



MODELAGEM DA COPOLIMERIZAÇÃO DE OLEFINAS: ESTUDO DA APLICABILIDADE DE DADOS EM FASE LÍQUIDA PARA A FASE GÁS

FLORES, T.M.¹; CARDOZO, N.S.M.¹; SECCHI, A.R.¹

¹Laboratório de Tecnologia de Polímeros (LATEP)
Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)
R. Eng. Luis Englert, s/n. Campus Central. CEP: 90040-040 - Porto Alegre - RS - BRASIL,
E-mail: (tanise,nilo,arge)@enq.ufrgs.br

Palavras Chaves: polimerização fase-gás, modelagem, Spherilene.

Resumo: A proposta deste trabalho é desenvolver modelos que representem os processos de polimerização em fase gás e fase líquida através do estudo da cinética de ambos os processos e determinação de critérios e condições que facilitem a transferência de resultados obtidos em experimentos de copolimerização em fase líquida em escala de bancada para a copolimerização em fase gás em escala piloto e industrial. Para isso faz-se uso de um modelo de homopolimerização de eteno em um reator bancada em fase líquida, desenvolvido por Fisch (2004) e adaptado para a copolimerização de eteno e buteno, e modelo de copolimerização em um reator industrial fase gás, desenvolvido por Gambetta (2001).

1 INTRODUÇÃO

Polímeros sintéticos são produzidos a partir de monômeros através de vários mecanismos e processos. O principal objetivo da engenharia é compreender como o mecanismo de reação, os processos de transporte físico, configuração e condições de operação do reator afetam a estrutura molecular e as propriedades morfológicas do polímero. Para essa compreensão, desenvolvem-se modelos matemáticos capazes de preverem as propriedades e qualidade do polímero final em termos das condições de operação.

Apesar do grande sucesso dos processos de produção de polietileno linear de baixa densidade (PELBD) em reatores fase gás, não existe na literatura aberta estudo de *scale-up* ou *scale-down* desse processo, onde se poderia compreender o comportamento da polimerização, e também criar processos mais eficientes e produtivos, testando novos catalisadores e condições de operação. Entretanto, a polimerização em fase gás em um reator de escala laboratorial é de difícil reprodutibilidade e operação, pois é necessária a utilização de um reator semi-batelada de leito agitado, e não fluidizado como a planta Spherilene. Isso acarreta em problemas na agitação, devido a presença de duas fases (gasosa e sólida) e de remoção de calor, pois não há adição de solvente (XIE et al., 1994).

A modelagem desenvolvida nesse trabalho visa o estudo da cinética de copolimerização de eteno e buteno com catalisador do tipo Ziegler-Natta, para

produção de PELBD, em reatores fase gás industrial e piloto e um reator fase líquida de laboratório, a fim de estudar a aplicabilidade dos dados cinéticos obtidos na fase líquida em um modelo cinético para a fase gás.

Polimerização em fase gás: A principal característica da polimerização em fase gás é a ausência de uma fase líquida na zona de polimerização. A reação ocorre na interface entre o catalisador sólido e o gás adsorvido pelo polímero. A fase gás mantém a reação fornecendo monômero, fazendo a mistura e agitação das partículas e retirando o calor de reação do sistema. O processo fase gás não tem restrição quanto à solubilidade e viscosidade, podendo produzir diferentes tipos de polietileno. Atualmente, o processo fase gás é o mais utilizado em escala industrial para produção de poliolefinas.

Um dos tipos de reatores de polimerização em fase gás e o processo Spherilene, que utiliza um reator *bulk* para pré-polimerização e dois reatores fase gás em série para produção de polietileno e seus copolímeros. O sistema catalítico é alimentado no reator de pré-polimerização junto com pequena quantidade de um hidrocarboneto inerte e monômero. A fluidização de cada reator é feita pela inserção de monômero. O calor da reação é retirado através de um trocador de calor na corrente de reciclo. Condições de temperatura e pressão podem ser selecionadas independentemente para cada reator sem a necessidade de adição de mais



catalisador. O polímero formado é retirado, secado e peletizado.

