



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**  
**FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA**  
**ÁREA DE CONCENTRAÇÃO**  
**DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS**

**MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE UM REATOR AUTOCLAVE PARA A**  
**PRODUÇÃO DE POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE (PEBD)**

**Autor: Érico Caliani**

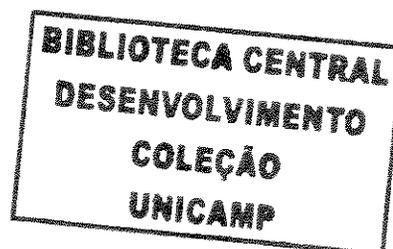
**Orientador: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Liliane Maria Ferrareso Lona**

**Co-Orientador: Prof<sup>o</sup>. Dr. Fabiano André Narciso Fernandes**

Dissertação de mestrado apresentada à  
faculdade de engenharia química como  
parte dos requisitos exigidos para a  
obtenção do título de mestre em  
engenharia química.

Campinas - São Paulo

Agosto 2005



UNIDADE	BC
Nº CHAMADA	TUNICAMP
	C127m
V	EX
TOMBO BC/	65773
PROC.	16-86-05
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	16,00
DATA	30/09/05
Nº CPD	

Bib ID 365855

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

C127/m  
8  
Caliani, Érico  
Modelagem e simulação de um reator autoclave para a produção de polietileno de baixa densidade (PEBD) /Érico Caliani.--Campinas, SP: [s.n.], 2005.

Orientadores: Liliane Maria Ferrareso Lona, Fabiano André Narciso Fernandes.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Reatores químicos. 2. Modelos matemáticos. 3. Polimerização. 4. Polietileno. 5. Autoclaves. I. Lona, Liliane Maria Ferrareso. II. Fernandes, Fabiano André Narciso. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. IV. Título.

Titulo em Inglês: Modeling and simulation of an industrial autoclave reactor for the production of low-density polyethylene (LDPE)

Palavras-chave em Inglês: Chemical reactors, Mathematical modeling, Polymerization, Polyethylene e Autoclaves

Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos

Titulação: Mestre em Engenharia Química

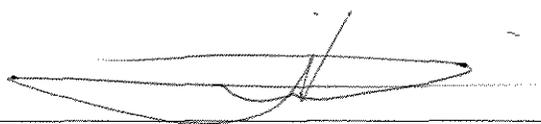
Banca examinadora: Rubens Maciel Filho, Domingos Sávio Giordani

Data da defesa: 29/08/2005

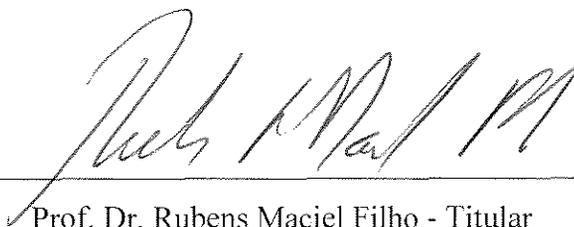
Dissertação de Mestrado defendida pelo engenheiro químico Érico Caliani e aprovada em 29 de Agosto de 2005 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Profª. Drª. – Liliame Maria Ferrareso Lona - Orientador

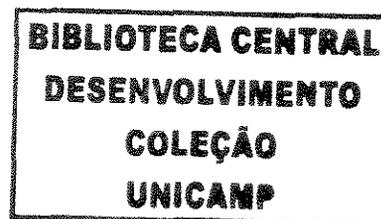


Prof. Dr. Domingos Sávio Giordani – Titular



Prof. Dr. Rubens Maciel Filho - Titular

0200521630



Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química.



Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. – Liliane Maria Ferrareso Lona - Orientadora

**BIBLIOTECA CENTRAL  
DESENVOLVIMENTO  
COLEÇÃO  
UNICAMP**

**DEDICATÓRIA**

A minha família: meus pais Santo e Darcy, meus irmãos André e Denise, por sempre estarem comigo por mais longe que eu parecesse estar, por seu amor, por sempre acreditarem em mim e por ser uma família tão unida e querida. A Ângela, maravilhosa pessoa que sempre acreditou em mim.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço de coração:

A minha família o apoio sempre prontamente prestado, o amor sempre presente. A Ângela a compreensão e carinho.

A minha orientadora professora doutora Liliane M. F. Lona, e a Faculdade de Engenharia Química da Unicamp a oportunidade a mim concedida dois anos atrás, a confiança depositada e a excelente orientação durante todo o transcorrer do mestrado.

Ao meu co-orientador, professor doutor Fabiano A. N. Fernandes, a orientação de extrema importância prestada durante esses dois anos.

Aos companheiros de laboratório, os quais foram meus grandes companheiros e parceiros durante os dois anos que morei em Campinas, a amizade.

Aos companheiros das diversas aulas de inglês, ministradas pelo professor Lisboa, a amizade.

A toda turma do parque das universidades os incontáveis bons momentos e a todo carinho dedicado. Aos companheiros do futebol do fim de semana os bons jogos. Ao pessoal da RGM a acolhida camarada. Ao Leonardo, estimado amigo, a amizade.

Aos professores constituintes das bancas de qualificação e de defesa desta dissertação de mestrado a gentileza de aceitar o convite.

A indústria as oportunidades concedidas.

A FINEP e ao CNPq a concessão da bolsa de estudos concedida para o desenvolvimento do trabalho.

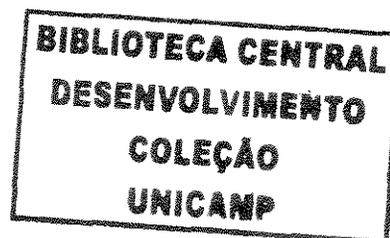
Obrigado.

“Aprender é a única coisa de que a mente nunca se cansa, nunca tem medo e nunca se arrepende”.

Leonardo da Vinci

**RESUMO**

A polimerização a alta pressão em reator autoclave é uma das tecnologias empregadas na produção de poliolefinas, especialmente para o caso do polietileno. Processos industriais para a produção de polietileno de baixa densidade (*PEBD*) empregam altas temperaturas, que podem variar de 150 a 300°C, e altas pressões, até 3000 atm. Neste trabalho de mestrado foi desenvolvido um modelo matemático dinâmico para um reator de polimerização do tipo autoclave que opera em uma planta industrial no pólo petroquímico de Camaçari – BA. O reator é dotado de múltiplos pontos de alimentação de monômero e de iniciador e possui um potente agitador, o que provoca uma natureza recirculante dentro do reator. De forma a considerar a mistura imperfeita, o reator é dividido em diversas seções. Cada seção é idealizada por um modelo de escoamento composto por um segmento de mistura perfeita, *CSTR*, e um segmento de mistura imperfeita, *PFR*. O segmento *CSTR* considera os pontos próximos das alimentações, enquanto que o *PFR* considera o resto da seção. Balanços de massa e de energia são realizados para cada segmento do reator. O método dos momentos foi utilizado para a caracterização das propriedades médias do polímero formado. Controladores do tipo *PID* foram implementados para controlar a temperatura e manter o reator em um ponto instável de operação. O conjunto de equações diferenciais e algébricas para cada segmento foi resolvido simultaneamente. Os resultados da simulação do modelo foram comparados com dados industriais e bons resultados foram obtidos.



**ABSTRACT**

High-pressure polymerization in autoclave reactors is one of the most currently technologies used for production of polyolefins, particularly polyethylene. Pressures until 3000 atm and temperatures covering the range from 150 to 300°C are usually employed in this system. In the present work high-pressure ethylene polymerization process to produce low-density polyethylene (*LDPE*) have been considered. In this work was developed a dynamic mathematical model for an autoclave polymerization reactor that operates in an industry in Brazil. The reactor comprises multiple feed points of monomer, initiator and a powerful agitator, which cause a recirculating nature inside the reactor. In order to consider the imperfect mixing, the reactor is divided into several sections (reaction zones). Each section is idealized as composed by segments: one *CSTR* and one *PFR*. The *CSTR* segment accounts for the perfect mixing close to the feed points and the *PFR* segment accounts for the imperfect mixing region. Mass and energy balance are given for each segment of the reactor. The method of moments was used to characterize the average properties of the polymer produced. *PID* control was used to maintain operation on an unstable steady state point. The set of differential and algebraic equations (for all segments) was solved simultaneously. The results were compared with industrial data and good agreement was obtained.

**SUMÁRIO**

<b>DEDICATÓRIA</b>	<b>vii</b>
<b>AGRADECIMENTOS</b>	<b>ix</b>
<b>RESUMO</b>	<b>xiii</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>xv</b>
<b>SUMÁRIO</b>	<b>xvii</b>
<b>LISTA DE FIGURAS</b>	<b>xix</b>
<b>LISTA DE TABELAS</b>	<b>xxii</b>
<b>NOMENCLATURA</b>	<b>xxiii</b>

**CAPÍTULO 1**

<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
-------------------	----------

**CAPÍTULO 2**

<b>REVISÃO DA LITERATURA</b>	<b>9</b>
2.1 - Conceitos Gerais sobre Polimerização	9
2.1.1 - Classificação dos Polímeros	9
2.1.2 - Processos de Obtenção de Polímeros	12
2.2 - O Polietileno	17
2.3 - O Processo de Produção de <i>PEBD</i>	24
2.4 - Reatores Industriais para Produção de <i>PEBD</i>	27
2.4.1 - Reator Tubular	27
2.4.2 - Reator Autoclave	28
2.5 - Estabilidade do Reator: Comportamento Dinâmico de um Reator sem Controle de Temperatura	30
2.6 - Cinética de Polimerização de Etileno a Altas Pressões	31
2.6.1 - Iniciação por Peróxidos Orgânicos	32
2.6.2 - Iniciação por Oxigênio	35
2.6.3 - Outros Tipos de Iniciação	35
2.6.4 - Propagação	36

2.6.5 - Terminação por Combinação	36
2.6.6 - Terminação por Desproporcionamento	36
2.6.7 - Reações de Transferência de Cadeia	37
2.6.8 - Transferência ao Polímero – Transferência Intermolecular	38
2.6.9 - Reação de <i>Backbiting</i> – Transferência Intramolecular	39
2.6.10 - $\beta$ -Cisão do Radical Interno	40
2.6.11 - Reação com Dupla Ligação Terminal	41

### CAPÍTULO 3

<b>MODELAGEM DO REATOR AUTOCLAVE</b>	<b>43</b>
3.1 - Introdução	43
3.2 - Modelo de Agitação Proposto para o Reator.	44
3.3 - Detalhamento do Modelo de Agitação Proposto	49
3.4 - Balanço de Massa e Energia para o Reator Autoclave	55
3.5 - Controle de Temperatura	60
3.5.1 – Atuação do Controlador	62
3.6 - Caracterização do Polímero - Método dos Momentos	62
3.6.1 - Denominações Comuns	64
3.6.2 - Significado Físico dos Momentos.	65
3.6.3 - Contribuição de Grupos Cinéticos	66
3.6.4 - Algoritmo de Resolução do Método dos Momentos – Contribuição de Grupos Cinéticos	68
3.6.5 - Técnica de Fechamento dos Momentos.	71
3.6.6 - A Teoria do Estado Quase Estacionário ( <i>QSSH – Quasi Steady State Hypothesis</i> )	73
3.6.7 - Expressões finais para cálculos de propriedades do polímero	74
3.7 - Resolução do Modelo	74

### CAPÍTULO 4

<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES DO MODELO PRELIMINAR</b>	<b>77</b>
4.1 - Introdução	77
4.2 - Implementação do Controlador	78
4.3 – Modelo Preliminar – Perfis de Concentração e Temperatura	82
4.4 – Análise dos Parâmetros do Modelo	86

**CAPÍTULO 5**

<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES DO MODELO COMPLETO</b>	<b>93</b>
5.1 - Introdução	93
5.2 – Verificação da Fluidodinâmica do Sistema	94
5.3 – Implementação do Controlador <i>PID</i>	96
5.4 – Modelo Completo – Perfis de Concentração e Temperatura	98
5.5 – Modelo Completo – peso molecular	104
5.6 - Análise do Parâmetros $\beta_i$ do Modelo	106
5.7 - Comparação com Dados Industriais	111

**CAPÍTULO 6**

<b>CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b>	<b>117</b>
6.1 – Conclusões	117
6.2 – Sugestões para Trabalhos Futuros	118

**CAPÍTULO 7**

<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>119</b>
<b>ANEXO I</b>	<b>125</b>
Mecanismos Cinéticos e Valores para as Constantes das Taxas	125

**LISTA DE FIGURAS**

Figura 1: Distribuição Regional Mundial da Capacidade Produtiva dos Polietilenos – ano 2000	2
Figura 2: Consumo de PEBD por Processo (Brasil) – 2002	3
Figura 3: Consumo de PEBD por segmento de mercado (mundo) – 2002	4
Figura 4: Balança Comercial Brasileira da Resina PEBD	5
Figura 5: Representação esquemática da estrutura do polietileno.	18
Figura 6: Representação esquemática da estrutura molecular de um PEBD	18

Figura 7: Representação esquemática da estrutura molecular de um PEBDL _____	19
Figura 8: Representação esquemática da estrutura de um PEAD _____	19
Figura 9: Planta do processo de produção de PEBD _____	24
Figura 10: Representação Esquemática de um Reator Tubular, com 2 zonas de reação: (1) Alimentação do Reator, (2) Corrente de Resfriamento ( quenching stream ), (3) e (5) Entradas do Fluido Refrigerante, (4) e (6) Saídas do Fluido Refrigerante, e (7) Alimentação de Iniciador _____	27
Figura 11: Representação Esquemática de um Reator Autoclave, com Três Zonas, de PEBD a Alta Pressão: (1) Alimentação do Reator – monômero, e (2) Alimentação de Iniciador _____	29
Figura 12: Diagrama esquemático do balanço de energia para um CSTR (autoclave) - pontos de operação do reator _____	30
Figura 13: Mecanismo proposto para a formação de ramificações longas _____	39
Figura 14: Mecanismo proposto para a formação de ramificações curtas _____	40
Figura 15: Esquema de um reator autoclave _____	45
Figura 16: Representação esquemática do modelo de agitação proposto _____	46
Figura 17: Representação esquemática de uma seção do reator onde o segmento plug-flow foi aproximado por dois elementos de mistura perfeita em série _____	47
Figura 18: Esquema da geometria do reator autoclave em operação. _____	50
Figura 19: Reatores A e B divididos em seções de reação _____	51
Figura 20: Divisão do reator A em seções de acordo com o modelo de agitação proposto _____	52
Figura 21: Divisão do reator B em seções de acordo com o modelo de agitação proposto _____	53
Figura 22: Bateria de reatores dividida em segmentos de reação de acordo com o modelo de agitação proposto _____	55
Figura 23: Segmento CSTR principal qualquer _____	57
Figura 24: : Modelo de agitação proposto para modelagem preliminar _____	77
Figura 25: Ação do controlador proporcional _____	79
Figura 26: Efeito da ação do controlador P na variável manipulada - [ I ] _____	80
Figura 27: : Ação do controlador proporcional-integral-derivativo _____	81
Figura 28: Efeito da ação do controlador PID na variável manipulada - [ I ] _____	82
Figura 29: Perfil da concentração de monômero para o reator representado pela figura 24a _____	83
Figura 30: Perfil de temperatura por segmento do reator representado pela figura 24a _____	84

