas massas molares médias z podem estar relacionados também com a utilização de uma técnica de fechamento dos momentos para cálculo do momento de ordem três do polímero morto ( $Q_3$ ) e com a existência de um “ombro” de altíssimas massas molares na distribuição da resina A, o que piora a precisão da medida gerada através da técnica de GPC. A técnica de fechamento dos momentos que melhor se adequou à resina A foi o método da média geométrica, dado pela Equação (3.24) da Seção 3.3.2.

Os erros no cálculo da polidispersão são conseqüentes dos erros envolvidos nas massas molares médias em número e em massa.

Dentre as correlações apresentadas na Seção 3.4 para modelagem do índice de fluidez, a que apresentou os melhores resultados para a resina A foi a Equação (3.29), que correlaciona o índice de fluidez com a massa molar média em massa, sendo portanto utilizada para este caso.

### 4.3.7 Simulação da Resina B

As Tabelas 4.24 a 4.26 apresentam comparativos entre os perfis de temperatura reais (planta) do primeiro reator e os perfis de temperatura obtidos através do modelo em três pontos de operação distintos durante a produção da resina B. Os níveis onde o erro entre a temperatura gerada pelo modelo e a planta é igual a zero são os que possuem sua temperatura controlada.

Assim como observado na resina A, erros mais elevados ocorrem na região do nível 5, porque o termopar 5 no reator da planta está localizado na saída da seção 5 do modelo, de modo que a temperatura do nível 5 não foi incluída na rotina de ajuste de parâmetros do modelo.

**Tabela 4.24:** Perfil de temperatura do primeiro reator – ponto de operação 1.

Nível	Planta	Modelo	Erro (%)
9 (topo)	0,7990	0,8024	1,11
8	0,8151	0,8151	0,00
7	0,8132	0,8132	0,00
6	0,8251	0,8299	1,60
5	0,8405	0,8630	7,50
4	0,8881	0,8890	0,29
3	0,9227	0,9269	1,40
2	0,9308	0,9331	0,77
1 (fundo)	0,9340	0,9340	0,00

**Tabela 4.25:** Perfil de temperatura do primeiro reator – ponto de operação 2.

Nível	Planta	Modelo	Erro (%)
9 (topo)	0,8026	0,8003	-0,76
8	0,8140	0,8140	0,00
7	0,8109	0,8109	0,00
6	0,8327	0,8153	-5,79
5	0,8626	0,8692	2,21
4	0,9196	0,9012	-6,11
3	0,9359	0,9378	0,65
2	0,9403	0,9428	0,84
1 (fundo)	0,9434	0,9434	0,00

**Tabela 4.26:** Perfil de temperatura do primeiro reator – ponto de operação 3.

Nível	Planta	Modelo	Erro (%)
9 (topo)	0,8034	0,7986	-1,59
8	0,8128	0,8128	0,00
7	0,8137	0,8137	0,00
6	0,8280	0,8345	2,17
5	0,8451	0,8752	10,05
4	0,9019	0,9062	1,43
3	0,9309	0,9382	2,45
2	0,9372	0,9425	1,77
1 (fundo)	0,9431	0,9431	0,00

As Tabelas 4.27 a 4.29 apresentam comparativos entre os perfis de temperatura reais (planta) do segundo reator e os perfis de temperatura obtidos através do modelo nos três pontos de operação.

**Tabela 4.27:** Perfil de temperatura do segundo reator – ponto de operação 1.

Nível	Planta	Modelo	Erro (%)
9 (topo)	0,7803	0,7812	0,30
8	0,8264	0,8264	0,00
7	0,8334	0,8432	3,28
6	0,8409	0,8412	0,11
5	0,8730	0,8449	-9,37
4	0,9565	0,9563	-0,08
3	0,9915	0,9928	0,42
2	0,9958	0,9972	0,47
1 (fundo)	0,9977	0,9977	0,00

**Tabela 4.28:** Perfil de temperatura do segundo reator – ponto de operação 2.

Nível	Planta	Modelo	Erro (%)
9 (topo)	0,7764	0,7805	1,36
8	0,8274	0,8274	0,00
7	0,8360	0,8431	2,36
6	0,8446	0,8433	-0,42
5	0,8739	0,8468	-9,03
4	0,9572	0,9580	0,28
3	0,9939	0,9936	-0,09
2	0,9983	0,9979	-0,12
1 (fundo)	0,9984	0,9984	0,00