A Figura 1 apresenta uma representação do processo Spherile.

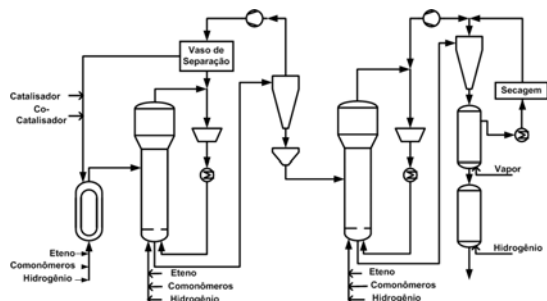


Figura 1: Esquema do processo Spherilene

Polimerização Fase Líquida:

O processo de polimerização em fase líquida de bancada segue o mesmo princípio do processo *slurry*, pois utiliza solvente no meio reacional. O solvente tem como principal objetivo a retirada de calor da reação. O eteno é polimerizado em um solvente (composto orgânico inerte) que contém a fase sólida (polímero e catalisador). A fase gasosa contém o eteno, os comonômeros, hidrogênio, solvente volatilizado e gases inertes.

A Figura 2 mostra uma representação de um reator fase líquida de laboratório, onde (1) é o reator, (2) motor de agitação, (3) sistema de injeção do catalisador, (4) reservatórios dos reagentes gasosos, (5) reservatório de monômero e (6) controlador de vazão do monômero.

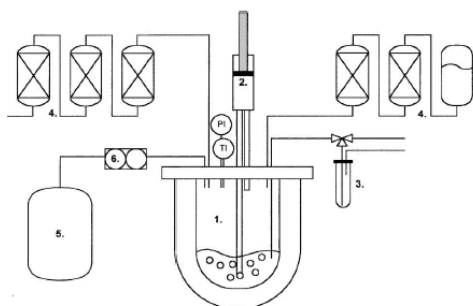


Figura 2: Esquema do reator de polimerização em fase líquida de bancada.

2 MODELAGEM

A cinética de polimerização com catalisadores Ziegler-Natta é relativamente complexa. Desta forma, é usual considerar que a reação de polimerização ocorre em etapas. A divisão da reação pode ser representada por um conjunto de reações elementares. Isto permite que as equações das taxas de reação tomem uma forma mais simples.

As reações elementares incluem a formação de sítios ativos, inserção do monômero na cadeia em crescimento, reações de transferência de cadeia, e desativação catalítica. Outras reações foram inseridas no modelo com propósitos específicos, como a reação de transformação de sítios. A Tabela 1 apresenta as reações consideradas nos modelos.

Tabela 1: Reações implementadas.

	Monômero (M _i)	Hidrogênio (H)	Oxigênio (O)	Impurezas (X)	Alquil-Alumínio (A)	Espontânea (Sp)
Ativação de sítios (a)	X	X			X	X
Iniciação de cadeia (P _{oi})	X					
Propagação de cadeia (P _{ij})	X					
Transferência de cadeia (c)	X	X	X			X
Desativação de sítios (d)		X	X	X	X	X
Transformação de sítios (t)						X
Reações com alquil-alumínio (e)			X	X		

Modelo fase líquida

O modelo cinético é o mesmo para o modelo do reator em fase líquida e em fase gás. A modelagem do reator em fase líquida ainda contempla um modelo térmico, para se obter um eficiente controle da temperatura, e um modelo termodinâmico, para se obter as concentrações dos reagentes na fase líquida.

As equações para a determinação do coeficiente de compressibilidade da fase gás e das constantes do ELV inseridas no modelo surgiram de um modelo simplificado tendo como base equações de estado cúbicas para ambas as fases do equilíbrio. A equação de estado utilizada foi a de Lee-Kesler-Plöcker, disponível no Software Aspen Plus, por ter sido a que melhor representou a mistura em questão.