Figura 31: Perfil da concentração de monômero para o reator representado pela figura 24b	84
Figura 32: Perfil de temperatura por segmento do reator representado pela figura 24b	85
Figura 33: Influência do parâmetro $N$ no perfil de concentração de monômero	87
Figura 34: Influência do parâmetro $N$ no perfil de temperatura dos segmentos	87
Figura 35: Influência do parâmetro $\phi_i$ no perfil de concentração de monômero	89
Figura 36: Influência do parâmetro $\phi_i$ no perfil de temperatura dos segmentos	89
Figura 37: Influência do parâmetro $\beta_i$ no perfil de concentração de monômero	90
Figura 38: Influência do parâmetro $\beta_i$ no perfil de temperatura dos segmentos	91
Figura 39: Modelo de agitação proposto para a modelagem do reator em operação	94
Figura 40: Evolução da massa reacional dentro do reator	95
Figura 41: Efeito da ação do controlador PID na temperatura do segmento 12	97
Figura 42: Efeito da ação do controlador na variável manipulada - [ I ] - segmento 12	97
Figura 43: Perfil de concentração de monômero para o reator em operação – reator A	99
Figura 44: Perfil de concentração de monômero para o reator em operação – reator B	100
Figura 45: Perfil de temperatura por segmento para o reator em operação – reator A	101
Figura 46: Perfil de temperatura por segmento para o reator em operação – reator B	102
Figura 47: Variação da temperatura com o tempo dos segmentos da segunda seção do reator B	103
Figura 48: Efeito da ação do controlador PID na variável manipulada na segunda seção do reator B	104
Figura 49: Perfil de peso molecular mássico médio – último segmento do reator B, segmento 22	105
Figura 50: Perfil de peso molecular numérico médio – último segmento do reator B, segmento 22	106
Figura 51: Influência do parâmetro $\beta_i$ no perfil de concentração de monômero do reator A	108
Figura 52: Influência do parâmetro $\beta_i$ no perfil de concentração de monômero do reator B	109
Figura 53: Influência do parâmetro $\beta_i$ no perfil de temperatura dos segmentos do reator A	109

Figura 54: Influência do parâmetro $\beta_i$ no perfil de temperatura dos segmentos do reator B	110
Figura 55: Pontos de medida de temperatura nos reatores A e B	111
Figura 56: Comparação entre os resultados do modelo e dados experimentais	112
Figura 57: Comparação entre os resultados do modelo e dados experimentais – influência de $\beta_i$	113
Figura 58: Ajuste do perfil de temperatura através do parâmetro $\beta_i$	114

### LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Diferenças entre as polimerizações em cadeia e em etapas	14
Tabela 2: Comparação entre as técnicas de polimerização	17
Tabela 3: Processos de Polimerização do Etileno e Condições Operacionais do Reator	23
Tabela 4: Mecanismo cinético* empregado e valores das constantes das taxas	42
Tabela 5: Sentido das correntes de reciclo permitidas	54
Tabela 6: Mecanismo cinético e equações das taxas utilizados	56
Tabela 7: Valores de $\beta_i$ para ajuste do modelo aos dados de industriais	114
Tabela AI-1: Mecanismo cinético e constante da taxa proposta por GOTO et al (1980)	125
Tabela AI-2: Mecanismo cinético e constante da taxa proposta por LORENZINI et al (1992)	126
Tabela AI-3: Mecanismo cinético* e constante da taxa proposta por GUPTA (1985)	126
Tabela AI-4: Mecanismo cinético e constante da taxa proposta por MARANO JR (1976)	127
Tabela AI-5: Mecanismo cinético e constante da taxa proposta por PLADIS e KIPARISSIDES (1998)	127
Tabela AI-6: Mecanismo cinético e constante da taxa proposta por ZHANG e RAY (1997)	128
Tabela AI-7: Mecanismo cinético e constante da taxa proposta por SHIRODKAR e TSIEN (1986)	128
Tabela AI-8: Mecanismo cinético e constante da taxa proposta por GHIASS e HUTCHINSON (2003)	129

## NOMENCLATURA

## Letras Latinas

$C_p$	Capacidade calorífica	$J \cdot g^{-1} \cdot K$
$CTA^{\bullet}$	Radical livre formado pela reação de transferência ao CTA	-
$E_a$	Energia de ativação	$J \cdot mol^{-1}$
$F$	Fluxo molar	$mol \cdot s^{-1}$
$F_{mt}$	Fração do monômero terminal	-
$[I]$	Concentração de iniciador	$mol \cdot L^{-1}$
$k_0$	Fator pré-exponencial	$L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$
$k_1$	Constante da taxa de formação de radical livre com um monômero incorporado	$s^{-1}$
$k_{O_2}$	Constante da taxa de iniciação por oxigênio	$s^{-1}$
$k_{bb}$	Constante da taxa de <i>backbiting</i>	$L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$
$k_d$	Constante da taxa de iniciação	$s^{-1}$
$k_{db}$	Constante da taxa de reação com dupla ligação terminal	$L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$
$k_f$	Constante da taxa da reação de transferência para moléculas pequenas	$L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$
$k_{fCTA}$	Constante da taxa de reação de transferência ao CTA (modificador)	$L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$
$k_{fm}$	Constante da taxa de transferência ao monômero	$L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$
$k_{fp}$	Constante da taxa de transferência ao polímero	$L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$
$k_{\beta}$	Constante da taxa de beta cisão	$L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$
$k_p$	Constante da taxa de propagação	$L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$
$k_p''$	Constante da taxa de reiniciação	$L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$
$k_{tc}$	Constante da taxa de terminação por combinação	$L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$
$k_{td}$	Constante da taxa de terminação por desproporcionamento	$L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$
$K$	Kelvin – unidade de temperatura	$K$

$K_p$	Ganho do controlador – parâmetro do controlador PID	-
$M$	Número de seções para o reator: 1, 2, ..., M	-
$[M]$	Concentração de monômero	$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
$\overline{M}_n$	Peso molecular numérico médio	$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\overline{M}_w$	Peso molecular mássico médio	$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$
$MW_{\text{mon}}$	Peso molecular do monômero etileno	$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$
mol	Unidade de mol	mol
L	Unidade de volume	$\text{m}^3$
$N$	Número de reatores tanque em série para aproximar o segmento <i>PFR</i>	-
$P$	Pressão	Pa
$P_m$	Polímero morto de tamanho m	-
$P_n^*$	Polímero morto de tamanho n com dupla ligação terminal	-
$Q$	Vazão volumétrica	$\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
$Q_0$	Momento zero da distribuição de polímero morto	-
$Q_1$	Primeiro Momento da distribuição de polímero morto	-
$Q_2$	Segundo momento zero da distribuição de polímero morto	-
$R$	Constante universal dos gases	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
$R_0^*$	Radical livre formado pela decomposição do iniciador	-
$R_1^*$	Radical livre (polímero vivo) de tamanho 1	-
$R_r^*$	Radical livre (polímero vivo) de tamanho r	-
$R_{r+1}^*$	Radical livre (polímero vivo) de tamanho r + 1	-
$r_{bb}$	Taxa da reação de backbiting	$\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
$r_d$	Taxa da reação de iniciação	$\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
$r_{db}$	Taxa da reação do polímero com dupla ligação terminal	$\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
$r_{fm}$	Taxa da reação de transferência para o monômero	$\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

$r_{fp}$	Taxa da reação de transferência para o polímero	$L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$
$r_p$	Taxa da reação de propagação	$L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$
$r_{tc}$	Taxa da reação de terminação por combinação	$L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$
$r_{td}$	Taxa da reação de terminação por desproporcionamento	$L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$
T	Temperatura	K
$V_e$	Vetor de existência do termo	-
$V_S$	Volume do segmento	$m^3$
$X_m$	Variável genérica a ser integrada (M, I, LCB, SCB)	-
$Y_0$	Momento zero da distribuição de polímero vivo	-
$Y_1$	Primeiro momento zero da distribuição de polímero vivo	-
$Y_2$	Segundo momento da distribuição de polímero vivo	-

#### Letras Gregas

$\Delta F_I$	Variação do fluxo molar de iniciador	$mol \cdot s^{-1}$
$\Delta H$	Calor de reação da reação de polimerização	$J \cdot g^{-1}$
$\Delta v$	Volume de ativação	$m^3 \cdot mol^{-1}$
$\Gamma_n$	Propriedade média do polímero – média numérica	$mol \cdot L^{-1}$
$\Gamma_w$	Propriedade média do polímero – média mássica	$mol \cdot L^{-1}$
$\beta$	Fração de reciclo	-
$\phi$	Fração de mistura perfeita da seção	-
$\lambda$	Frequência de ramificação por 1000 átomos de carbono	-
$\mu$	Momentos da distribuição de polímero <i>morto e vivo</i>	$mol \cdot L^{-1}$
$\rho$	Massa específica	$kg \cdot m^{-3}$
$\tau_d$	Constante de tempo derivativo – parâmetro do controlador PID	-
$\tau_I$	Constante de tempo integral – parâmetro do controlador PID	-

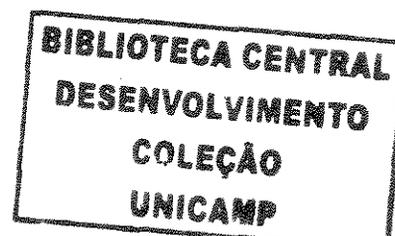
## Índices e Sub-índices

i	Seção i
a	Alimentação
k	Tipo de monômero
m	Mistura
n	Ordem do momento
ent	Entrada
sai	Saída
ref	Referência
S	Segmento S
sp	<i>Set-point</i>
r	Reciclo

## Siglas

<i>Abiplast</i>	Associação Brasileira da Indústria do Plástico
<i>ABS</i>	<i>Acrylonitrile-Butadiene-Styrene Terpolymer</i> – Terpolímero
<i>BNDES</i>	Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social
<i>CMAI</i>	<i>Chemical Market Associates, Inc.</i>
<i>CNPq</i>	Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
<i>CSTR</i>	<i>Continually Stirred Tank Reactor</i> - Reator Tanque Agitado Contínuo
<i>CTA</i>	<i>Chain Transfer Agent</i> – Agente de Transferência de Cadeia (Modificador)
<i>DPM</i>	Distribuição de Peso Molecular
<i>EVA</i>	<i>Ethylene-Vinyl Acetate</i> – Etileno Acetato de Vinila - Comonômero

<i>FINEP</i>	Financiadora de Estudos e Projetos
<i>I.C.I.</i>	<i>Imperial Chemical Industries</i> - Empresa Inglesa
<i>IMSL</i>	<i>International Mathematics &amp; Statistics Library</i>
<i>IVPRK</i>	Rotina de integração numérica do <i>IMSL</i>
<i>LASSPQ</i>	Laboratório de Análise, Simulação e Síntese de Processos Químicos.
<i>LCB</i>	<i>Long Chain Branch</i> – Ramificação de Cadeia Longa
<i>NBR</i>	<i>Butadiene-Acrylonitrile Copolymer Rubber</i>
<i>PE</i>	Polietileno
<i>PEAD</i>	Polietileno de Alta Densidade
<i>PEBD</i>	Polietileno de Baixa Densidade
<i>PEBDL</i>	Polietileno de Baixa Densidade Linear
<i>PEMD</i>	Polietileno de Média Densidade
<i>PEUAPM</i>	Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular
<i>PFR</i>	<i>Plug-Flow Reactor</i> – Reator de fluxo empistonado
<i>PP</i>	Polipropileno
<i>S/A</i>	Sociedade Anônima
<i>SAN</i>	<i>Styrene Acrylonitrile</i> – Copolímero de Estireno-Acrilonitrila
<i>SBR</i>	<i>Styrene Butadiene Ruber</i> – Copolímero de Estireno-Butadieno
<i>SCB</i>	<i>Short Chain Branching</i> – Ramificação de Cadeia Curta
<i>SICR</i>	<i>Specific Initiator Consumption Rate</i> – Taxa de Consumo Específico de Iniciador
<i>SISO</i>	<i>Single-Input Single-Output</i> - característica das malhas de controle
<i>Siresp</i>	Sindicato da Indústria de Resinas Plásticas



## CAPÍTULO 1

### INTRODUÇÃO

Polietileno de baixa densidade é um termoplástico utilizado em uma grande variedade de aplicações. Geralmente é produzido em reatores tipo autoclave ou em reatores tubulares.

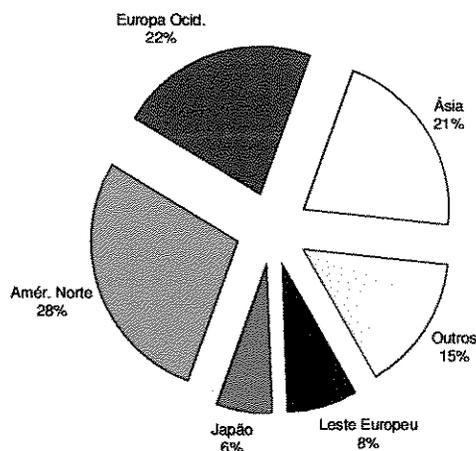
As resinas de polietileno começaram a ser produzidas comercialmente há mais de 60 anos e demandam 50% da produção mundial de eteno. Mais de 180 empresas produzem polietilenos, e a capacidade mundial de produção fica acima dos 50 milhões de toneladas/ano. O polietileno é largamente usado em todo o mundo, devido as suas propriedades versáteis.

Estima-se que o consumo mundial *per capita* de polietileno apresentará um crescimento de aproximadamente 27% entre os anos de 1999 a 2005, ocorrendo nesse período o pico de preço do polietileno em 2004 – 2005 (PETRU, 2001).

Apesar de há muito tempo possuir um mercado mundialmente consolidado, o *PEBD*, no ano de 2000, apresentava uma taxa crescimento de 1 a 2% ao ano, segundo estimativa de uma conceituada empresa de consultoria em petroquímicos, a *CMAI*. Outra empresa conceituada no setor, a *DeWitt*, publicou em um de seus relatórios anuais, uma estimativa da distribuição do mercado de produção mundial de polietilenos no ano de 2000, distribuição melhor visualizada na figura 1.

A América do Sul, apesar de não ser um produtor de peso mundialmente, está prestes a se tornar auto-suficiente em polietileno, devido à construção e implementação de grandes complexos petroquímicos, principalmente no Brasil e na Venezuela (RHODEN, 2000).

As quantidades produzidas mundialmente dos três tipos principais de polietilenos representaram, em 1998, cerca de 41% da produção total de polímeros – cujo montante aproximou-se dos 114 milhões de toneladas - com cerca de 50 milhões de toneladas. A fatia pertencente ao polietileno de baixa densidade ficou compreendida em 14% , isto é, 34% do total dos polietilenos, com uma produção de 16 milhões de toneladas (RHODEN, 2000).



Estimativa – 1996 DeWitt Petrochemical Review Conference

(Fonte *BNDES*)

Figura 1: Distribuição Regional Mundial da Capacidade Produtiva dos Polietilenos – ano 2000

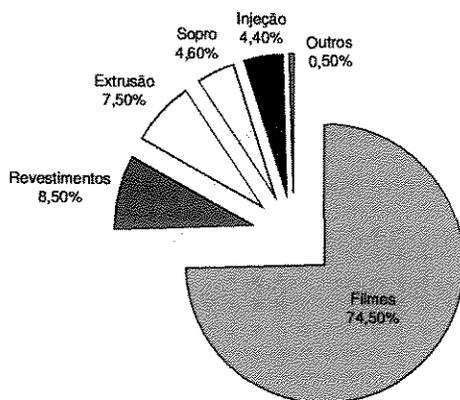
No Brasil, o ano de 2004 pôde ser considerado como otimista para os grandes produtores de polietilenos. A alta de preço do barril petróleo e a queda nas vendas no início do ano, apesar de poder causar certo desconforto, não foram motivos suficientemente grandes para derrubar seu otimismo.