**Tabela 4.29:** Perfil de temperatura do segundo reator – ponto de operação 3.

Nível	Planta	Modelo	Erro (%)
9 (topo)	0,7808	0,7843	1,17
8	0,8261	0,8261	0,00
7	0,8359	0,8385	0,88
6	0,8443	0,8406	-1,23
5	0,8703	0,8436	-8,88
4	0,9474	0,9554	2,66
3	0,9913	0,9929	0,54
2	0,9963	0,9975	0,39
1 (fundo)	0,9980	0,9980	0,00

Assim como observado na resina A, erros mais elevados ocorrem na região do nível 5, porque o termopar 5 no reator da planta está localizado na saída da seção 9 do modelo, de modo que a temperatura do nível 5 não foi incluída na rotina de ajuste de parâmetros do modelo.

Também como observado na resina A, nos perfis de temperatura do segundo reator podem ser observados erros mais elevados no nível 7, referentes à corrente de alimentação proveniente da saída do primeiro reator, que podem ser explicados por uma mistura não-ideal neste ponto.

As Tabelas 4.30 a 4.32 apresentam comparativos entre as vazões de iniciador reais (planta) dos dois reatores e as vazões de iniciador obtidas através do modelo nos três pontos de operação.

**Tabela 4.30:** Vazões de iniciador – ponto de operação 1.

<b>Vazões de Iniciador do 1º Reator</b>			
Ponto	Planta	Modelo	Erro (%)
1	0,0346	0,0091	-2,57
2	0,0839	0,0976	1,38
3	0,0175	0,3582	34,31
<b>Vazões de Iniciador do 2º Reator</b>			
Ponto	Planta	Modelo	Erro (%)
1	0,0257	0,0210	-0,47
2	0,0209	0,7352	71,93

**Tabela 4.31:** Vazões de iniciador – ponto de operação 2.

<b>Vazões de Iniciador do 1º Reator</b>			
<b>Ponto</b>	<b>Planta</b>	<b>Modelo</b>	<b>Erro (%)</b>
1	0,0426	0,0135	-2,93
2	0,0779	0,0533	-2,48
3	0,0227	0,5031	48,38
<b>Vazões de Iniciador do 2º Reator</b>			
<b>Ponto</b>	<b>Planta</b>	<b>Modelo</b>	<b>Erro (%)</b>
1	0,0286	0,0194	-0,93
2	0,0306	0,7593	73,38

**Tabela 4.32:** Vazões de iniciador – ponto de operação 3.

<b>Vazões de Iniciador do 1º Reator</b>			
<b>Ponto</b>	<b>Planta</b>	<b>Modelo</b>	<b>Erro (%)</b>
1	0,0425	0,0101	-3,26
2	0,0916	0,0974	0,58
3	0,0205	0,4795	46,23
<b>Vazões de Iniciador do 2º Reator</b>			
<b>Ponto</b>	<b>Planta</b>	<b>Modelo</b>	<b>Erro (%)</b>
1	0,0247	0,0074	-1,74
2	0,0293	0,7662	74,20

Os mesmos fatores que podem explicar os erros nas vazões de iniciador dos reatores para a resina A são aplicáveis para a resina B, dentre eles a inexistência de medição de vazão de monômero e o método de preparo de soluções de peróxidos na planta. No caso da resina B, o erro elevado na vazão de iniciador de fundo do reator apareceu também no segundo reator (ponto 2), que pode ser explicado pelo mesmo fato utilizado para justificar o erro no ponto 3 do primeiro reator.

As Tabelas 4.33 a 4.35 apresentam comparativos entre as conversões totais reais (planta) e as conversões obtidas através do modelo nos três pontos de operação.

**Tabela 4.33:** Conversão total – ponto de operação 1.

<b>Planta</b>	<b>Modelo</b>	<b>Erro (%)</b>
0,6620	0,6617	-0,04

**Tabela 4.34:** Conversão total – ponto de operação 2.

<b>Planta</b>	<b>Modelo</b>	<b>Erro (%)</b>
0,6723	0,6687	-0,53

**Tabela 4.35:** Conversão total – ponto de operação 3.

Planta	Modelo	Erro (%)
0,6760	0,6664	-1,44

Assim como observado na resina A, as conversões obtidas com o modelo apresentaram erros muito baixos em relação às conversões reais.