O modelo simplificado, que depende da interação das concentrações, da pressão e da temperatura, teve como base uma equação geral da forma:

$$K = \frac{e^{(a_1 + b_1/T_{rK} + c_1 \cdot \ln(T_{rK}) + d_1 \cdot x_{C2} + e_1 \cdot x_{C3}^2 + f_1 \cdot x_{C4}^2)}}{P_r} \quad \text{Eq. 1}$$

Com o conhecimento do mecanismo reacional, expressões para as taxas das reações foram formuladas. Estas, em conjunto com a taxa de alimentação do monômero e o modelo termodinâmico, são necessárias para os balanços de massa do sistema.



OKTOBER FÓRUM 2005 – PPGEQ

Para simplificação das equações do balanço de massa, que se tornariam muito grandes devido ao elevado número de cadeias poliméricas, utiliza-se a definição dos momentos do polímero, o que possibilita a modelagem de propriedades do polímero utilizando um número finito e razoável de equações diferenciais. Os momentos do polímero são definidos da seguinte forma:

Momento do polímero vivo:

$$\mu_{f,i}^k = \sum_{n=\delta_i}^{\infty} \bar{n}^{-f} \cdot P_{n,i}^k \quad \text{Eq. 2}$$

Momento do polímero morto:

$$v_f^k = \sum_{n=\delta_i}^{\infty} \bar{n}^{-f} \cdot D_n^k \quad \text{Eq. 3}$$

Momento do polímero bulk:

$$\lambda_f^k = \sum_{i=1}^{nm} \mu_{f,i}^k + v_f^k \quad \text{Eq. 4}$$

Consideraram-se as taxas de reação como de 1^o ordem para cada componente em reação e que as constantes de velocidade seguem a lei de Arrhenius. As constantes pré-exponenciais (k_0) foram consideradas diferentes entre as etapas da polimerização, mas não variam entre os sítios ativos 1 e 2. Já as energias de ativação foram consideradas diferentes entre as etapas e, podendo ou não, ser diferente entre os sítios.

$$k_{etapa}^{sítio} = k_{0,etapa} e^{-\left(\frac{E_{etapa}^{sítio}}{RT}\right)} \quad \text{Eq. 5}$$

As equações de 6 a 11 representam o modelo matemático implementado. As parcelas envolvendo reações consideraram apenas as quantidades molares de monômeros ou hidrogênio dissolvidos na fase líquida do sistema. As reações de ativação de sítios não foram consideradas no modelo em fase líquida, pois o catalisador é ativado em meio externo, e quando inserido no reator já se inicia a reação de polimerização. O reator é considerado livre de impurezas e venenos, logo as reações de desativação de sítios e eliminação de impurezas não foram avaliadas

Hidrogênio:

$$R_H = - \sum_{i=1}^{nm} \sum_{k=1}^{ns} \sum_{n=\delta_i}^{\infty} R_{cHi}^{k,n} \quad \text{Eq. 6}$$

Eteno:

$$R_{M_1} = \sum_{k=1}^{ns} \left[R_{Po_1}^k + \sum_{j=1}^{nm} \sum_{n=\delta_j}^{\infty} \left(R_{P1j}^{k,n} + R_{cM1j}^{k,n} \right) \right] \quad \text{Eq. 7}$$

Buteno:

$$R_{M_2} = \sum_{k=1}^{ns} \left[R_{Po_2}^k + \sum_{j=1}^{nm} \sum_{n=\delta_j}^{\infty} \left(R_{P2j}^{k,n} + R_{cM2j}^{k,n} \right) \right] \quad \text{Eq. 8}$$

Sítio:

$$R_{D_0}^k = \sum_{i=1}^{nm} \left(\sum_{n=\delta_i}^{\infty} \left(R_{cHi}^{k,n} + \sum_{j=1}^{nm} R_{cMij}^{k,n} \right) - R_{P0i}^k \right) \quad \text{Eq. 9}$$

Polímero vivo:

$$R_{P_{n,i}^k} = R_{P0i}^k \delta(n - \delta_i) + \sum_{j=1}^{nm} \left[R_{Pij}^{k,n-\delta_j} - R_{Pij}^{k,n} \right] - \sum_{n=\delta_i}^{\infty} \left[R_{cHi}^{k,n} + R_{cMi}^{k,n} + R_{cSpi}^{k,n} \right] \quad \text{Eq. 10}$$