Segundo previsões da Associação Brasileira da Indústria do Plástico (*Abiplast*), o consumo interno de polietileno para anos de 2005 e 2008 deve sofrer um crescimento de 46,66% e 86,66% respectivamente, quando comparados com o consumo dessa resina em 2003, que foi de 1,5 milhões de toneladas, o que em valores absolutos correspondem a 2,2 milhões de toneladas, em 2005, e 2,8 milhões de toneladas em 2008 (valor levantado segundo cálculos oficiais do Sindicato das Resinas Sintéticas no Estado de São Paulo – *Siresp* - RETO, 2003)

Previsões do *Siresp* para o ano de 2005 estimam uma oferta de polietilenos da ordem de 2,7 milhões de toneladas. Redesenhado pelos processos de incorporações, aquisições e mudanças nas composições acionárias, hoje atuam no mercado sete produtores: Braskem, Dow, Ipiranga, Polietilenos União, Politeno, Solvay e Triunfo. Há dez anos, o número de fabricantes era quase o mesmo, mas a capacidade instalada ficava abaixo de 1,5 milhão de toneladas.

Depois do advento mundial do polietileno de baixa densidade linear (PEBDL), cerca de 23 anos atrás, e das fábricas multipropósitos, o investimento em plantas de polietileno de baixa densidade convencional, de cadeias ramificadas, deixou de ser atraente. Afinal, os fabricantes poupam recursos e ainda conseguem polimerizar em uma mesma unidade PEAD e PEBDL, este último reconhecido pelas propriedades superiores às do PEBD tradicional. Ainda mais, os reatores de alta pressão necessários à produção do PEBD exigem cuidados redobrados com segurança. No entanto ele, PEBD, passa para uma posição de especialidade, uma vez que tem seu espaço bem definido em algumas aplicações, principalmente no segmento de filmes. Além disso, novos investimentos em tecnologia de alta pressão com reatores tubulares reapareceram e novas plantas de PEBD devem entrar em operação nos próximos anos em diversos continentes (RETO, 2003).

Como o PEBD tem sua posição no mercado consolidado mundialmente, no Brasil não é diferente. Atualmente existem indústrias empenhadas especialmente na produção desse *commodity* em relação aos outros tipos de polietilenos, e sua produção ainda atinge altos níveis de produção. Na figura 2 pode ser visualizado o consumo de PE, no Brasil, por tipo de processo - onde se pode constatar a supremacia dos filmes plásticos.

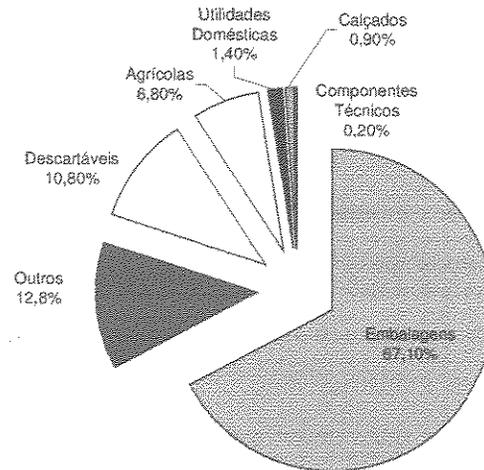


(Fonte: Revista Plástico Moderno n° 354)

Figura 2: Consumo de PEBD por Processo (Brasil) – 2002

O mercado brasileiro tende a fugir um pouco à tendência mundial de utilização do PEBD. No mercado interno ainda encontra-se muito polietileno de baixa densidade sendo

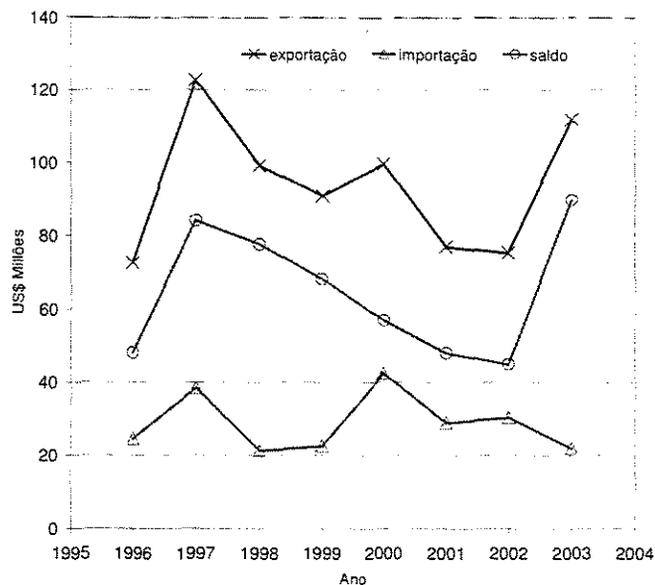
empregado na indústria de embalagens, o que mundialmente ocorre de maneira um pouco menos acentuada. A distribuição da utilização do *PEBD* por segmento de mercado pode ser visualizada com detalhes na figura 3.



(Fonte: Anuário Brasileiro do Plástico 2003)

Figura 3: Consumo de *PEBD* por segmento de mercado (mundo) – 2002

A balança comercial brasileira com relação ao *PEBD* apresenta-se favorável à sua produção. Além de ter em seu consumo interno uma expectativa de crescimento, sua posição com relação ao mercado externo apresenta-se favorável, como pode ser visualizado pela evolução da balança entre os anos de 1995 a 2003, na figura 4.



(Fonte: Ministério do Desenvolvimento 2004)

Figura 4: Balança Comercial Brasileira da Resina PEBD

A escolha adequada da resina (grau do polímero) para atender às propriedades requeridas de um processo ou produto é determinada por um conjunto de fatores (tamanho da peça, rigidez, propriedades mecânicas e térmicas, etc.) que são especificados pelos usuários finais (transformadores, fabricantes de componentes e produtores de resinas). Embora as indústrias produtoras de polietileno tenham uma grande variedade de produtos com diferentes pesos moleculares médios e densidades (os chamados *grades*), elas devem ser capazes de atender alguns clientes com necessidades especiais, cujos processos ou produtos requeiram uma resina diferente das disponíveis pelo fornecedor. O atual nível de competição entre as indústrias do setor e a crescente preocupação em atender da melhor forma possível seus clientes, levaram as indústrias à necessidade de desenvolver o polímero requerido pelo cliente. Atualmente este desenvolvimento é quase que inteiramente realizado através de testes laboratoriais e em planta piloto, demandando alto custo e um tempo de desenvolvimento elevado.

O desenvolvimento de um *software* que possa determinar as condições operacionais do reator a partir das especificações requeridas (temperatura de fragilidade, rigidez, alongamento de ruptura, brilho, ponto de fusão, densidade, etc) reduziria

grandemente o custo de desenvolvimento de novos graus de polímeros, levando o parque industrial a ter uma maior agilidade no desenvolvimento de produtos e uma maior competitividade. Por outro lado, os transformadores de plásticos também seriam muito beneficiados, uma vez que poderiam ter acesso a plásticos mais específicos à aplicação desejada, melhorando a qualidade do produto, produtividade e desempenho do equipamento para produção de produtos plásticos.

Nos últimos anos, as indústrias de polímeros vêm se dedicando à determinação de condições ótimas para o processo de polimerização. Atualmente elas estão desenvolvendo pesquisas objetivando uma melhor compreensão da relação entre condições de operação e a qualidade do polímero produzido.

E é nesse contexto que se enquadra esse trabalho de mestrado, iniciado a partir de um projeto de pesquisa em parceria com uma indústria e a *FINEP*. Este trabalho tem como seu principal alvo o estudo da fluidodinâmica do reator autoclave, ou seja, a proposição de um modelo da agitação adequado para representar o padrão de mistura dentro do reator autoclave para a produção de polietileno de baixa densidade (*PEBD*), mais especificamente, trata-se do projeto de um modelo fenomenológico adequado e de sua implementação, de tal maneira a permitir simulações baseadas em políticas operacionais (pressão, temperatura, iniciadores, modificadores) para a obtenção de perfis de concentração e temperatura do reator autoclave para a produção de polietileno de baixa densidade (*PEBD*).

Além da abordagem dedicada por este trabalho, na determinação e estudo da fluidodinâmica, ou seja, no modelo de agitação para descrever o padrão de mistura dentro do reator autoclave, e o desenvolvimento de balanços de massa e energia para o reator, outras abordagens para o estudo desse tipo de reator seriam: (i) estudo cinético, ou seja, escolha do melhor conjunto de equações para representar o progresso da reação de polimerização de etileno, bem como a estimativa dos parâmetros cinéticos envolvidos nas taxas das reações do mecanismo; (ii) estudo termodinâmico da mistura reacional, ou seja, o comportamento das fases dentro do reator que opera em regiões supercríticas de pressão e temperatura, com a determinação da composição das fases, estudos de critérios de equilíbrios, desenvolvimento de equações para as propriedades de mistura em condições supercríticas; (iii) desenvolvimento de metodologia para estudar a distribuição de pesos

moleculares para o caso de polímeros altamente ramificados, com o estudo da influência da pressão e do mecanismo cinético nas propriedades finais do polímero como pesos moleculares médios, frequências de ramificações, polidispersidade.

De forma geral, pensando em escala industrial, todas abordagens deveriam ser atacadas e interligadas para uma descrição completa e conseqüentemente uma modelagem completa do comportamento desse tipo de sistema. No entanto, como ponto de partida de um grande trabalho em modelagem de reatores autoclave para produção de polietileno de baixa densidade, a modelagem do padrão de mistura do reator, além do desenvolvimento dos balanços de massa e de energia é um grande passo inicial. O principal objetivo do modelo de agitação é o de predizer, através da resolução dos balanços de massa e de energia, os perfis de concentração e temperatura ao longo dos segmentos que representam o reator.

Para que este objetivo seja cumprido, as seguintes metas devem ser atingidas:

- Desenvolvimento de um modelo dinâmico, que considere os balanços de massa, energia e momento dos polímeros vivos e mortos, além do desenvolvimento de correlações termodinâmicas;
- Inclusão e sintonia de um controlador, para controlar temperatura do sistema através da vazão de alimentação de iniciador.
- Obtenção e análise dos dados industriais a serem usados para a validação do modelo;
- Simulações, validação e estudo de sensibilidade paramétrica do modelo desenvolvido.

Este trabalho de mestrado é compreendido de 7 capítulos, seqüencialmente estruturados e escritos. No capítulo 1 foram destacados os objetivos do trabalho bem como a localização do trabalho no contexto geral do assunto, a produção de polietileno de baixa densidade em reator autoclave. Além disso foram discutidos assuntos relacionados a produção mundial e brasileira de PEBD bem como seu mercado de consumo.

No capítulo 2 será exposto uma breve revisão da literatura. Alguns conceitos sobre os tipos de processos polimerização existentes e também uma classificação dos tipos de

polímeros existentes serão apresentados. Uma breve discussão sobre a origem do polietileno e a evolução dos processos utilizados para sua produção são discutidos. Uma breve descrição sobre o processo de produção de polietileno de baixa densidade também é abordada neste capítulo, bem como um relato sobre os tipos de reatores empregados neste processo de produção. Além disso, são apresentadas as equações que podem estar envolvidas no mecanismo cinético para o caso do PEBD bem como o mecanismo cinético utilizado neste trabalho.

A modelagem empregada para descrever o comportamento de um reator autoclave é apresentada no capítulo 3. O modelo de agitação empregado no desenvolvimento deste trabalho de mestrado é apresentado. Os balanços de massa e de energia para o reator modelado neste trabalho são apresentados bem como as equações de pesos moleculares, que foram desenvolvidas através do método das contribuições de grupos de FERNANDES e LONA (2002).

Resultados das simulações realizadas após implementação dos modelos são apresentadas nos capítulos 4 e 5. O capítulo 4 trás resultados obtidos de simulações a partir da modelagem de um reator hipotético, utilizado inicialmente no trabalho como primeira abordagem ao assunto. No capítulo 5 resultados de simulação para o reator industrial são apresentados.

As conclusões do trabalho, bem como sugestões para trabalhos futuros são apresentadas no capítulo 6.

## CAPÍTULO 2

### REVISÃO DA LITERATURA

#### 2.1 - Conceitos Gerais sobre Polimerização

O termo “polímeros” vem do grego (muitas partes). Entretanto, essa expressão é geralmente aceita como significando uma molécula muito maior, de tamanho tal que as propriedades associadas às moléculas de cadeia longa tenham-se tornado evidentes. A reação química que conduz a formação de polímeros é a polimerização.

Muitos são os tipos de reações que levam a formação de polímeros, e muitos são os tipos de monômeros envolvidos nesse tipo de reação. Monômeros oleifínicos, como o etileno, propeno, buteno-1, podem ser polimerizados por iniciadores aniônicos, catiônicos, de radical livre ou de coordenação. Porém nem todos os monômeros respondem bem a alguns desses tipos de polimerização. Para o caso do etileno, este pode ser polimerizado via iniciadores catiônicos, de radical livre ou de coordenação, porém não é polimerizado via iniciadores aniônicos (MANO, 1985).

##### 2.1.1 - Classificação dos Polímeros

Além dos polímeros clássicos, datados de anos atrás, a cada dia, novos polímeros surgem devido às pesquisas científicas e tecnológicas realizadas em todo mundo. Dessa forma é conveniente selecioná-los em grupos que possuam características comuns, que facilitem a compreensão e estudo das propriedades desses materiais. Segundo livro publicado por MANO (1985), partindo desse pressuposto, polímeros podem ser classificados de acordo com suas estruturas químicas, características de fusibilidade, comportamentos mecânicos, tipos de aplicações e escala de produção. Uma ampliação de cada classificação será discutida nas seções que seguem.

### Classificação Quanto ao Tipo de Estrutura Química

Existem três classificações dos polímeros em função de sua estrutura química:

1. Em relação ao número de diferentes “meros” (partes ou unidades repetitivas) presentes no polímero: A composição de um polímero pode apresentar apenas um único tipo de unidade repetitiva (cadeia homogênea) ou dois ou mais (cadeia heterogênea). Quando a cadeia é homogênea, diz-se que o polímero é um homopolímero, caso a cadeia seja heterogênea, o polímero é designado copolímero. Logo, temos:

➤ Homopolímero - É o polímero constituído por apenas um tipo de unidade estrutural repetida. Ex: Polietileno, poliestireno, poliacetato de vinila.

➤ Copolímero - É o polímero formado por dois ou mais tipos de “meros”. Ex: SAN, NBR, SBR. Supondo que A e B sejam os precursores de um copolímero (reagentes), podemos subdividir os copolímeros em: copolímeros estatísticos (ou aleatórios) - nestes copolímeros os reagentes estão dispostos de forma desordenada na cadeia do polímero; copolímeros alternados - os comonômeros estão ordenados de forma alternada na cadeia do copolímero; copolímeros em bloco - o copolímero é formado por seqüências de unidades repetitivas de comprimentos variáveis; copolímeros grafitizados (ou enxertados) - a cadeia principal do copolímero é formada por um tipo de unidade repetida, enquanto a outra unidade forma a cadeia lateral (enxertada). Geralmente, os copolímeros constituídos por três unidades químicas repetidas diferentes são denominados terpolímeros. Um exemplo típico deste tipo de polímero é o terpolímero ABS. A reação de formação de um copolímero é conhecida como copolimerização, e os monômeros envolvidos nesta reação são chamados de comonômeros. Ao se variar os comonômeros e suas quantidades relativas em uma copolimerização, os copolímeros obtidos adquirem propriedades químicas e físicas diferentes.

2. Em relação à estrutura química das unidades que constituem o polímero: Esta classificação é baseada no grupo funcional a qual pertencem as partes presentes na cadeia do polímero. Assim, temos como exemplos:

- Poliolefinas - polipropileno, polibutadieno, poliestireno;
- Poliésteres - politereftalato de etileno;
- Poliamidas - nylon, poliimida;
- Polímeros celulósicos - nitrato de celulose, acetato de celulose.

3. Em relação à forma da cadeia polimérica: A cadeia polimérica pode assumir as formas:

- Lineares - A cadeia do polímero não possui ramificações.
- Ramificadas - O polímero se apresenta ramificado, ou seja, com cadeias laterais.
- Reticuladas - Os polímeros possuem estrutura tridimensional, onde as cadeias estão unidas por ligações químicas (ligações cruzadas).