As Tabelas 4.36 a 4.38 apresentam comparativos entre as propriedades do polímero final reais (planta) e as propriedades do polímero final obtidas através do modelo nos três pontos de operação.

Os mesmos fatores utilizados para justificar os erros nas massas molares médias em número e em massa na resina A (metodologia utilizada no ajuste dos fatores pré-exponenciais e uso de GPC para determinação das massas molares de resinas com elevado grau de ramificações longas) são aplicáveis à resina B.

As massas molares médias  $z$  obtidas através do modelo apresentaram erros um pouco mais elevados, comparados aos erros nas demais massas molares. Além dos possíveis fatores reportados para as massas molares médias em número e em massa, pode-se explicar estes erros nas massas molares médias  $z$  devido à utilização de uma técnica de fechamento dos momentos para cálculo do momento de ordem três do polímero morto ( $[Q_3]$ ). A técnica de fechamento dos momentos que melhor se adequou à resina B, assim como à resina A, foi o método da média geométrica, dado pela Equação (3.24) da Seção 3.3.2.

Os erros no cálculo da polidispersão são consequentes dos erros envolvidos nas massas molares médias em número e em massa.

**Tabela 4.36:** Propriedades do polímero final – ponto de operação 1.

Propriedade	Planta	Modelo	Erro (%)
Massa molar média em número	0,7961	0,6650	-19,71
Massa molar média em massa	0,3692	0,2492	-48,15
Massa molar média $z$	0,4833	0,2816	-71,62
Polidispersão	0,5133	0,4164	-23,28
Índice de fluidez	0,0520	0,0532	2,33

**Tabela 4.37:** Propriedades do polímero final – ponto de operação 2.

Propriedade	Planta	Modelo	Erro (%)
Massa molar média em número	0,6697	0,6475	-3,43
Massa molar média em massa	0,3679	0,4617	20,31
Massa molar média $z$	0,5310	0,7347	27,72
Polidispersão	0,6133	0,7922	22,58
Índice de fluidez	0,0551	0,0541	-1,96

**Tabela 4.38:** Propriedades do polímero final – ponto de operação 3.

Propriedade	Planta	Modelo	Erro (%)
Massa molar média em número	0,6412	0,6459	0,73
Massa molar média em massa	0,3684	0,3197	-15,23
Massa molar média z	0,5218	0,4195	-24,38
Polidispersão	0,6400	0,5499	-16,38
Índice de fluidez	0,0586	0,0542	-8,14

Dentre as correlações apresentadas na Seção 3.4 para modelagem do índice de fluidez, a que apresentou os melhores resultados para a resina B foi a Equação (3.28), que correlaciona o índice de fluidez com a massa molar média em número, sendo portanto utilizada para este caso.

Para as simulações dos três pontos de operação foram utilizados os mesmos parâmetros, porém a maior parte dos parâmetros ajustados sendo diferente dos parâmetros utilizados para a resina A. O único parâmetro cujo valor ajustado pôde ser o mesmo para as resinas A e B foi o calor de reação. Os fatores pré-exponenciais, com exceção do fator da reação de decomposição do iniciador que foi arbitrado, e os parâmetros  $\theta_j$  e  $q_j$  do modelo de mistura ajustados para a resina B foram diferentes dos ajustados para a resina A. Alguns dos possíveis motivos para esta diferença são:

- Distribuição de monômero nos reatores: Como as faixas de operação das vazões de monômero alimentadas aos reatores da planta são bastante distintas entre as resinas A e B, os parâmetros  $\theta_j$  e  $q_j$  do modelo de mistura, que são diretamente influenciados por estas vazões, tornam-se também bastante distintos entre uma resina e a outra.
- Viscosidade do meio reacional: Como as condições de operação dos reatores são bastante distintas entre as resinas A e B (temperaturas, pressões e vazões), os perfis de concentração de polímero nos reatores também são bastante distintos, e conseqüentemente a viscosidade do meio reacional ao longo dos reatores. Deste modo, os parâmetros  $\theta_j$  e  $q_j$  do modelo de mistura, que são diretamente influenciados pela viscosidade do meio reacional, tornam-se também bastante distintos entre uma resina e a outra.
- Número de fases: Como a resina A é produzida predominantemente em condições operacionais onde há uma única fase e a resina B duas fases, as constantes cinéticas diferem umas em relação às outras, uma vez que foram ajustados apenas os fatores pré-exponenciais das mesmas, e o efeito da temperatura e da pressão estão ligados à energia de ativação e ao volume de ativação respectivamente.