Polímero morto:

$$R_{D_n^k} = \sum_{k=1}^{ns} \left(R_{cHi}^{k,n} + R_{cMi}^{k,n} + R_{cSpi}^{k,n} \right) \quad \text{Eq. 11}$$

Modelo fase gás

O reator fase gás é modelado como um sistema composto de duas seções: o leito fluidizado onde ocorrem as reações; e o topo chamado de seção expandida, cujo objetivo é misturar os gases provenientes do leito e reter as partículas sólidas pela redução de velocidade. A perda de calor através das paredes do reator não é considerada no equacionamento do modelo, pelo fato da mesma representar uma pequena parcela da remoção do calor gerado pela reação. A modelagem do reator de polimerização em fase gás foi desenvolvida por Gambetta (2001).

O modelo envolve, além da cinética de reação, o sistema de recirculação de gás, controladores e transferências de massa e calor entre as duas fases distintas (bolha e emulsão) que constituem o leito fluidizado. O modelo é baseado em balanços de massa e energia para todos os componentes gasosos na fase gás (emulsão e bolha) e na seção expandida, conforme a Figura 3.

Na fase sólida são feitos balanços de massa para todos os tipos de sítios e a distribuição dos momentos do polímero, responsável pelo cálculo das propriedades médias do polímero por tipo de sítio e grupo terminal, incluindo as massas molares médias, a polidispersão, o número de cadeias de



polímeros vivo e morto e a composição do polímero.

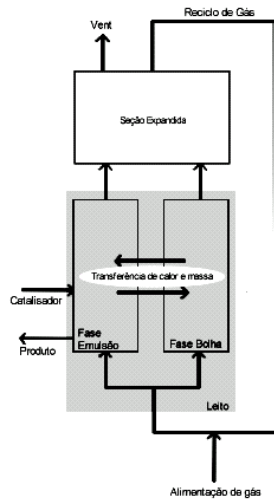


Figura 3: Esquema do modelo do reator fase gás.

Os gases incluídos na modelagem são os monômeros (eteno e buteno), hidrogênio, nitrogênio, oxigênio e impurezas, todos considerados como gases ideais. O reciclo de gás existente no reator de leito fluidizado é incluído no modelo através de um balanço quasi-estacionário que recebe o gás proveniente do topo do reator e o realimenta na base do mesmo. No meio do caminho é adicionada a corrente de alimentação dos componentes gasosos e é feita a remoção de calor do sistema através de um trocador de calor.

O leito fluidizado é dividido em duas fases distintas: a fase emulsão (constituída pelas fases sólida, a fase gás e a fase gás adsorvida) e a fase bolha, que se relacionam através das transferências de calor e massa.

As equações de fluidização fornecem ao modelo a capacidade de prever as condições da fluidização do leito, através da porosidade, diâmetro da bolha, velocidade e do coeficiente de transferência de massa e calor.

O reciclo de gás é necessário ao reator (e ao modelo) pelo fato do mesmo estabelecer a ligação entre o que sai da seção expandida e o que é alimentado na base do reator. É no reciclo de gás que são alimentadas as matérias-primas gasosas e é retirado o calor através de um trocador de calor. O fluxo de gás de reciclo é responsável pela condição da fluidização do leito.

O balanço de massa global para a saída da seção expandida é dado por:

$$W_r = W_{r0} - \sum_{i=1}^{nm} W_{fM_i} - W_{fH} - W_{fN} - W_{fO} - W_{fX} \quad \text{Eq. 12}$$

sendo o balanço de massa para cada componente:

$$W_{r0} \cdot w_{r0E} = W_r \cdot w_{rE} + W_{fE} \quad \text{Eq. 13}$$

onde E é um símbolo genérico que representa todos componentes presentes na reação, podendo ser monômeros (M_i), hidrogênio (H), oxigênio (O), nitrogênio (N) ou impurezas (X).