### **Classificação Quanto às Características de Fusibilidade**

Dependendo do comportamento ao serem aquecidos, os polímeros podem ser designados:

- 1) Termoplásticos - São polímeros que fundem ao serem aquecidos e que se solidificam ao serem resfriados. Ex.: Polietileno.
- 2) Termorrígidos - São polímeros que formam ligações cruzadas ao serem aquecidos, tornando-se infusíveis e insolúveis. Ex.: Resina fenol-formol.

### **Classificação Quanto ao Comportamento Mecânico**

1) Plásticos (do grego: adequado à moldagem) - São materiais poliméricos estáveis nas condições normais de uso, mas que, em algum estágio de sua fabricação, são fluídos, podendo ser moldados por aquecimento, pressão ou ambos. Ex.: Polietileno, polipropileno, poliestireno.

2) Elastômeros (ou borrachas) - São materiais poliméricos de origem natural ou sintética que, após sofrerem deformação sob a ação de uma força, retornam a sua forma original quando esta força é removida. Ex.: Polibutadieno, borracha nitrílica, poliestireno-co-butadieno.

3) Fibras - São corpos em que a razão entre o comprimento e as dimensões laterais (diâmetro) é muita elevada. Geralmente são formadas por macromoléculas lineares orientadas longitudinalmente. Ex.: Poliésteres, poliamidas.

### **Classificação Quanto à Escala de Fabricação**

Os plásticos, quanto à escala de fabricação podem ser classificados como:

1) Plásticos de comodidade (*commodities*) - Constituem a maioria dos plásticos fabricados no mundo. São fabricados em grandes quantidades. Ex.: Polietileno, polipropileno, poliestireno, etc. Também são conhecidos por plásticos de uso geral.

2) Plásticos de especialidade (*specialities*) - Plásticos que possuem um conjunto incomum de propriedades. São produzidos em menor escala. Ex.: Poliacetal, policarbonato e politetrafluor-etileno. Também são conhecidos por plásticos de engenharia.

#### **2.1.2 - Processos de Obtenção de Polímeros**

Como vimos anteriormente, os polímeros são classificados quanto às suas propriedades químicas, físicas e estruturais. Entretanto, também podem ser agrupados em função do tipo de reação utilizada em sua obtenção e quanto à técnica de polimerização empregada. Esses fatores afetam significativamente as características dos polímeros produzidos (MANO, 1985).

### **Reações de Polimerização**

Em seu livro sobre polímeros ODIAN (1991) comenta brevemente a origem da classificação das reações de polimerizações. Segundo ele, em 1929, Carothers dividiu as polimerizações em dois grupos, de acordo com a composição ou estrutura dos polímeros. Segundo esta classificação, as polimerizações podem ser por adição (poliadição) ou por condensação (policondensação). Na poliadição, a cadeia polimérica é formada através de reações de adição dos monômeros (geralmente com uma dupla ligação), enquanto, na policondensação, a reação se passa entre monômeros polifuncionais, ou entre monômeros diferentes, usualmente ocorrendo a eliminação de moléculas de baixo peso molecular, geralmente água ( $H_2O$ ). Anos mais tarde, em 1953, Flory generalizou e aperfeiçoou esta classificação, utilizando como critério o mecanismo de reação envolvido na polimerização, dividindo as reações em polimerizações em cadeia e em etapas, que correspondem, respectivamente, as poliadições e policondensações. As polimerizações em cadeia e em etapas possuem características diferentes, como sumarizado na tabela 1.

### **Técnicas de Polimerização**

Existem quatro técnicas industriais empregadas na polimerização de um monômero: a polimerização em massa, em solução, em suspensão e em emulsão. Cada uma destas técnicas possui condições específicas, originando polímeros com características diferentes (MANO, 1985).



Tabela 1: Diferenças entre as polimerizações em cadeia e em etapas

POLIMERIZAÇÃO EM CADEIA	POLIMERIZAÇÃO EM ETAPAS
Apenas o monômero e as espécies propagantes podem reagir entre si.	Quaisquer duas espécies moleculares presentes no sistema podem reagir.
A concentração do monômero decresce gradativamente durante a reação.	O monômero é todo consumido no início da reação, restando menos de 1% do monômero ao fim da reação.
A velocidade da reação cresce com o tempo até alcançar um valor máximo, na qual permanece constante.	A velocidade da reação é máxima no início e decresce com o tempo.
Polímeros com um alto peso molecular se formam desde o início da reação, não se modificando com o tempo.	Um longo tempo reacional é essencial para se obter um polímero com elevado peso molecular, que cresce durante a reação.

### **Polimerização em Massa**

A polimerização em massa é uma técnica simples onde só o monômero e o iniciador estão presentes no sistema. Caso a polimerização seja iniciada termicamente ou por radiação, só haverá monômero no meio reacional. Logo, esta técnica é econômica, além de produzir polímeros com um alto grau de pureza. Esta polimerização é altamente exotérmica, ocorrendo dificuldades no controle da temperatura e da agitação do meio reacional, que rapidamente se torna viscoso desde o início da polimerização. A agitação durante a polimerização deve ser vigorosa para que haja a dispersão do calor de formação do polímero, evitando-se pontos superaquecidos, que dão uma cor amarelada ao produto. Este inconveniente pode ser evitado ao se usar inicialmente um pré-polímero (mistura de polímero e monômero), que é produzido a uma temperatura mais baixa, com uma baixa conversão e condições controladas (FERNANDES, 1999). A caminho do molde, o pré-polímero é aquecido completando-se a polimerização. A polimerização em massa é muito

usada na fabricação de lentes plásticas amorfas, devido às excelentes qualidades ópticas obtidas pelas peças moldadas, sem pressão, como no caso do polimetacrilato de metila, MANO (1985).

### **Polimerização em Solução**

Na polimerização em solução, além do monômero e do iniciador, emprega-se um solvente, que deve solubilizá-los, formando um sistema homogêneo. O solvente ideal deve ser barato, de baixo ponto de ebulição e de fácil remoção do polímero. Ao final desta polimerização, o polímero formado pode ser solúvel ou insolúvel no solvente usado. Caso o polímero seja insolúvel no solvente, é obtido em lama, sendo facilmente separado do meio reacional por filtração. Se o polímero for solúvel, utiliza-se um não-solvente para precipitá-lo sob a forma de fibras ou pó. A polimerização em solução possui como vantagem a homogeneização da temperatura reacional, devido à fácil agitação do sistema, que evita o problema do superaquecimento. Entretanto, o custo do solvente e o retardamento da reação são inconvenientes desta técnica. A polimerização em solução é utilizada principalmente quando se deseja usar a própria solução polimérica, sendo muito empregada em policondensações, MANO (1985).

### **Polimerização em Emulsão**

A polimerização em emulsão é uma polimerização heterogênea em meio aquoso, que requer uma série de aditivos com funções específicas como: emulsificante (geralmente um sabão), reguladores de tensão superficial, reguladores de polimerização (modificadores) e ativadores (agentes de redução). Nesta polimerização, o iniciador é solúvel em água, enquanto o monômero é parcialmente solúvel. O emulsificante tem como objetivo formar micelas, de tamanho entre 1 nm e 1 µm, onde o monômero fica contido. Algumas micelas são ativas, ou seja, a reação de polimerização se processa dentro delas, enquanto outras são inativas (gotas de monômeros), constituindo apenas uma fonte de monômero. À medida

que a reação ocorre, as micelas inativas suprem as ativas com monômero, que crescem até formarem gotas de polímeros, originando posteriormente os polímeros. A polimerização em emulsão tem uma alta velocidade de reação e conversão, sendo de fácil controle de agitação e temperatura. Os polímeros obtidos por esta técnica possuem altos pesos moleculares, mas são de difícil purificação devido aos aditivos adicionados. Esta técnica é muito empregada em poliadições, MANO (1985).

### **Polimerização em Suspensão**

A polimerização em suspensão, também conhecida como polimerização por pérolas ou contas, pela forma como os polímeros são obtidos, é uma polimerização heterogênea, onde o monômero e o iniciador são insolúveis no meio dispersante, em geral, a água. A polimerização se passa em partículas em suspensão no solvente, com um tamanho médio entre 1 a 10 mm, onde se encontram o monômero e o iniciador. A agitação do sistema é um fator muito importante nesta técnica, pois, dependendo da velocidade de agitação empregada, o tamanho da partícula varia. A tabela 2 compara as características das polimerizações em massa, solução, suspensão e emulsão (MANO, 1985).

Tabela 2: Comparação entre as técnicas de polimerização

Tipo	Vantagens	Desvantagens
Massa	Alto grau de pureza	Difícil controle de temperatura
	Requer equipamentos simples	Distribuição de peso molecular larga
Solução	Fácil controle da temperatura	O solvente reduz o peso molecular e a velocidade da reação
	A solução polimérica formada pode ser diretamente utilizada	Dificuldades na remoção dos solventes
Emulsão	Polimerização rápida	Contaminação do polímero com agentes emulsificantes e água
	Obtenção de polímeros com alto peso molecular	
	Fácil controle da temperatura	
Suspensão	Fácil controle da temperatura	Contaminação do polímero com agentes estabilizantes e água
		Requer agitação contínua

## 2.2 - O Polietileno

### O *Commoditie* de luxo: Polietileno

A palavra polietileno (*PE*) está, freqüentemente, acompanhada por expressões como: de baixa densidade, de alta densidade, de baixa pressão, de alta pressão, de baixo ponto de fusão, de alto ponto de fusão, linear, ramificado e outras (GUITIÁN, 1995a).

De forma genérica podemos dizer que o polietileno é o polímero resultando da polimerização do monômero oleifínico etileno, e tem este como a unidade que se repete ao longo de toda a cadeia do polímero. Esquemáticamente a estrutura do polietileno pode ser representada conforme a figura 5 a seguir.

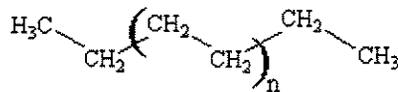
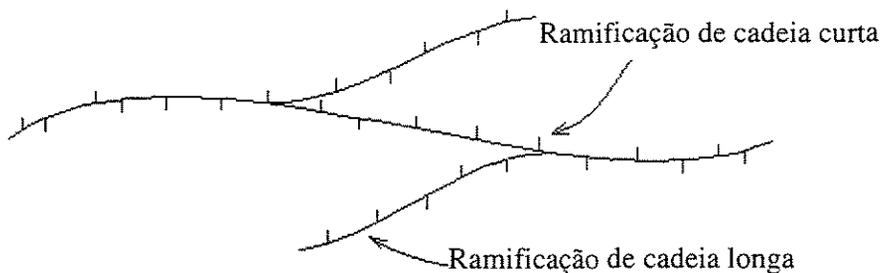


Figura 5: Representação esquemática da estrutura do polietileno

Na literatura, o polietileno é normalmente classificado por três tipos básicos: *PEBD* (polietileno de baixa densidade), *PEBDL* (polietileno de baixa densidade linear) e *PEAD* (polietileno de alta densidade). Estão surgindo no mercado outros tipos, como o *PEMD* (polietileno de média densidade) e o *PEUAPM* (polietileno de ultra-alto peso molecular), mas esses dois últimos não contemplam de um mercado tão amplo quando comparados com os três tipos básicos.

O polietileno de baixa densidade (*PEBD*) apresenta densidade variando entre 0,910-0,925. As moléculas exibem um alto grau de ramificação, devido às condições de operação. É a versão mais leve e flexível do *PE*. A maior parte do *PEBD* é utilizado em: folhas flexíveis (agricultura, construção, sacos industriais), folhas de alta transparência, revestimento de papelão, etc. Encontram-se ainda usos em: frascos, ampolas de soro, tubos flexíveis, mangueiras flexíveis, isolamento de fios e cabos elétricos, etc. Uma representação esquemática da estrutura molecular de um *PEBD* pode ser visualizada na figura 6.

Figura 6: Representação esquemática da estrutura molecular de um *PEBD*

O polietileno de baixa densidade linear (*PEBDL*) apresenta densidade variando entre 0,918-0,940. Suas moléculas exibem uma menor incidência de ramificações, as quais

se apresentam de forma mais regular e são mais curtas que no *PEBD*. Suas propriedades mecânicas são ligeiramente superiores ao *PEBD* em termos de resistência mecânica. No entanto seu custo de fabricação é ligeiramente maior. Sua flexibilidade e resistência ao impacto recomendam sua aplicação para embalagens de alimentos, bolsas de gelo, utensílios domésticos, canos e tubos. Uma representação esquemática da estrutura molecular de um *PEBDL* pode ser visualizada na figura 7.



Figura 7: Representação esquemática da estrutura molecular de um *PEBDL*

O polietileno de alta densidade (*PEAD*) apresenta densidade variando entre 0,935 - 0,960. Sua molécula exibe uma estrutura praticamente isenta de ramificações. É um plástico rígido, resistente à tração, com moderada resistência ao impacto. O maior parte do *PEAD* é utilizado em objetos moldado, como: utensílios domésticos, caixas de transporte, engradados, brinquedos, capacetes, garrafas, frascos, bisnagas, bombonas, baldes, etc. O restante se usa em objetos extrudados, como: folhas resistentes opalescentes (sacos, sacolas, embalagens), fios, cabos, malhas, redes, tubos rígidos, isolamento de fios e cabos elétricos, etc. Uma representação esquemática da estrutura molecular de um *PEAD* pode ser visualizada na figura 8.



Figura 8: Representação esquemática da estrutura de um *PEAD*

O monômero para todos os polímeros polietilênicos é o mesmo: o etileno, ou eteno. O etileno ( $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ ), um dos monômeros de menor peso molecular (28,05 g/mol),

é uma molécula pequena, plana e simétrica. O fato de sua dupla ligação ser eletronicamente compensada a faz perfeitamente apolar. Por isto, o etileno é pouco reativo e resulta difícil reação do etileno com ele mesmo (GUTIÁN, 1995b). Sua baixa reatividade explica porque as primeiras tentativas para polimerizar o etileno só deram polímeros de baixo peso molecular.

Em dois artigos publicados por duas revistas brasileiras especializadas na indústria e comércio de plásticos, GUTIAN (1995a, 1995b) relata a história do polietileno ao longo dos anos, como se deu sua descoberta e sua evolução através dos anos e suas aplicações.

A descoberta da polimerização do etileno foi por acaso, isto é, procurava-se descobrir um determinado composto e acidentalmente acabou-se por descobrir um composto não esperado, no caso, o polietileno, que veio a ser denominado de polietileno anos depois. Em 1933, R. O. Gibson e outros químicos da Imperial Chemical Industries (I.C.I.), na Inglaterra, desenvolviam um programa de pesquisa sobre os efeitos de altas pressões sobre reações químicas. Uma das experiências consistia em submeter etileno e benzaldeído a 1.400 atmosferas e 170° C. Terminada a operação, acharam sobre as paredes do reator, um sólido branco e parecido com um tipo de cera, que foi identificado como um polietileno. Quando repetiram a experiência, usando apenas etileno, houve uma violenta explosão devido às condições extremas e a reação ser fortemente exotérmica. Em 1935, depois de projetar, construir e experimentar um equipamento mais seguro, realizaram uma nova experiência. Ao atingir 180° C, a pressão caiu, inesperadamente, devido a um vazamento, e, então, introduziram mais etileno no reator. Acabada a operação, encontraram no reator, alguns gramas de um sólido branco que foi identificado como polietileno. Analisando os resultados, concluíram que o etileno acrescentado fora do programa, continha, por acaso, oxigênio, e na proporção certa para agir como iniciador da polimerização. Em 1939, foi instalada uma pequena fábrica de *PE*, que permitiu dispor de modestas quantidades do produto e adquirir mais experiência sobre ele.