# Capítulo 5

## Conclusões e Sugestões

### 5.1 Conclusões

O modelo apresentado neste trabalho, implementado no simulador EMSO, representa adequadamente reatores autoclave de produção de PEBD e pode ser utilizado como ferramenta para o desenvolvimento de processos e produtos existentes. Para o projeto de novos reatores e novos produtos a ferramenta possui limitações, uma vez que o modelo depende de diversos parâmetros desconhecidos, como naturalmente ocorre na modelagem de processos industriais, e são necessários dados reais de operação para estimá-los. As principais saídas do simulador são: perfis de temperatura, vazões de iniciador, conversão, massas molares médias ( $\overline{M}_n$ ,  $\overline{M}_w$  e  $\overline{M}_z$ ) e índice de fluidez.

Quando comparado ao trabalho de CHAN *et al.* (1993), ao simular reatores hipotéticos de uma e duas seções, o modelo desenvolvido neste trabalho apresentou resultados bastante similares, e algumas diferenças podem ter ocorrido devido à falta de informações sobre os dados de entrada utilizados nas simulações de CHAN *et al.* (1993) e à não inclusão do efeito de formação de gel na modelagem aqui empregada. Através destas simulações para reatores de uma e duas seções, foi possível também avaliar o efeito dos três parâmetros do modelo de mistura,  $\theta_j$ ,  $N_p$  e  $q_j$ , em algumas das principais variáveis de processo e produto, como temperatura, consumo de iniciador e massas molares médias.

A validação da capacidade preditiva do modelo implementado neste trabalho foi feita com dados de uma planta industrial, utilizando as condições de operação de dois *grades* de PEBD distintos produzidos na planta em questão, os quais foram denominados “resina A” e “resina B”.

Referente aos resultados obtidos para os perfis de temperatura dos reatores industriais, os erros envolvidos foram pequenos, tanto para a resina A quanto para a resina B. Em ambos os reatores, constatou-se um erro mais elevado na temperatura da quinta seção, o que pode ser explicado pelo fato de que esta temperatura está sendo comparada com a leitura de um termopar localizado ao final da seção, de modo que neste ponto já há uma influência da seção subsequente. Especificamente no segundo reator, foi constatado também um erro mais elevado na temperatura da seção onde ocorre a entrada da corrente proveniente do primeiro reator, fato que pode ser explicado pela ocorrência de uma mistura não-ideal neste ponto.

Os resultados de vazão de iniciador obtidos para os reatores industriais, em ambas as resinas simuladas, foram satisfatórios considerando-se a qualidade dos dados de planta disponíveis. Os erros apresentados podem ser explicados principalmente pela inexistência de medidores de vazão de monômero na planta, o que impacta diretamente no balanço de monômero e conseqüente no balanço de iniciadores nos reatores, e pelo método de preparo de soluções de peróxidos na planta, não existindo uma medição das concentrações de cada peróxido na solução final.

Os valores de conversão praticamente não apresentaram erros em relação às conversões nos reatores industriais para ambas as resinas.

Os resultados obtidos para as massas molares apresentaram erros um pouco mais elevados na resina B, mas na resina A alguns erros em massas molares foram também um pouco mais elevados que os erros nas demais variáveis de saída desta resina. Para ambas as resinas, uma parte dos erros apresentados pode ser explicada pela simplificação realizada na estimação dos parâmetros cinéticos ligados apenas ao cálculo das massas molares, devido à complexidade do modelo, o que é também uma conseqüência da inexistência de um conjunto consistente de valores para estes parâmetros em literatura aberta. No entanto, parte das diferenças encontradas pode estar também relacionada ao uso de dados experimentais de distribuição de massa molar obtidos pela técnica de GPC (principalmente para a resina A, cuja DMM apresenta um “ombro”) e à utilização de uma técnica de fechamento dos momentos, que pode ser a causa dos erros mais elevados observados na massa molar média  $z$ .

Apesar dos erros envolvidos nos resultados de algumas das massas molares médias obtidas, os resultados de índice de fluidez foram bastante satisfatórios, apresentando erros não tão elevados em relação às faixas de especificação reais dos dois *grades* avaliados.