Para determinação das equações de balanço de massa da fase emulsão e da fase bolha deve-se determinar a concentração dos componentes nesta fase, levando em conta o volume, a cristalinidade e o *swelling* do polímero, resultando em:

$$[E_g] = \frac{E_e}{V_g + \alpha_E \cdot (V_{gs} + (1 - f_c) V_s)} \quad \text{Eq. 14}$$

Fase bolha

Pelas considerações do modelo, todo gás em excesso ao necessário para manter a fase emulsão em condições de mínima fluidização passa através do leito na forma de bolhas, trocando massa e calor com a fase emulsão até a bolha emergir na altura H , do leito fluidizado, e entrar na seção expandida.

A suposição de que a fase bolha se encontra em estado quasi-estacionário, sem dispersão e com velocidade constante, é utilizada por Choi e Ray (1985) e McAuley et al. (1994), devido ao fato da passagem rápida da bolha através do leito, fazendo com que a temperatura e concentração sejam apenas função da posição (z).

Usando estas considerações, pode-se então escrever os balanços de massa para um componente genérico (E) e de energia na seguinte forma:

$$\frac{d[E_b]}{dz} = \frac{K_{be}}{U_b} ([E_g] - [E_b]) \quad \text{Eq. 15}$$

$$\frac{dT_b}{dz} = \frac{H_{be}}{U_b \cdot c_{Tb} \cdot c_{pg} \cdot M_b} (T - T_b) \quad \text{Eq. 16}$$

Fase emulsão

O balanço de massa global para o sólido pode ser expresso pela equação

$$\frac{dm_s}{dt} = W_f - Q_p \cdot (1 - \varepsilon_{mf}) \cdot \rho_s + \sum_{i=1}^{nm} R_{M_{\varepsilon_i}} \cdot M_{M_i} \quad \text{Eq. 17}$$

Uma variação no volume de sólidos causa uma variação em todas as demais fases. No caso do volume da seção expandida, é obtida a seguinte equação:

$$\frac{dV_d}{dt} = - \frac{1 - \chi [1 - (1 - \varepsilon_{mf})(1 - \delta^*)(1 - f_c)]}{(1 - \varepsilon_{mf})(1 - \delta^*)(1 - \chi)} \cdot \frac{1}{\rho_s} \cdot \frac{dm_s}{dt} \quad \text{Eq. 18}$$



OKTOBER FÓRUM 2005 – PPGEQ

O balanço molar para os sítios potenciais é dado por:

$$\frac{dC_p}{dt} = W_{cat} \cdot E_{cat} \cdot W_t + F_{Cp,f} - Q_p \cdot (1 - \varepsilon_{mf}) \cdot \frac{C_p}{V_s} - R_{Cp} \quad \text{Eq. 19}$$

Para os demais componentes sólidos pode-se escrever o seguinte balanço molar genérico:

$$\frac{dE}{dt} = F_{E,f} - Q_p \cdot (1 - \varepsilon_{mf}) \cdot \frac{E}{V_s} - R_E \quad \text{Eq. 20}$$

Seção expandida

O balanço de massa para um componente genérico (E) na seção expandida, em termos de concentração molar, pode ser escrito como:

$$V_d \frac{d[E_d]}{dt} = U_e \cdot A \cdot \varepsilon_{mf} \cdot (1 - \delta^*) [E_g] + U_b \cdot A \cdot \delta^* [E_i] - (Q_v + Q_r) [E_d] - [E_d] \frac{dV_d}{dt} \quad \text{Eq. 21}$$

O balanço de energia para a região na seção expandida é dado pela seguinte equação:

$$c_{p,g} \cdot V_d \cdot \rho_d \cdot \frac{dT_d}{dt} = U_b \cdot A \cdot \delta^* \cdot \rho_b \cdot c_{p,b} (T_b - T_d) + U_e \cdot A \cdot \varepsilon_{mf} \cdot (1 - \delta^*) \cdot \rho_e \cdot c_{p,g} (T - T_d) \quad \text{Eq. 22}$$

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Modelo termodinâmico

O modelo em fase líquida foi implementado no software gPROMS versão 2.3.5, devido ao seu pacote de estimação de parâmetros e análise estatística dos resultados. As constantes de equilíbrio termodinâmico (K_i) e o fator de compressibilidade da fase gasosa (Z_G) foram aproximados pelas funções empíricas com dados obtidos das simulações de um *flash* no ASPEN PLUS com os modelos termodinâmicos escolhidos e com uma composição total aproximada do sistema (Tabela 2), para uma faixa de temperatura de 63 a 77°C e pressão de 30 a 40bar.