A primeira aplicação prática do *PE* foi a de recobrir cabos elétricos submarinos, por ser excelente isolante da eletricidade e ter semelhanças mecânicas com a de um polímero natural, isômero da borracha, até então usado com esta finalidade. Uma segunda aplicação do *PE*, que surgiu em consequência da guerra, foi seu uso como isolante de cabos

elétricos flexíveis. Usos posteriores do *PE* foram: garrafas, mangueiras, brinquedos, folhas etc.

Devido ao fato da necessidade de extremas condições de operação para obtenção do *PE* pelo método da Inglesa *I.C.I.*, interessava aos pesquisadores descobrirem rotas alternativas para tal, as quais não fossem por meios tão severos. Seguindo esse raciocínio e com base em sua vasta experiência em catalisadores, o professor K. Ziegler e seus colaboradores tentavam, na Alemanha, polimerizar etileno a baixas pressões, catalisando com alquil-lítios e outros compostos organometálicos, mas os polímeros obtidos eram de baixo peso molecular e, portanto, sem utilidade. Em 1953, uma das experiências deu, imprevisivelmente, apenas um dímero do etileno e não um polímero. Estudando detalhadamente o resultado anômalo, concluíram que o recipiente utilizado tinha restos de níquel, que não haviam sido convenientemente removidos de uma experiência anterior. A descoberta de que o níquel catalisava a dimerização do etileno induziu o estudo da ação de compostos de níquel e de outros metais na reação de etileno. Para sua surpresa, certos cloretos metálicos (como tetracloreto de titânio,  $\text{TiCl}_4$ ) agindo conjuntamente com compostos organoalumínicos (como trietil-alumínio,  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ) geravam catalisadores muito ativos da polimerização do etileno, dando, a pressões normais ou baixas e a temperaturas inferiores a  $100^\circ \text{C}$ , um *PE* de alto peso molecular, de cadeia linear e de densidade e ponto de fusão maiores que os do *PE* da *I.C.I.*

Um trabalho muito semelhante ao do professor Ziegler, foi o do professor G. Natta. Em 1954, na Itália, ele utilizou o catalisador de Ziegler na polimerização do propeno com pleno êxito e obteve um polipropileno (*PP*) linear, cristalino, e com excelentes propriedades físicas e mecânicas, iniciando, assim, uma nova era na aplicação industrial da estereoquímica dos polímeros. Este tipo de polimerização, a partir desses catalisadores é conhecido e utilizado até hoje e se enquadra na polimerização por coordenação (GUTIAN, 1995b). Estes catalisadores se denominam hoje, catalisadores de Ziegler-Natta, e estes pesquisadores receberam o Prêmio Nobel de Química em 1963.

O *PE* da *I.C.I.* e o *PE* de Ziegler inicialmente chamados *PE* de alta pressão e *PE* de baixa pressão, respectivamente, são um bom exemplo de como as condições da reação influem na estrutura molecular, e de como estas determinam as propriedades físicas e químicas.

O *PE* obtido a altas pressões e temperaturas (*PE* de alta pressão) é preparado por polimerização por adição iniciada por radicais livres, usando, como iniciadores, oxigênio, peróxidos ou compostos azo. As altas temperaturas e pressões provocam, além da reação normal de polimerização, reações secundárias de transferência de cadeia intramoleculares e intermoleculares. A espectroscopia na região do infravermelho revelou que o polietileno de baixa densidade contém cadeias ramificadas. Essas ramificações são de dois tipos distintos (COUTINHO et al, 2003):

1. Ramificações devido à transferência de cadeia intermolecular.

Essas ramificações são, na maioria das vezes, tão longas quanto à cadeia principal do polímero. Em geral, contêm algumas dezenas ou centenas de átomos de carbono. Esse tipo de ramificação tem um efeito acentuado sobre a viscosidade do polímero em solução. Pode ser identificada pela comparação entre a viscosidade de um polietileno ramificado e a de um polímero linear de mesmo peso molecular. Além disso, a presença dessas ramificações determina o grau de cristalização, as temperaturas de transição e afeta parâmetros cristalográficos tais como tamanho dos cristalitos. Esse tipo de polímero é mais comum quando a reação se processa dentro de um reator do tipo autoclave.

2. Ramificações devido à transferência de cadeia intramolecular. São propostas para a formação de ramificações curtas no polietileno de baixa densidade.

De acordo com o trabalho de COUTINHO et al (1995), essas ramificações curtas são principalmente *n*-butila, porém grupos etila e *n*-hexila em menores proporções, também são formados pela transferência de cadeia intramolecular.

Em resumo, as transferências intramoleculares dão origem a ramificações curtas, de dois a cinco átomos de carbono, principalmente. As transferências intermoleculares dão origem a ramificações longas, de comprimento médio semelhante a meia molécula do polímero.

O *PE* obtido a baixas pressões e temperaturas (*PE* de baixa pressão) é preparado por polimerização por adição iniciada por catalisadores de coordenação ou de Ziegler-Natta, por exemplo,  $TiCl_4 + Al(C_2H_5)_3$ . Como as condições de pressão e temperatura são muito suaves, graças aos catalisadores de coordenação, só ocorre, praticamente, a reação normal de polimerização. Portanto, na ausência quase total de reações de transferência,

forma-se um *PE* de cadeia linear. As cadeias do *PE* ramificado não se podem acercar umas a outras tanto quanto podem as do *PE* linear. E como resultado: o *PE* ramificado tem baixa densidade e o *PE* linear tem alta densidade. Por isto, o *PE* de alta pressão passou a chamar-se *PE* de baixa densidade (*PEBD*) e o *PE* de baixa pressão passou a chamar-se *PE* de alta densidade (*PEAD*) GUTIAN (1995a, 1995b).

Com relação à polimerização de etileno, FERNANDES (1999) faz uma breve discussão sobre os processos de polimerização possíveis e sobre as condições operacionais envolvidas em cada tipo de processo. A tabela 3 resume o exposto por ele.

Tabela 3: Processos de Polimerização do Etileno e Condições Operacionais do Reator

	Processo Convencional a Alta Pressão	Polimerização em Massa a Alta Pressão	Polimerização em Solução
Tipo de Reator	Tubular ou Autoclave	Autoclave	<i>CSTR</i>
Pressão [atm]	1220-1300	600-800	100
Temperatura [°C]	130-135	200-300	140-200
Modo de Polimerização	Radical Livre	Coordenação	Coordenação
Local de Polimerização	Fase Monômero	Fase Monômero	Solvente
Densidade	0,910-0,930	0,910-0,955	0,910-0,970
Índice de Fluidez [g/10min.]	0,10-100	0,80-100	0,50-105
	Polimerização por Precipitação	Polimerização em Fase Gasosa	
Tipo de Reator	<i>CSTR</i>	Leito Fluidizado	
Pressão [atm]	30-35	15-35	
Temperatura [°C]	85-110	140-200	
Modo de Polimerização	Coordenação	Coordenação	
Local de Polimerização	Sólido	Sólido	
Densidade	0,930-0,970	0,910-0,970	
Índice de Fluidez [g/10min.]	0,01-80	0,01-200	



Várias tecnologias são empregadas atualmente para a produção do polietileno de baixa densidade em processo a altas pressões, SITTIG (1976), dentre as quais: Univation, I.C.I, Borealis, Atochem, Equistar, Sumitomo. No entanto a base do processo é praticamente a mesma. Uma planta de produção, composta por uma unidade produtiva onde ocorre a polimerização do gás etileno a superalta pressão, é formada por uma seção de compressão, uma de reação, uma de separação e uma de extrusão.

Uma descrição detalhada do processo de produtivo de PEBD é dada por MAN (1995) e de forma resumida é colocada como segue. O eteno (etileno), fornecido pelas indústrias petroquímicas por tubulações de matéria prima, é admitido à pressão e temperatura especificadas, geralmente 40 atm e 30°C.

O gás etileno recebido do fornecedor é encaminhado até a primeira seção, a de compressão, onde é comprimido até 250 atm após um ciclo de dois estágios de sucessivos de compressão e resfriamento em um compressor chamado de primário; o etileno é então alimentado no compressor secundário.

A compressão secundária também se procede em dois estágios sucessivos de compressão e resfriamento. O monômero, agora a uma pressão na ordem de 1200 a 3000 atm, é admitido no reator. Os modificadores (agentes de transferência de cadeia) podem ser injetados no fluxo de etileno na sucção do compressor secundário.

O monômero, à pressão de operação, é alimentado ao reator tipo autoclave, que deve ser constantemente agitado, ou a um do tipo tubular, em ambos os casos, de forma contínua. Concomitante, ocorre a injeção de iniciadores de reação, peróxidos, azo composto e/ou oxigênio. A reação que se segue é guiada pelo mecanismo de polimerização via radicais livres.

Durante a polimerização, a temperatura no reator é controlada pela adição de monômero puro fresco e de iniciadores. As alimentações de etileno e de iniciadores são realizadas em diversos níveis ao longo do reator, de forma a realizar-se um controle da distribuição de peso molecular e conseqüentemente de outras propriedades do polímero. Sob essas condições de operação, cerca de 23% do etileno alimentado é convertido na reação a polietileno.

As massas de polímero e etileno não reagido fluem para a seção de separação, onde através de dois separadores em série - respectivamente o de alta e baixa pressão - ocorrerá a separação das massas pelo efeito da redução da pressão. O polímero pastoso se acumulará no fundo do vaso e o monômero não reagido sairá pelo topo, constituindo em reciclo para a seção de compressão. Com a diferença de que a corrente proveniente do separador a alta pressão é direcionada para o compressor secundário, enquanto a corrente do separador de baixa é redirecionada para o compressor primário.

O polímero separado no separador de baixa pressão alimenta a próxima seção, a de extrusão. No extrusor, o polímero é forçado a passar por uma matriz perfurada, contra a qual existe um conjunto de facas girando, que em presença de uma corrente de água, solidifica o plástico em pequenas partículas, os *pellets*.

Após a peletização do polímero, o mesmo é transferido por meios pneumáticos até um grande secador centrífugo, e então, peneirado. Uma vez separado da água, o produto é acumulado em silos de balança, onde são retiradas continuamente amostras para análise e também é passado ar de aeração como objetivo de retirar possíveis quantidades de gás etileno que possam estar adsorvidas nos pellets. Em seguida, após os resultados das análises, o produto é transferido para silos de mistura, onde se formam unidades de misturas.

Nos silos de misturas, o material é homogeneizado devido à alimentação de novo material e novas amostras são retiradas de várias alturas do silo e enviadas novamente a análise. Uma vez liberadas, o material segue para a formação dos lotes, que por suas vez são acumulados nos silos de produtos e estão prontos para seguir para a área de ensaque, onde é envasado e disponibilizado para a comercialização.

Segundo GHIASS e HUTCHINSON (2003), uma unidade de produção de polietileno pode ser modificada de forma a permitir a produção de copolímero de acetato de vinila (EVA).

## 2.4 - Reatores Industriais para Produção de *PEBD*

### 2.4.1 - Reator Tubular

Um reator tubular para a produção de *PEBD* é constituído de uma tubulação metálica em espiral com uma grande razão comprimento/diâmetro. O comprimento total desse reator está entre 500 e 1500 metros, enquanto seu diâmetro interno não excede 60 milímetros (KIPARISSIDES et al.,1993). A figura 10 mostra um esquema de um típico reator tubular para produção de *PEBD*.

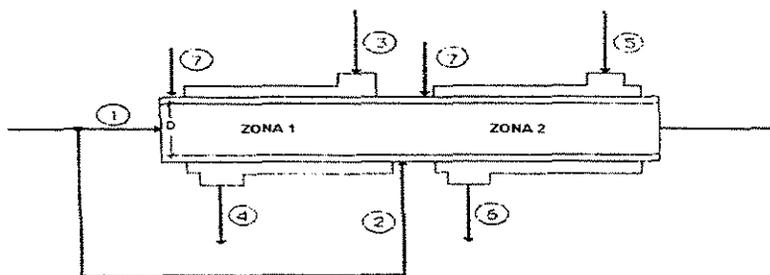


Figura 10: Representação Esquemática de um Reator Tubular, com 2 zonas de reação: (1) Alimentação do Reator, (2) Corrente de Resfriamento ( quenching stream ), (3) e (5) Entradas do Fluido Refrigerante, (4) e (6) Saídas do Fluido Refrigerante, e (7) Alimentação de Iniciador

O reator tubular usualmente pode ser dividido em três regiões distintas: (a) região de pré-aquecimento, onde o monômero é aquecido pelo vapor à temperatura de polimerização; (b) região de reação, onde ocorre quase a totalidade da conversão de etileno à polietileno; e (c) região de resfriamento de produto, onde o polímero formado é resfriado até o término da reação (MAN, 1995).

Um reator comercial pode ser constituído de 3 a 5 zonas de reação e muitas zonas de resfriamento, e usualmente inclui vários pontos de alimentação de monômero, iniciador e agentes de transferência de cadeia. Eteno e iniciador de radicais livres são injetados na entrada do reator, enquanto o agente de transferência de cadeia, e quantidades adicionais de

eteno e iniciador, podem ser adicionadas ao longo do comprimento do reator de forma a conferir à resina em questão as propriedades desejadas. As temperaturas e as vazões de cada corrente fria que entra no reator seja na zona de reação (monômero frio), seja na de resfriamento (fluido refrigerante), são utilizadas para controlar a temperatura do reator.

Como a reação de polimerização é altamente exotérmica, o calor liberado pela reação deve ser trocado com o fluido refrigerante que passa na jaqueta (ou camisa) do reator. A conversão típica de um reator tubular é da ordem de 20 a 30 % (MAN, 1995).

#### **2.4.2 - Reator Autoclave**

Reatores tipo autoclave geralmente são constituídos por vasos agitados que operam sob condições de temperatura e pressão controladas (MARANO Jr, 1976), geometricamente se assemelham muito aos reatores de mistura com agitação contínua (*CSTR*). Esses reatores são usualmente vasos longos, e normalmente possuem a razão comprimento/diâmetro na ordem de 4 a 20 (GHIASS e HUTCHINSON, 2003; MAN, 1995).

O reator pode ser dividido em múltiplas zonas de reação, o que o caracteriza como um reator multizona. Condições de reação como temperatura, concentração de iniciador, vazão de monômero, podem ser ajustadas separadamente em cada zona, de forma a conferir ao produto propriedades específicas (MARANO Jr, 1976). Uma representação esquemática de um reator autoclave típico é mostrado na figura 11.

O volume do reator e a vazão de alimentação de monômero são escolhidos de tal forma que o tempo de residência seja da ordem de 30 a 90s (segundos), com isso, promovendo uma conversão da ordem de 20%, considerada baixa.

Neste tipo de reator, o calor liberado durante a reação é aproveitado para o aquecimento do monômero até a temperatura de reação, ou seja, o reator é dito autotérmico (MAN, 1995). A transferência de calor através da parede é limitada, levando a uma operação adiabática, onde o controle da temperatura é feito pelas alimentações de monômeros e iniciadores frios.

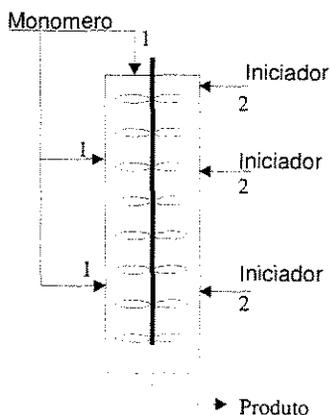


Figura 11: Representação Esquemática de um Reator Autoclave, com Três Zonas, de *PEBD* a Alta Pressão: (1) Alimentação do Reator – monômero, e (2) Alimentação de Iniciador

Uma variedade de processos de produção de *PEBD* incluindo *design* de reatores, condições de operações e injeção de iniciadores podem ser encontradas em SITTIG (1976).