Com relação aos parâmetros ajustados do modelo do reator industrial, a maior parte dos valores foi diferente entre as resinas A e B. O único parâmetro cujo valor ajustado pôde ser o mesmo para as resinas A e B foi o calor de reação. Alguns dos possíveis motivos atribuídos a estas diferenças foram as diferentes distribuições de monômero e viscosidades nos reatores entre as resinas A e B, o que afeta o ajuste dos parâmetros do modelo de mistura, e as diferentes faixas de condições de operação, assim como o número de fases, que afetam as constantes cinéticas, uma vez que foram ajustados apenas os fatores pré-exponenciais das mesmas, e o efeito da temperatura e da pressão estão ligados à energia de ativação e ao volume de ativação respectivamente.

Também, as correlações que melhor se adequaram à modelagem do índice de fluidez das resinas A e B foram diferentes. Para a resina A, foi utilizada a correlação com a massa molar média em massa, enquanto para a resina B foi utilizada a correlação com a massa molar média em número.

Para ambas as resinas, o método de fechamento dos momentos que melhor se adequou foi o da média geométrica, diferentemente do método utilizado por CHAN *et al.* (1993) que foi o de Hulburt e Katz.

O *software* EMSO, que foi utilizado pela primeira vez para esta aplicação em reatores autoclave de altas pressões para a produção de PEBD, apresentou um desempenho satisfatório para as simulações realizadas neste trabalho. Algumas melhorias podem ser avaliadas na parte de estimação estacionária, uma vez que para modelos complexos como o do presente trabalho a convergência da estimação torna-se bastante difícil de ocorrer.

## 5.2 Sugestões para Trabalhos Futuros

A partir do trabalho aqui desenvolvido, pode-se aprimorar a técnica de estimação de parâmetros utilizada para aumentar a capacidade preditiva do modelo, utilizando um conjunto maior de dados de planta industrial, de forma que seja possível ajustar todos os parâmetros do modelo simultaneamente. Sugere-se também que sejam estimados não somente os fatores pré-exponenciais das constantes cinéticas, como foi feito neste trabalho, mas também as energias de ativação e os volumes de ativação, avaliando-se a possibilidade de utilizar os mesmos parâmetros cinéticos para resinas produzidas em condições de operação bastante distintas, envolvendo regiões de uma e duas fases.

A substituição da correlação empírica, ajustada a partir dos resultados de um simulador termodinâmico, por um modelo fenomenológico para representar a cinética de duas fases também pode contribuir para aumentar a capacidade preditiva do modelo desenvolvido neste trabalho.

A inclusão da modelagem de propriedades do produto final que não foram exploradas neste trabalho e que são de extrema importância no controle da especificação de alguns *grades*, como viscosidade zero e módulo elástico ( $G'$ ), seria de grande valia no uso da ferramenta para o desenvolvimento de processo e produto.

# Referências Bibliográficas

AKZO NOBEL. **Initiators and Reactor Additives for Thermoplastics**. 2010.

CALIANI, E. **Modelagem e Simulação de um Reator Autoclave para a Produção de Polietileno de Baixa Densidade (PEBD)**. 2005. 149f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

CHAN, W. M.; GLOOR, P. E.; HAMIELEC, A. E. A Kinetic Model for Olefin Polymerization in High Pressure Autoclave Reactors. **AIChE Journal**. v. 39, n. 1, p. 111-126, 1993.

CMAI. **World Polyolefins Analysis, 2009**. Houston, 2010.

CMAI. **World Polyolefins Analysis, 2010**. Houston, 2011.

CONTANT, S. **Modelagem de Reatores de Polimerização: Determinística e por Redes Neurais**. 2007. 278f. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.

COUTINHO, F.M.B.; MELLO, I.L.; MARIA, L.C.S. Polietileno: Principais Tipos, Propriedades e Aplicações. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. v. 13, n. 1, p. 1-13, 2003.

FERNANDES, F.A.N.; LONA, L.M.F. **Introdução à Modelagem de Sistemas de Polimerização**. 1. ed. Campinas: 2002. 116p.

GEORGAKIS, C.; MARINI, L. The Effect of Mixing on Steady-State and Stability Characteristics of Low Density Polyethylene Vessel Reactors. American Chemical Society, 1982.

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

GHIASS, M.; HUTCHINSON, R. A. Simulation of Free Radical High-Pressure Copolymerization in a Multi-zone Autoclave Reactor: Compartment Model Investigation. **Macromol. Symp.** v. 206, n. 1, p. 443-456, 2004.