Tabela 2: Composição total da mistura.

Componente	Composição (% molar)
Eteno	2,93
Buteno	9,99
Hidrogênio	1,93
Propano	85,15

As funções empíricas para o eteno, buteno, hidrogênio, propano e para o fator de compressibilidade foram as seguintes:

$$K_{C2} = \frac{e^{(a_1 + b_1/T_{rK} + c_1 \cdot \ln(T_{rK}) + d_1 \cdot x_{H2} + e_1 \cdot x_{C3}^2 + f_1 \cdot x_{C4}^2)}}{P_r} \quad \text{Eq. 23}$$

$$K_{C4} = \frac{e^{(a_1 + b_1/T_{rK} + c_1 \cdot \ln(T_{rK}) + d_1 \cdot x_{H2} + e_1 \cdot x_{C2}^2 + f_1 \cdot x_{C3}^2)}}{P_r} \quad \text{Eq. 24}$$

$$K_{h2} = \frac{e^{(a_1 + b_1/T_{rK} + c_1 \cdot \ln(T_{rK}) + d_1 \cdot x_{C2} + e_1 \cdot x_{C3}^2 + f_1 \cdot x_{C4}^2)}}{P_r} \quad \text{Eq. 25}$$

$$K_{C3} = \frac{e^{(a_1 + b_1/T_{rK} + c_1 \cdot \ln(T_{rK}) + d_1 \cdot x_{H2} + e_1 \cdot x_{C2}^2 + f_1 \cdot x_{C4}^2)}}{P_r} \quad \text{Eq. 26}$$

$$Z_G = a + b \frac{P_r}{T_{rK}} + c \ln(T_{rK}) + d \ln(P_r) + e \cdot x_{H2} \quad \text{Eq. 27}$$

As equações obtidas no modelo simplificado conseguiram prever com boa precisão o comportamento da mistura, conforme pode ser observado na Figura 4, que apresenta a constante de equilíbrio para o eteno, obtida pelo Aspen e pelo modelo simplificado, em variação da temperatura.

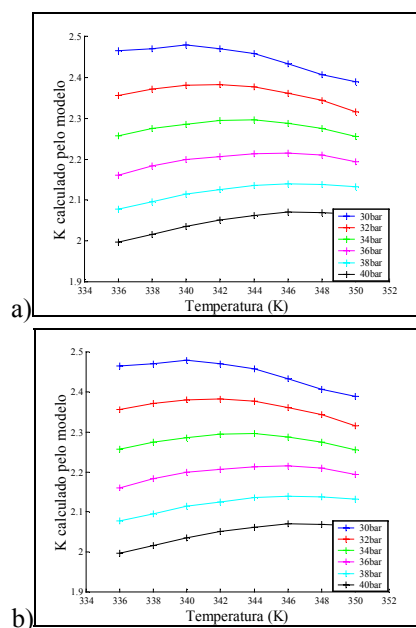


Figura 4: Constante de equilíbrio termodinâmico do eteno calculado pelo a) modelo e b) ASPEN.

Para todos os componentes obteve-se um coeficiente de correlação muito próximo da unidade, conforme pode ser verificado na Figura 5a, que demonstra a pressão de vapor calculada pelo modelo versus a pressão de vapor obtida nas simulações para o modelo termodinâmico de LK-PLOC para o eteno. A Figura 5b apresenta o coeficiente de correlação para o fator de compressibilidade calculado pelo ASPEN e estimado pelo modelo simplificado.