Em um reator autoclave, cálculos de equilíbrio termodinâmico deverão ser realizados caso seja constatado a formação de fases dentro do reator. Assim, faz-se necessário fazer um teste de estabilidade de fases para verificar, se nas condições dadas, forma-se uma ou mais fases estáveis, para então se estabelecer o critério de equilíbrio a ser utilizado. Tão complexo quanto a verificação da estabilidade de fases e estabelecimento do critério de equilíbrio é a seleção do modelo termodinâmico capaz de descrever o sistema.

Como implicação principal da separação de fases, microgéis (micropellets) são formados. Além disso, a presença de uma fase rica em polímero (mais viscosa) aumenta a probabilidade de formar pontos quentes no reator, e culminar na iniciação da reação de decomposição explosiva.

Mesmo assim, em alguns casos é interessante conduzir a polimerização na região de duas fases, separação esta provocada tipicamente, em reatores autoclave, devido à diminuição da pressão ou por adição de um inerte, como  $N_2$ , na mistura reacional (MAN, 1995). O *PEBD* produzido em sistemas duas fases apresenta propriedades de filme superiores devido à estreita distribuição de peso molecular (*DPM*) e menor quantidade de ramificações de cadeia longa (*LCB*) (BOGDANOVIC e SRDANOVIC, 1986). Entretanto,

a polimerização de eteno num sistema de duas fases requer uma maior consumo de iniciador (CONSTANTIN e MACHON, 1978).

## 2.5 - Estabilidade do Reator: Comportamento Dinâmico de um Reator sem Controle de Temperatura

Diversos trabalhos referentes à estabilidade e exotermicidade de reatores de polimerização estão disponíveis em literatura desde os anos 50, como pioneiro VAN HEEDEN (1958), citado por SINGSTAD (1992). Mais recentemente, trabalhos dedicados a reatores de polimerização de etileno em reatores autoclave levantaram novamente essa discussão. O trabalho de GEORGAKIS e MARINI (1984) foi citado por MAN (1995). Em resumo, foi posto que quando se considera um reator do tipo *CSTR* (autoclave) onde ocorra apenas reação de primeira ordem e altamente exotérmica, com um modelo estático, não se consegue resolver simultaneamente os balanços de massa e de energia para condições operacionais viáveis do reator.

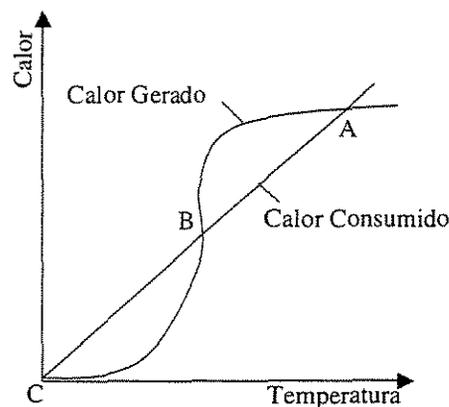


Figura 12: Diagrama esquemático do balanço de energia para um *CSTR* (autoclave) - pontos de operação do reator

Para uma dada temperatura de alimentação de monômero, existem três soluções que satisfazem os balanços de massa e de energia (MAN, 1995). O entendimento da solução pode ser mais bem compreendido através da visualização gráfica, na figura 12.

Essas soluções são caracterizadas por: (A) uma solução a alta conversão, onde o reator encontra-se em um ponto de estado estacionário estável de operação, no entanto a temperatura elevada (1000°C) impede a operação do reator neste ponto, (B) ponto intermediário de solução - esse ponto caracteriza-se por ser um ponto de estado estacionário instável, pois dado um pequeno aumento na temperatura, o calor produzido será maior que o calor consumido, dessa forma, o excesso de calor fará com que a temperatura suba até o limite do ponto estacionário de alta conversão. Por análise similar, uma queda na temperatura fará com que o ponto se desloque para a posição onde a conversão é desprezível. (C) a solução trivial, ponto de estado estacionário estável, porém com conversão desprezível, portanto não apresentando possibilidade de operação para o reator.

Desse modo, de forma a manter a condição operacional do reator no ponto intermediário, há a necessidade da implementação de um controle de temperatura no modelo do reator (CHAN et al, 1993, PLADIS e KIPARISSIDES, 1999).

## 2.6 - Cinética de Polimerização de Etileno a Altas Pressões

Reações de polimerização a alta pressão datam de mais de meio século atrás, principalmente as envolvendo o etileno como monômero. Os dispositivos físicos que são empregados no processo atingiram em pouco tempo um alto nível de desenvolvimento, principalmente quando se referem aos reatores dos tipos autoclave e tubulares.

No entanto, áreas como o desenvolvimento de mecanismos e validações de modelos cinéticos para essas reações, que se processam em condições extremas de temperatura e principalmente pressão, são até hoje pouco exploradas por pesquisadores. Bons e poucos trabalhos neste âmbito datam de 20, 30 e até 40 anos. A maior dificuldade para a realização desses trabalhos é, sem dúvida, o fato de existirem muitas complicações para a validação dos modelos e mecanismos propostos, uma vez que os testes são geralmente realizados na planta em operação.

O *PEBD* é um polímero que se dá através da polimerização do etileno em processo de alta pressão, portanto enquadra-se nas características descritas anteriormente. Por ser uma *commodity* mundialmente muito consumida, alguns esforços de pesquisadores se

concentraram acerca de como essa reação se processa. A seguir será apresentada uma breve discussão sobre algumas reações que podem ser incluídas em um mecanismo para descrever a polimerização de etileno via radicais livres a alta pressão para a formação do *PEBD*.

A polimerização via radical livre é uma reação de poliadição induzida por radicais formados por agentes ou iniciadores. Este tipo de reação pode ser encontrado em diferentes processos, podendo ser conduzida em fase emulsão, suspensão, solução ou massa (*bulk*). As etapas da polimerização via radicais livres para o caso da polimerização de etileno a alta pressão para formação de polietileno de baixa densidade podem ser resumidas em:

- Iniciação: formação do radical ou centro ativo;
- Propagação: crescimento da cadeia via adição de moléculas de monômero aos centros ativos;
- Transferência de cadeia: transferência do centro ativo a uma outra molécula, que pode ser o monômero, o polímero, agentes de transferência, o solvente, iniciadores, etc.
- Terminação: eliminação do centro ativo;
- Cisão: quebra de uma molécula de polímero;

Principais tipos de reações envolvidas:

### 2.6.1 - Iniciação por Peróxidos Orgânicos

Decomposição do iniciador (peróxido orgânico), *I*, para formar radicais livres,  $R_0^\bullet$ .

Essa reação pode ser representada esquematicamente por:



Em que  $n$  é o número de radicais livres formados por molécula de iniciador. Para um iniciador monofuncional  $n$  é igual a dois. Cada radical livre irá reagir com uma molécula de monômero e formar um polímero *vivo* de tamanho de cadeia igual a um.

De acordo com FERNANDES e LONA (2002), a iniciação é considerada uma etapa importante, pois refletirá nas características do polímero formado. A quantidade de moléculas de polímero formado é proporcional a quantidade de radicais gerados no sistema. Com isso poderá existir uma competição entre os radicais livres pelas moléculas de monômero, contribuindo assim para que o peso molecular diminua, conseqüentemente, alterando as características finais do polímero formado.

Esse tipo de iniciação é utilizado, no caso da polimerização de etileno a alta pressão, tanto nos reatores autoclaves quanto nos reatores tubulares.

Em um trabalho para analisar a viabilidade do uso de iniciadores para a polimerização de etileno a alta pressão, IVANCHEV e KONDRAT'EV (1999) concluíram que um número limitado de iniciadores pode ser empregado dentre a centenas de iniciadores existentes. A escolha do tipo mais apropriado vai depender da qualidade do polímero que se deseja formar (KWANG & CHOI, 1994; LUFT et al, 1977).

Como a quantidade de iniciador utilizado é um importante fator de projeto do reator, principalmente em termos financeiros – geralmente são substâncias de alto custo para a empresa (KWANG & CHOI, 1994)– uma atenção especial é dada ao o que é conhecido nas indústrias de taxa de consumo específico de iniciador (do inglês *specific initiator consumption rate* – *SICR*). Diversos autores tiveram a preocupação em dar atenção a essa importante variável do processo (LUFT et al, 1977; SEIDL e LUFT, 1981; KWANG & CHOI, 1994; LORENZINI et al., 1992, GHIASS e HUTCHINSON, 2003). A *SICR* é definida como a quantidade de iniciador, expressa geralmente em gramas, necessária para produzir uma tonelada de polímero. Pelo emprego do tipo certo de iniciador e também das condições ótimas de operação, espera-se minimizar o consumo específico de iniciador.

É conhecido que a *SICR* varia em função da temperatura do meio reacional de forma não linear. Por exemplo, a baixas temperaturas da reação o consumo diminui com o aumento da temperatura. No entanto, quando se tem um grande aumento da temperatura, o consumo também começa a aumentar demasiadamente, fazendo com que aumente a perda

de iniciador. Existe uma temperatura bem definida na qual o consumo de iniciador é mínimo (LUFT et al., 1977, SINGSTAD, 1992).

A partir dos estudos realizados para entender esse comportamento, vários autores estudaram o efeito da eficiência do iniciador, que consiste em analisar a quantidade de iniciadores que irá formar radicais livres em relação à quantidade de iniciador lançado no sistema. Essa nova variável é geralmente representada nos modelos matemáticos pelo símbolo  $f$ . A eficiência do iniciador está relacionada com o consumo específico de iniciador de forma inversamente proporcional, uma vez que quanto menor for a eficiência maior será o consumo. A baixas temperaturas a eficiência do iniciador sofre uma redução rapidamente, e a essas temperaturas, o tempo de meia vida do iniciador é muito grande, o que contribui para que o iniciador deixe o reator através da corrente de produtos sem ter se decomposto apropriadamente. A existência de iniciador na corrente efluente do reator não é desejada e pode ser considerada perigosa, pois pode causar a degradação do polímero formado. Um outro risco é que o iniciador não convertido pode ser reciclado, com o monômero não reagido, para dentro do reator e prejudicar a sua estabilidade (SINGSTAD, P., 1992). Diminuição na eficiência de iniciadores podem ser explicadas por dois principais motivos: (i) alguns iniciadores deixam o reator antes de serem completamente dissociados, por razões anteriormente comentadas. (ii) Outros se degradam, porém resultando em espécies não-reativas, guiadas por reações laterais. Trabalhos anteriores de LUFT et al, em 1977 e de GOTO et al, em 1981, deram atenção a essas reações laterais para explicar a redução da eficiência do iniciador.

KWANG e CHOI, em 1994, conseguiram obter valores para eficiência de iniciador tendo em mãos valores de uma planta industrial como: perfil de temperatura do reator, conversão do monômero, vazão e concentração de iniciador a partir de um algoritmo de otimização baseado nos balanços de massa para monômero e iniciador. GHIASS e HUTCHINSON, em 2003, se utilizaram desse método para ajustar os valores das eficiências dos iniciadores antes de utilizá-las na modelagem para calcular as propriedades finais do polímero em um reator autoclave multizona.

### 2.6.2 - Iniciação por Oxigênio

Oxigênio pode reagir com monômero para formar peróxidos, decompondo em seguida produzindo radicais livres. Essa reação pode ser representada esquematicamente por:



Geralmente esse tipo de reação de iniciação é considerada no mecanismo cinético quando a concentração de oxigênio na corrente de alimentação de etileno é superior a um limite de 5%. Apenas polimerização realizada em reatores do tipo tubular costuma empregar oxigênio na alimentação com concentrações acima do valor mencionado (MAN, 1995).

A presença de oxigênio pode ser prejudicial ao desempenho de um reator quando esse contém como principal iniciador um peróxido orgânico, neste caso o oxigênio pode atuar como um inibidor da reação (DOAK, 1986).

### 2.6.3 - Outros Tipos de Iniciação

Outros tipos de iniciação podem ocorrer, no entanto com menos importância no âmbito industrial. A iniciação térmica, para quando as temperaturas ultrapassam a marca de 200°C. A iniciação por radiação, quando a polimerização é iniciada a partir de radiações do tipo  $\gamma$ , cuja característica relevante é que a taxa de iniciação não é dependente da temperatura (DOAK, 1986).

### 2.6.4 - Propagação

Reação entre monômeros e radicais. É a reação em que as cadeias de radicais crescem a partir de sucessivas adições de monômero para formar as cadeias de polímero. Essa reação pode ser representada esquematicamente por:



Como a reação de propagação consiste da reação de uma molécula de monômero com um radical livre, ela dependerá da concentração de ambos no meio reacional. Uma característica da reação de propagação é que ela não altera o número de radicais livres do sistema, pois esses são gerados na etapa de iniciação e desaparecem na terminação (FERNANDES e LONA, 2002).

---

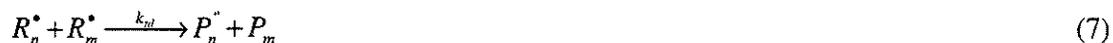
### 2.6.5 - Terminação por Combinação

Reação bimolecular entre os radicais para formar uma cadeia morta de polímero. Pode ser representada esquematicamente por:



### 2.6.6 - Terminação por Desproporcionamento

Reação bimolecular entre dois radicais para formar duas cadeias mortas de polímero. Pode ser representada esquematicamente por:



Uma característica importante deste tipo de reação de terminação é a formação de uma cadeia morta de polímero com uma dupla reação terminal, representada simbolicamente por P".

### 2.6.7 - Reações de Transferência de Cadeia

A reação de transferência de cadeia ocorre quando o radical (polímero vivo) que está em crescimento abstrai um hidrogênio instável de uma molécula do meio reacional. A molécula em questão é a chamada agente de transferência e pode ser um inibidor, retardador, agente de transferência, solvente, monômero, polímero, iniciador ou impurezas. Esta reação de transferência termina com crescimento da cadeia de polímero vivo e transfere o centro ativo (radical) para a molécula que teve o hidrogênio abstraído. Este novo centro ativo pode propagar formando uma nova molécula de polímero (FERNANDES e LONA, 2002). Uma representação esquemática do mecanismo dessa reação pode ser representada por:



Como modificador X, pode ser considerado o monômero, o solvente, o agente de transferência de cadeia, impurezas entre outras moléculas.

#### Transferência ao Modificador (Agente de Transferência de Cadeia - CTA)

Transferência de centro ativo (elétron livre) do radical ao modificador, CTA, para formar uma cadeia morta de polímero e um radical de transferência,  $CTA^{\bullet}$ . O modificador ou agente de transferência de cadeia não afeta a taxa de reação, isto é, o número de radicais presentes no sistema, porém influencia a distribuição de peso molecular pelo fato de contribuir para a formação de cadeias de polímeros mais curtas FERNANDES e LONA, (2002). Pode ser representada esquematicamente por:



#### **Transferência ao Monômero**

Quando a molécula pequena envolvida na transferência é o próprio monômero. A reação pode ser representada esquematicamente por:



#### **2.6.8 - Transferência ao Polímero – Transferência Intermolecular**

Envolve a transferência de reatividade do radical à unidade monomérica da cadeia morta de polímero, formando assim um radical com centro ativo interno à cadeia, que em seguida iniciará a formação de ramificações de cadeia do tipo longa. A reação pode ser representada esquematicamente por:



Em que  $R_s^{\bullet}$  representa o radical interno.

Reações de transferência ao polímero são as principais responsáveis pela formação de ramificações de cadeia longa em *PEBD*. A figura 13 ilustra esquematicamente como essa reação pode se transcorrer, COUTINHO et al, (2003).