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

- LEVENSPIEL, O. **Chemical Reaction Engineering**. 3. ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1999.
- LUFT, G.; BITSCH, H.; SEIDL, H. Effectiveness of Organic Peroxide Initiators in the High-Pressure Polymerization of Ethylene. **Journal of Macromolecular Science – Chemistry**. v. 11, n. 6, p. 1113-1135, 1977.
- MAVRIDIS, H.; KIPARISSIDES, C. Optimization of a High-Pressure Polyethylene Tubular Reactor. **Polymer Process Engineering**. v. 3, n. 3, p. 263-290, 1985.
- MCAULEY, K. B.; MACGREGOR, J. F.; HAMIELEC, A. E. A Kinetic Model for Industrial Gas-Phase Ethylene Copolymerization. **AIChE Journal**. v. 36, n. 6, p. 837-850, 1990.
- MEYER, T.; KEURENTJES, J. **Handbook of Polymer Reaction Engineering**. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co.KGaA, 2005. 1102p.
- NEUMANN, G. A. **Modelagem e Simulação de um Reator Tubular de Alta Pressão para Produção de PEBD**. 2001. 132f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2001.
- NEXANT. **Chemsystems Polyolefins Planning Service Program – Technology Review**. New York, 2008.
- PEACOCK, A. J. **Handbook of Polyethylene: Structures, Properties, and Applications**. New York: Marcel Dekker, Inc., 2000. 534p.
- READ, N.K.; ZHANG, S. X.; RAY, W. H. Simulations of a LDPE Reactor Using Computational Fluid Dynamics. **AIChE Journal**. v. 43, n. 1, p. 104-117, 1997.
- RUDIN, A. **Elements of Polymer Science and Engineering**. 2. ed. San Diego: Academic Press, 1999. 509p.
- SOARES, R. P. **EMSO Manual**. 1. ed. 2007. 76p.
- SPERATI, C. A.; FRANTA, W. A.; STARKWEATHER, H. W. The Molecular Structure of Polyethylene. V. The Effect of Chain Branching and Molecular Weight on Physical Properties. **The Journal of the American Chemical Society**. v. 75, p. 6127-6133, 1953.
- TOPALIS, E.; PLADIS, P.; KIPARISSIDES, C.; GOOSSENS, I. Dynamic Modelling and Steady-State Multiplicity in High Pressure Multizone LDPE Autoclaves. **Chemical Engineering Science**. v. 51, n. 10, p. 2461-2470, 1996.

- TORVIK, R.; GRAVDAHL, A. R.; FREDRIKSEN, G. R.; MOEN, O.; LAURELL, J. Design of HPPE Stirred Autoclaves Using 3D Computational Fluid Dynamics. **Dechema Monographs**. v. 131, p. 401-411, 1995.
- WALES, J.; SANGER, L. **Wikipédia**. São Francisco: Wikimedia Foundation, Inc., 2003. Disponível em: <www.wikipedia.org>.
- WELLS, G. J.; RAY, W. H. Prediction of Polymer Properties in LDPE Reactors. **Macromolecular Materials and Engineering**. v. 290, p. 319-346, 2005a.
- WELLS, G. J.; RAY, W. H. Methodology for Modeling Detailed Imperfect Mixing Effects in Complex Reactors. **AIChE Journal**. v. 51, n. 5, p. 1508-1520, 2005b.
- WRIGHT, M. H. **Direct Search Methods: Once Scorned, Now Respectable**. In Numerical Analysis 1995, Proceedings of the 1995 Dundee Biennial Conference in Numerical Analysis; Griffiths, D. F.; Watson, G. A., Eds.; Addison Wesley Longman: Harlow, U.K., 1996; pp 191-208.
- YOON, B. J.; RHEE, H. A Study of the High Pressure Polyethylene Tubular Reactor. **Chem. Eng. Commun.** v. 34, p. 253-265, 1985.
- ZABISKY, R. C. M.; CHAN, W. M.; GLOOR, P. E.; HAMIELEC, A. E. A Kinetic Model for Olefin Polymerization in High-Pressure Tubular Reactors: a Review and Update. **Polymer**. v. 33, n. 11, p. 2243-2262, 1992.
- ZHANG, S. X.; READ, N. K.; RAY, W. H. Runaway Phenomena in Low-Density-Polyethylene Autoclave Reactors. **AIChE Journal**. v. 42, n. 10, p. 2911-2925, out. 1996.