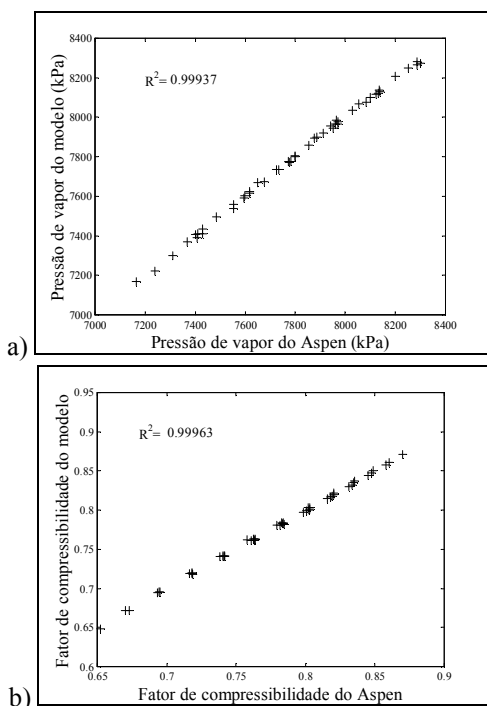


Figura 5: Correlação a) pressão de vapor predita e do modelo para o eteno e para o b) fator de compressibilidade do modelo e do Aspen.

Estimação dos parâmetros termodinâmicos

Para o modelo termodinâmico fez-se a estimação dos parâmetros das funções de aproximação do fator de compressibilidade da fase gasosa (Z_G) e do equilíbrio líquido-vapor para o hidrogênio, eteno, buteno e propano (K_i). Como as funções propostas na forma logarítmica são lineares nos parâmetros (Equações 23 a 27), utilizou-se a solução analítica do método dos mínimos quadrados implementado em Matlab para a estimação.

Os erros relativos das predições são apresentados nas figuras 6a e 6b para o eteno e para o coeficiente de compressibilidade da fase gasosa. Os vários pontos para uma dada pressão representam as diversas temperaturas utilizadas (336,15 a 350,15K no sentido indicado).

4 CONCLUSÕES

Todas as modificações necessárias para adaptação do modelo em fase líquida para uma reação de copolimerização de eteno e buteno já foram efetuadas. O modelo termodinâmico, representado no modelo através das equações simplificadas, conseguiu representar com eficiência o comportamento da mistura real.

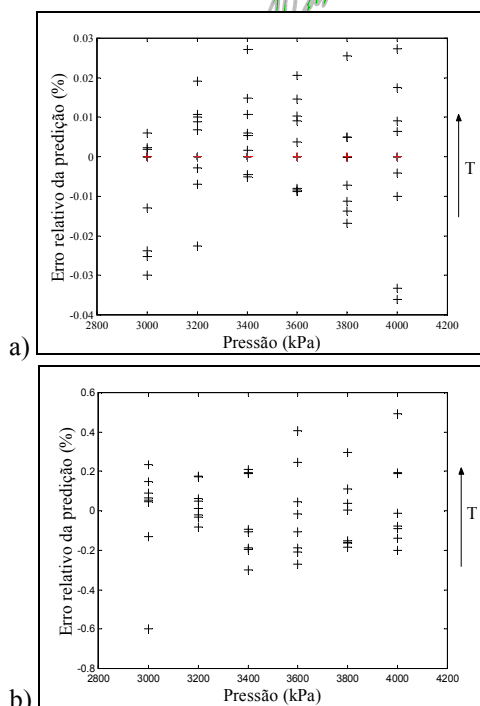


Figura 6: Erro relativo da predição de a) eteno e b) Z_G .

Com o modelo da fase líquida corretamente ajustado, a próxima etapa do trabalho é a simulação e comparação dos resultados com o modelo da fase gás para que se possa estabelecer uma metodologia de critérios para a comparação desses resultados.

Essa comparação será feita através das constantes pré-exponenciais dos dois modelos. O valor obtido para estas constantes está diretamente ligado ao tipo de processo utilizado, utilização ou não de solvente, remoção de calor e outros critérios que diferenciam o processo em fase líquida do processo em fase gás.

5 AGRADECIMENTOS

À Capes, pelo auxílio financeiro.