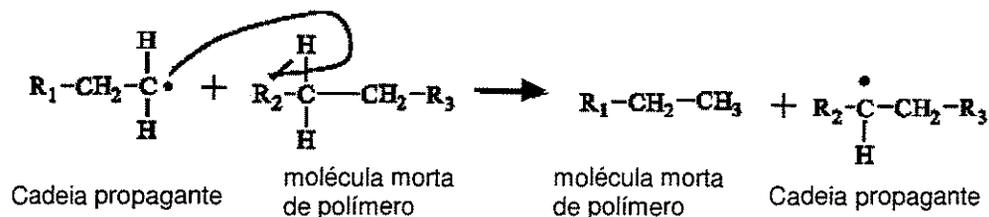


Figura 13: Mecanismo proposto para a formação de ramificações longas

Essas ramificações são, na maioria das vezes, tão longas quanto à cadeia principal do polímero. Em geral, contêm algumas dezenas ou centenas de átomos de carbono. A presença dessas ramificações determina o grau de cristalização, as temperaturas de transição e afeta parâmetros cristalográficos tais como tamanho dos cristalitos. (COUTINHO et al, 2003). Além disso, é a principal responsável pela caracterização da densidade no caso do *PEBD*.

### 2.6.9 - Reação de *Backbiting* – Transferência Intramolecular

O centro ativo do radical é transferido a um sítio ao longo da mesma cadeia. Podendo dar início a seguir a formação de ramificação de cadeia do tipo curta. A reação pode ser representada esquematicamente por:



Reações de *backbiting* são as principais responsáveis pela formação de ramificações de cadeia curtas em *PEBD*. A figura 14 ilustra esquematicamente como essa reação pode se transcorrer.

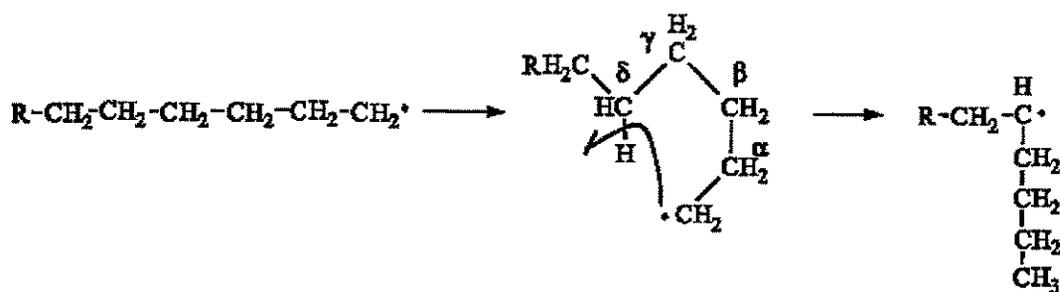


Figura 14: Mecanismo proposto para a formação de ramificações curtas

Essas ramificações curtas são principalmente *n*-butila, porém grupos etila e *n*-hexila, em menores proporções, também são formados pela transferência de cadeia intramolecular, COUTINHO et al., (2003).

#### 2.6.10 - $\beta$ -Cisão do Radical Interno

Radicais internos podem sofrer as reações de propagação, e formar ramificações de cadeia, mas também podem sofrer reações de  $\beta$ -Cisão, e formar um radical livre,  $R^\cdot$ , e uma cadeia morta de polímero com dupla ligação terminal,  $P''$ . A reação pode ser representada esquematicamente por:



### 2.6.11 - Reação com Dupla Ligação Terminal

O radical livre pode reagir com uma ligação dupla-terminal, gerada pela reação de terminação por desproporcionamento, de um polímero, produzindo dessa forma um novo radical livre, este com um centro ativo interno, localizado no ponto onde existia a dupla ligação. A propagação desse centro ativo poderá gerar uma ramificação longa trifuncional. A reação pode ser representada esquematicamente por:



Uma extensa revisão sobre as reações envolvidas no processo de polimerização de etileno via radical livre pode ser encontrado no trabalho de SINGSTAD (1992).

ZABISKY et al (1992), relata os mecanismos cinéticos empregados e faz uma comparação entre seu mecanismo cinético e os de outros autores.

As equações apresentadas acima não englobam toda a cinética envolvida nesse tipo de polimerização. Dessa forma, novos mecanismos podem ser propostos.

A escolha do mecanismo cinético implica em quanto realista o modelo matemático empregado é capaz de descrever e explicar os dados industriais observados. O mecanismo cinético deve ser suficiente para descrever o crescimento das cadeias de polímero. As reações fundamentais para este tipo de qualificação do polímero a ser formado são as de iniciação, propagação e terminação. Enquanto que, quando se deseja uma explicação melhor em termos de propriedades do polímero formado, deve-se incluir diversas outras reações adicionais, dentre elas as transferências de cadeia e as reações de cisão (SINGSTAD, 1992).

Mecanismos cinéticos, bem como valores para as constantes da taxa foram colocados como referência no anexo I. As discordâncias entre os vários valores publicados dão idéia do grau de dificuldade em se obter valores bons para esse tipo de reação. Apesar dos parâmetros cinéticos da reação não estarem relacionados com o tipo de reator empregado na polimerização, o mecanismo empregado está fortemente relacionado com as

propriedades finais do polímero que serão de interesse (SINGSTAD, 1992). A condição severa de operação como a pressão elevada também influencia na determinação de valores ótimos para os parâmetros cinéticos, uma vez que a dificuldade experimental se torna enorme. A solução para esse caso é a de se obter a estimativa de parâmetros via otimização.

Como o principal objetivo deste trabalho de mestrado não é o de obter valores ótimos para os parâmetros cinéticos e nem o de determinação do mecanismo mais adequado para essa polimerização, um mecanismo genérico foi utilizado e valores das taxas foram admitidas ser de acordo com o trabalho de FERNANDES (1999, 2002).

O mecanismo empregado neste trabalho, bem como os valores das constantes da taxa são mostrados na tabela 4 a seguir.

Tabela 4: Mecanismo cinético\* empregado e valores das constantes das taxas

	$k_0$	$E_a$
Propagação	$2,0 \cdot 10^8$	88906
Terminação por combinação	$1,25 \cdot 10^9$	4182
Terminação por desproporcionamento	$1,25 \cdot 10^9$	4182
Transferência para monômero	$1,25 \cdot 10^5$	33821
Transferência para polímero	$2,0 \cdot 10^8$	64686
Backbiting	$1,292 \cdot 10^5$	46599
Reação com dupla ligação terminal	$1,25 \cdot 10^7$	33821

\*Para  $P = 1600 \text{ atm}$  ;  $k = k_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{R \cdot T}\right)$  ; FERNANDES (1999).

### MODELAGEM DO REATOR AUTOCLAVE

#### 3.1 - Introdução

Os principais tipos reatores utilizados na indústria para a produção de *PEBD* são os reatores do tipo tubular e autoclave. Além dos esforços concentrados para a caracterização da reação de polimerização que ocorre para a formação do *PEBD*, muitos outros trabalhos foram dedicados a estudar o ambiente de reação, mais especificamente, o tipo de reator envolvido (GEORKAKIS e MARINI, 1984, CHAN et al, 1993, ZHANG e RAY, 1997, VILLA et al, 1998) de forma a entender como o meio reacional comporta-se dentro do reator e, conseqüentemente, como as características físicas do reator podem influenciar no tipo e na qualidade do polímero produzido. É muito importante também citar que para um trabalho de modelagem e simulação de um reator de polimerização, o mecanismo cinético associado com o tipo de reator empregado na reação é que vão determinar as características finais do polímero produzido (SINGSTAD, 1992)

Um modelo matemático para um reator autoclave de alta pressão para polimerização de etileno deve ser estruturado de forma que seja capaz de prever o comportamento do reator e também possa ser utilizado na determinação de condições operacionais seguras, para otimização do processo e para o desenvolvimento de novos produtos.

O objetivo desse trabalho é o de desenvolver um modelo fenomenológico que descreva de forma mais real possível os fenômenos que ocorrem dentro de um reator autoclave durante a polimerização de etileno a alta pressão para a produção de *PEBD*. Uma extensão do modelo seria também capaz de representar satisfatoriamente a polimerização de etileno mais um comonômero, resultando assim na produção de um copolímero. Para o caso do reator autoclave e do monômero etileno, o comonômero mais amplamente comercializado é o acetato de vinila, e o copolímero resultante é o polietileno-acetato de vinila (*EVA*).

Modelos de mistura foram propostos ao longo de vários anos de estudos de forma a estudar o desempenho dos reatores empregados na síntese do *PEBD* (GEROGAKIS e MARINI, 1984, CHAN et al, 1993, ZHANG e RAY, 1997). Em geral, um modelo de mistura considera a não uniformidade das concentrações das espécies dentro do reator e assim pode descrever, mesmo que aproximadamente, o comportamento de determinadas variáveis, por exemplo, perfis de concentração, de temperatura e consumo de iniciador (GUIASS e HUTCHINSON, 2003).

Neste capítulo será apresentado o modelo de agitação utilizado no trabalho para descrever o comportamento da mistura em um reator autoclave. A modelagem do escoamento do fluxo de um reator autoclave hipotético será proposta, de forma a apresentar os parâmetros envolvidos e as hipóteses adotadas, em seguida a aplicação da modelagem proposta será realizada para um caso particular de um reator. Depois de definidos os parâmetros do modelo, balanços de massa, energia, a implementação de um controlador de temperatura e o método dos momentos são propostos de forma a modelar a reação de polimerização que se processa no reator, em cada segmento.

---

### **3.2 - Modelo de Agitação Proposto para o Reator**

O modelo de mistura utilizado neste trabalho tomou como referência o trabalho desenvolvido por CHAN et al. (1993), e é baseado em um modelo comportamental (ZHANG e RAY, 1997). Este modelo é capaz de descrever o comportamento de macromistura dentro de um reator autoclave com múltiplas zonas de reação. A principal característica do modelo é que ele determina que o reator possui um padrão de mistura de natureza recirculante. E ainda, que o efeito de agitação no desempenho do reator é de fundamental importância, pois a partir do grau de imperfeição de mistura dentro do reator, o mesmo pode exibir características de estabilidade e de consumo de iniciador diferentes quando comparado com um reator perfeitamente agitado.

Industrialmente comprova-se que o reator autoclave não possui um comportamento de reator perfeitamente agitado, pois se acredita que o iniciador preferencialmente se decompõe próximo aos seus pontos de injeção, e não no seio do

reator (CHAN et al, 1993). Com isso, a polimerização se processará de uma forma menos expressiva do que ela poderia ser caso o iniciador estivesse uniformemente distribuído pelo reator em toda fase reacional.

Desse modo seguiremos propondo o modelo de agitação que será considerado para o nosso estudo de caso. A principal vantagem desse modelo é que ele é capaz de representar o padrão de macro-mistura dentro do reator autoclave considerado.

Considerando um reator autoclave como o representado pela figura 15, de forma a dividi-lo em zonas ou seções de reação a seguinte consideração foi tomada: a cada duas alimentações consecutivas, sejam elas monômero e/ou iniciador, é delimitada uma seção de reação, ou zona de reação. Desse modo um reator qualquer pode ser representado por  $M$  seções, sejam quais forem os números de alimentações.

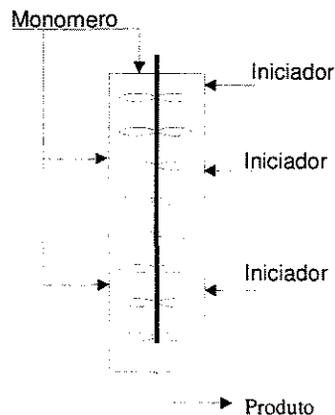


Figura 15: Esquema de um reator autoclave

De forma a modelar o padrão de mistura de cada zona, a hipótese adotada foi a seguinte: cada seção é composta por um segmento de mistura que caracteriza o comportamento de mistura ideal da seção, um *CSTR*, e um segmento que caracteriza o comportamento de mistura não ideal da seção, um *PFR*. Uma representação esquemática dessa primeira aplicação do modelo pode ser mais bem visualizada na figura 16. Segundo CHAN et al (1993), o papel do segmento *CSTR* na modelagem é o de ser responsável por representar a parte da mistura perfeita principalmente próximo aos pontos de alimentação de monômero e/ou de iniciador. O papel do segmento *PFR* na modelagem é o de ser o

responsável por representar a região do reator onde a mistura não se comporta perfeitamente. Além disso, de forma a se considerar a natureza recirculante do modelo, correntes de reciclo são adicionadas entre duas seções consecutivas. Cada corrente de reciclo tem sua origem no segmento de mistura perfeita da seção e é direcionada para o segmento que representa a mistura perfeita da seção imediatamente superior.

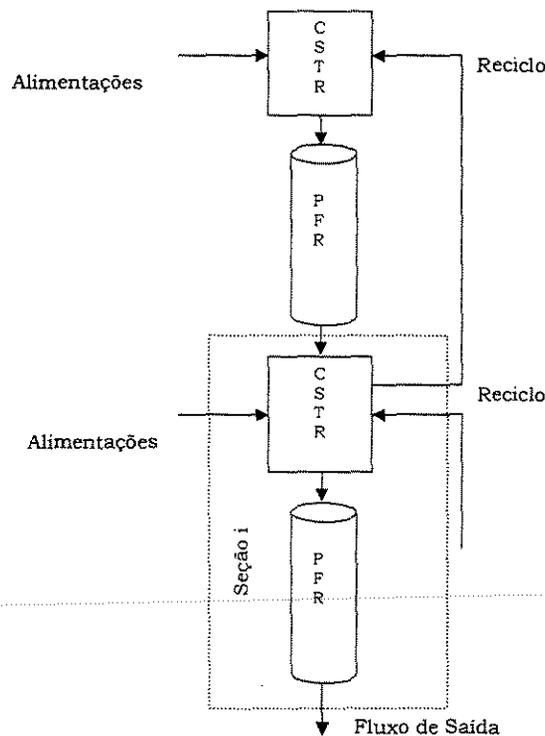


Figura 16: Representação esquemática do modelo de agitação proposto

Uma vez definidas as seções de reação de cada reator e por conseguinte o número de segmentos *PFR*, mais uma hipótese foi adotada: a aproximação do segmento *PFR* por reatores de mistura perfeita em série. Segundo CHAN et al (1993), o segmento do reator representado pelo *PFR* é idealizado na forma de *N* reatores tanque agitados em série (CSTR). Essa aproximação permite que se faça os cálculos para o segmento *PFR* sem a necessidade da resolução de equações diferenciais parciais que seriam necessárias caso o reator *PFR* fosse empregado. Uma representação esquemática dessa aproximação pode ser

mais bem visualizada na figura 17, neste caso, o segmento *plug-flow* foi aproximado por dois reatores do tipo tanque em série.

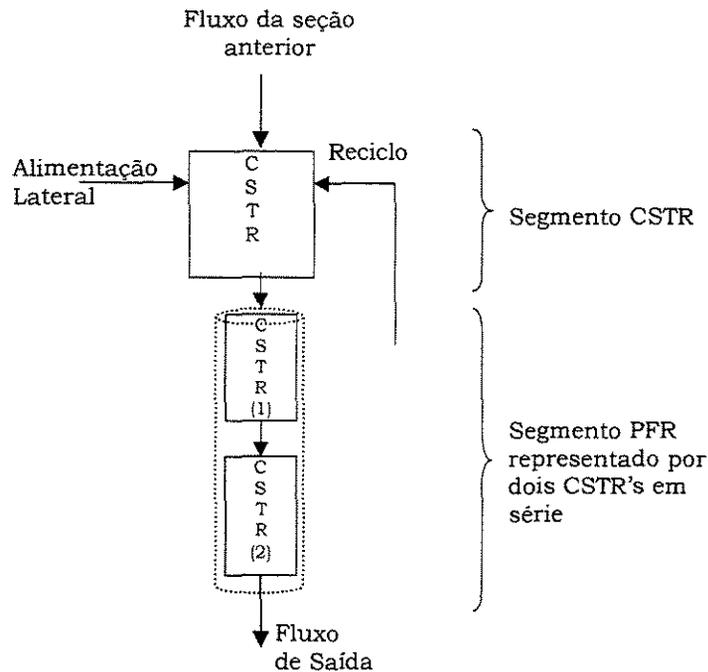


Figura 17: Representação esquemática de uma seção do reator onde o segmento *plug-flow* foi aproximado por dois elementos de mistura perfeita em série

Com base no modelo proposto pode-se quantificar os volumes das seções e dos respectivos segmentos. Seja  $V$  o volume total do reator, o volume de cada seção do reator será expressa da seguinte maneira.

$$V_i = \gamma_i \cdot V \quad (16)$$

Onde  $V_i$  é o volume de cada seção e  $\gamma_i$  representa a fração volumétrica de cada seção em relação ao volume total do reator. Para o estudo de caso considerado, essas variáveis tiveram seus valores pré-fixados, pois estamos trabalhando com um reator com as

zonas de reação pré-definidas. O reator encontra-se em operação na indústria e tem sua geometria já estabelecida pelo fabricante. Os volumes das zonas de reação são conhecidos.