REFERÊNCIAS

- CHOI, K. Y.; RAY, W. H. The dynamic behavior of fluidized bed reactors for solid catalyzed gas phase olefin polymerization. *Chemical Engineering Science*, v.40, p.2261-2279, 1985.
- FISCH, A. G. *Modelagem da cinética de polimerização em lama do eteno*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul, Brasil, 2004.
- GAMBETTA, R. *Modelagem e simulação de reatores em leito fluidizado*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul, Brasil, 2001.



OKTOBER FÓRUM 2005 – PPGEQ

MCAULEY, K. B.; TALBOT, J. P.; HARRIS, T. J.
A comparison of two phase and well-mixed models for fluidized bed polyethylene reactors. Chemical Engineering Science, v.49, p.2035-2045, 1994.

XIE, T.; MCAULEY, K. B.; HSU, J. C. C.; BACON, D. W. *Gas phase ethylene polymerization: production process, polymer properties, and reactor modelling.* Industrial and Engineering Chemistry Research, v.33, p.449-479, 1994.

Nomenclatura

α_E	Fator de adsorção do componente E
δ^*	Fração de bolhas
$\bar{\delta}_i$	Vetor comprimento igual ao número de monômeros utilizados na simulação, composto por zeros, a exceção da i -ésima posição que contém o valor um
ε_{mf}	Porosidade do leito
ρ_i	Massa específica da fase i , onde a fase i se refere a fase emulsão (g), bolha (b), seção expandida (d), sólida (s) e gás absorvido (gs)
χ	Inchamento do polímero
A	Área da seção transversal do reator na região do leito
C_p	Número de mols de sítios potenciais
cp_i	Calor específico da fase i
c_{Ti}	Concentração total do gás na fase i
D_n^k	Número de mols de polímero morto de comprimento de cadeia \bar{n} do tipo k
E	Energia de ativação
E	Número de mols do componente E , onde E pode ser qualquer um dos componentes sólidos ou gasosos, podendo conter um índice subscrito indicando a fase onde o componente se encontra
E_{cat}	Número de mols de sítios por grama de catalisador
$[E_i^k]$	Concentração molar do componente E do tipo i na saída da fase bolha, onde E pode ser monômero (M), hidrogênio (H), nitrogênio (N), oxigênio (O) ou impurezas (X), o índice i se aplica ao monômero
f_c	Fator de cristalinidade
$F_{E,f}$	Vazão molar de alimentação do componente E
F_i	Taxa de alimentação do componente i
H_{be}	Coefficiente de transferência de calor entre a bolha e a emulsão
k	Tipo de sítio
k_0	Constante pré-exponencial das taxas de reação
K_{be}	Coefficiente de transferência de massa entre a bolha e a emulsão
m_i	Massa da fase i
\bar{M}_i	Massa molar média da fase i
M_{m_i}	Massa molar do monômero i
\bar{n}	Vetor composto pelo número de unidades repetitivas de cada tipo de monômero incorporada ao polímero
nm	Número de monômeros
ns	Número de sítios
$P_{n,s}^k$	Número de mols de polímero vivo de comprimento de cadeia \bar{n} do tipo k e terminado em monômero i
P_r	Pressão do reator
Q_p	Retirada volumétrica de produto
Q_r	Vazão volumétrica retirada pelo ciclo da seção expandida
Q_v	Vazão volumétrica retirada pela purga
R	Constante dos gases ideais
R_i^j	Taxa de reação, onde o índice i representa a reação e componentes envolvidos e j o tipo de sítio e polímero
T	Temperatura do leito
T_i	Temperatura da fase i
T_r	Temperatura do reator
U_b	Velocidade de subida das bolhas
U_e	Velocidade do gás na emulsão
V_i	Volume da fase i
W_{cat}	Vazão mássica de catalisador alimentada no reator
W_f	Vazão mássica de sólidos entrando no reator
W_{fE}	Vazão mássica do componente E na alimentação
W_r	Vazão mássica do ciclo no topo do reator
W_{r0}	Vazão mássica do ciclo na base do reator
w_{r0E}	Fração mássica do componente E na base do reator
w_{rE}	Fração mássica do componente E na seção expandida
W_t	Fração mássica de metal no catalisador