Uma vez definidos os volumes das seções de reação, o próximo passo é fazer a divisão da zona de reação em segmentos de volume, ou simplesmente segmentos, como serão chamados a partir deste ponto do trabalho.

O volume de cada segmento *CSTR* de cada seção pode ser controlado pela variável  $\varphi_i$ , fração de volume do segmento *CSTR* em relação ao volume total da zona de reação.

$$\varphi_i = \frac{V_{i,1}}{V_i} \quad i = 1, 2, \dots, M \quad (17)$$

Em que  $M$  é o número da seção envolvida.

O segmento *CSTR* de cada seção corresponde ao segmento 1 da seção, primeiro segmento da seção. O parâmetro  $\varphi_i$  deve ser estimado para cada seção de forma a caracterizar seu comportamento de mistura perfeita. Quanto maior for o valor de  $\varphi_i$ , maior é o comportamento ideal do segmento, isto é, mais perto o segmento aproxima-se à mistura ideal de um *CSTR*.

Desse modo, o volume de cada *CSTR* utilizado na aproximação do segmento *PFR* pode ser calculado dividindo o volume restante da seção pelo número de *CSTR*'s utilizados na aproximação.

$$V_{i,s} = \frac{V_i(1 - \varphi_i)}{N} \quad \text{em que } i = 1, 2, \dots, M \text{ e } s = 2, 3, \dots, N \quad (18)$$

Em que  $N$  é a quantidade de *CSTR*'s utilizados para aproximar o segmento *PFR* na seção  $i$ .

Segundo a nomenclatura assumida, o primeiro sub-índice,  $i$ , refere-se a seção e o segundo,  $s$ , refere-se ao segmento.

O reciclo é caracterizado por uma razão,  $\beta_i$ , definida como a razão entre a vazão volumétrica da corrente de reciclo que deixa o segmento sobre a vazão volumétrica total da corrente que deixa o segmento.

Desta maneira, os parâmetros que definem o modelo de agitação são:

- O número de seções –  $S$ ;
- A fração de volume que pertence a cada segmento *CSTR* do reator –  $\varphi_i$ ;
- O número de reatores tanques agitados que aproximam a seção tubular –  $N$ ;
- A razão de reciclo de cada seção, exceto da primeira, –  $\beta_i$ .

Estimativas razoáveis para estes parâmetros devem ser obtidas para cada reator em particular, através do conhecimento do perfil de temperatura, vazões e geometria no reator.

### 3.3 - Detalhamento do Modelo de Agitação Proposto

A partir da metodologia apresentada para aplicação do modelo de agitação do reator, e tomando por base um reator cuja característica geométrica é mostrado na figura 18, foi possível aplicar o modelo proposto. A figura 18 representa o reator autoclave em operação na indústria. O reator, na verdade, é uma bateria de reatores, composta de dois reatores autoclave em série. Existem diversos pontos de alimentação de monômero e iniciador ao longo deles, dessa forma, o modelo de agitação proposto pôde ser imediatamente aplicado (CHIBA et al, 1978).

Cada reator possui um motor e um agitador, posicionados em sua parte interna. Os agitadores são apoiados em seus respectivos motores e, além disso, existe outro ponto de sustentação, no suporte do mancal, localizado logo abaixo do ponto 3 em ambos reatores. A posição desse dispositivo pode ser mais bem visualizada na figura 18. No reator A, entre os pontos 4 e 5, é posicionado um outro dispositivo, uma chicana, que confere ao reator uma característica peculiar, tem a função de não permitir que a massa reacional que passa pelo

ponto 5 volte para pontos acima do reator. Dessa forma, impedindo que tenha reciclo desse ponto de reator para pontos mais acima.

Cada reator foi modelado individualmente baseando-se no modelo de agitação proposto bem como nas características físicas de cada reator (posições das alimentações, volumes). Dessa forma, pode-se dividir a bateria de reatores em duas partes independentes para o desenvolvimento do modelo de agitação: reator A e reator B. Os pontos de 1 a 6 em cada reator são apenas ilustrativos e representam pontos de medidas industriais.

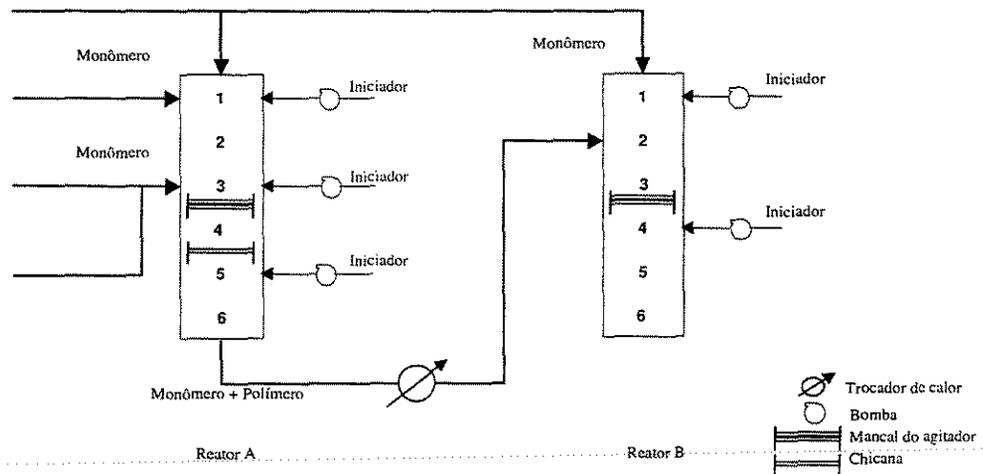


Figura 18: Esquema da geometria do reator autoclave em operação

Sendo assim, os reatores A e B foram modelados em 8 seções de reação. Cada um com 4 seções. Na figura 19 é mostrado como foram separadas as seções, a representação não está em escala, portanto é apenas ilustrativa.

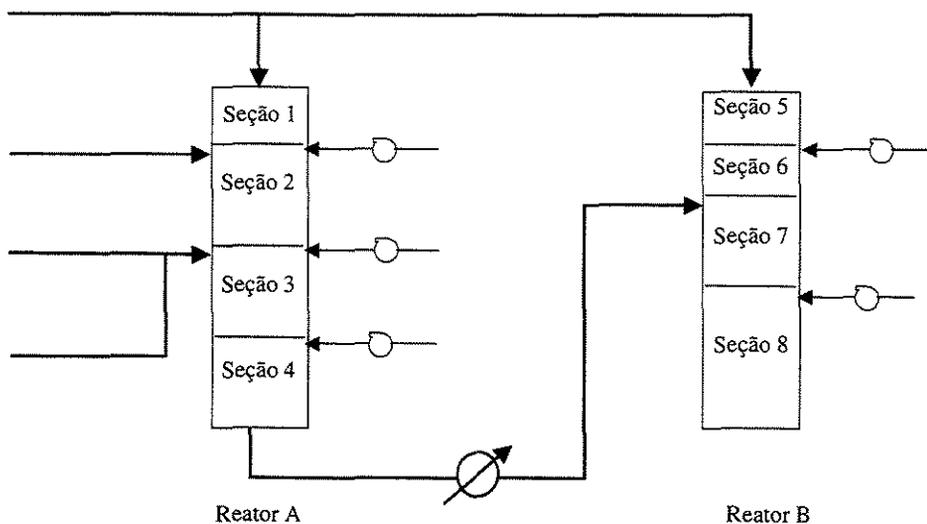


Figura 19: Reatores A e B divididos em seções de reação

O reator A possui três alimentações de monômero, no topo, no ponto 1 e no ponto 3. A alimentação de topo é o principal agente responsável pelo resfriamento do motor do agitador do reator, e corresponde à menor vazão de monômero do reator. As alimentações dos pontos 1 e 3 são as maiores responsáveis pela alimentação de monômero para a reação de polimerização. Além disso, o reator apresenta outras três alimentações, essas de iniciador, nos pontos 1, 3 e 5. Cada alimentação de iniciador é manipulada por uma bomba de injeção de iniciador que age de acordo com a necessidade de iniciador requerida na reação, que é calculada e manipulada de acordo com a temperatura do reator por um controlador. Seguindo a metodologia proposta pelo modelo de agitação foi determinada a quantidade de seções de reação para o reator A. Uma representação esquemática de como foi realizada a divisão em seções para esse reator pode ser mais bem visualizada na figura 20. Os pontos numerados de 1 a 6 seguem o padrão mostrado na figura 18 e são apenas ilustrativos. Por se tratar de uma representação esquemática, a escala não foi levada em conta para a construção da figura 20.

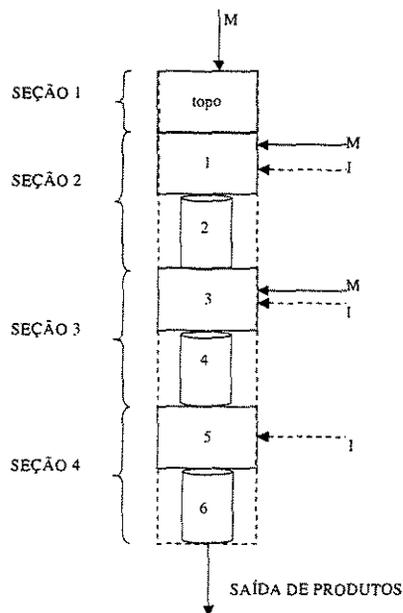


Figura 20: Divisão do reator A em seções de acordo com o modelo de agitação proposto

Seguindo o mesmo princípio adotado podemos obter o modelo de agitação para o reator B, este possui apenas uma alimentação de monômero puro, no topo do reator, cuja principal característica é a de ser a responsável pelo resfriamento do motor do agitador. A alimentação que aparece no ponto 2 é da massa reacional proveniente do reator A, no entanto resfriada por um trocador de calor localizado entre os dois reatores, e é constituída principalmente de monômero não reagido e polímero formado no reator A. Além disso, o reator apresenta outras duas alimentações, essas de iniciador, nos pontos 1 e 4. Cada alimentação de iniciador é manipulada por uma bomba de injeção de iniciador que age de acordo com a necessidade de iniciador requerida na reação, que é calculada de acordo com a temperatura do reator por um controlador. Uma representação esquemática de como foi realizada a divisão em seções para esse reator pode ser mais bem visualizada na figura 21. Os pontos numerados de 1 a 6 seguem o padrão mostrado na figura 18 e são apenas ilustrativos. Por se tratar de uma representação esquemática, a escala não foi levada em conta para a construção da figura 21.

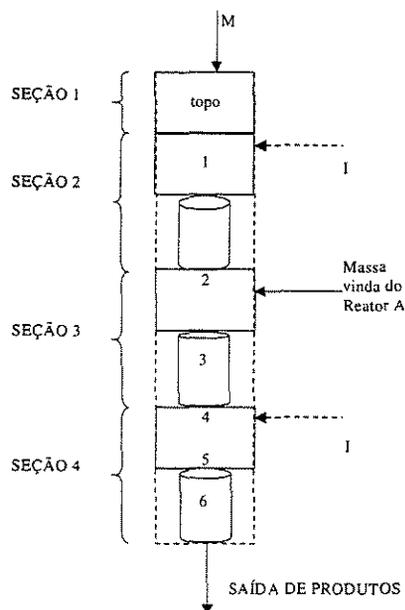


Figura 21: Divisão do reator B em seções de acordo com o modelo de agitação proposto

Uma vez definidas as seções de reação para cada reator, de forma a complementar o projeto do modelo de agitação dos reatores, ainda faz-se necessário a aproximação do segmento de mistura imperfeita por segmentos de mistura perfeita, *CSTR*, em série. Em uma primeira análise, optou-se por aproximar cada *PFR* por dois reatores tanques em série, com exceção do segmento final do reator B, onde se optou por quatro tanques em série. Segundo SINGSTAD (1992), ao final do reator autoclave para produção de *PEBD* prefere-se um fluxo com característica de empistonado.

Dessa forma o reator A foi separado em 10 segmentos de reação (ver figura 22), onde os segmentos 1, 2, 5 e 8 representam os segmentos de mistura perfeita do reator, *CSTR* principal das seções 1, 2, 3 e 4 respectivamente, enquanto os segmentos 3 e 4 representam a mistura imperfeita da segunda zona de reação; os segmentos 6 e 7 representam a mistura imperfeita da terceira zona de reação e os segmentos 9 e 10, os da quarta zona de reação. O topo foi modelado como sendo uma região de mistura perfeita, pois é o local onde se encontra o motor do agitador e onde conseqüentemente não ocorre tanta reação, pois não há alimentação de iniciador nesta parte do reator. O reator B foi separado em 12 segmentos de reação, onde os segmentos 11, 12, 15 e 18 representam os segmentos de mistura perfeita do reator *CSTR* principal das seções 5, 6, 7 e 8

respectivamente, enquanto os segmentos 13 e 14 representam a mistura imperfeita da sexta zona de reação (segunda zona de reação do reator B); os segmentos 16 e 17 representam a mistura imperfeita da sétima zona de reação (terceira zona do reator B) e os segmentos 19, 20, 21 e 22, os da oitava zona de reação (quarta zona do reator B). O topo também foi modelado como sendo uma região de mistura perfeita, pois é onde se encontra o motor do agitador.

Seguindo essa divisão, os parâmetros do modelo podem ser nomeados conforme o número dos segmentos. Para o caso do parâmetro  $\phi_i$ , ele pode ser aplicado apenas nos segmentos *CSTR* principais de cada seção, portanto para  $i = 1, 2, 5, 8, 11, 12, 15$  e 18. Para o caso de  $\beta_i$ , ele pode ser aplicado apenas nos segmentos *CSTR* principal da seção onde se é possível permitir uma corrente de saída de reciclo, portanto para  $i = 2, 5, 12, 15$  e 18. Na tabela 4 são colocados os sentidos das correntes de reciclo de cada segmento, por exemplo, é permitido uma corrente de saída de reciclo do segmento 2 e essa corrente é direcionada para o segmento *CSTR* principal da seção imediatamente acima, ou seja, segmento 1, e assim sucessivamente. Uma representação da divisão das seções de reação em segmentos de reação pode ser visualizada na figura 22.

Tabela 5: Sentido das correntes de reciclo permitidas

$\beta_i$ sai do segmento $i$ igual a:	vai para o segmento:
2	1
5	2
12	11
15	12
18	15

Em cada segmento do reator são aplicados os balanços de massa, de energia e as equações de caracterização do polímero formado. O conjunto de equações diferenciais e algébricas resultante resolvidas simultaneamente fornecem os perfis de temperatura e

concentração ao longo dos segmentos do reator além de características do polímero formado, como peso molecular mássico e numérico médios e frequência de ramificações.

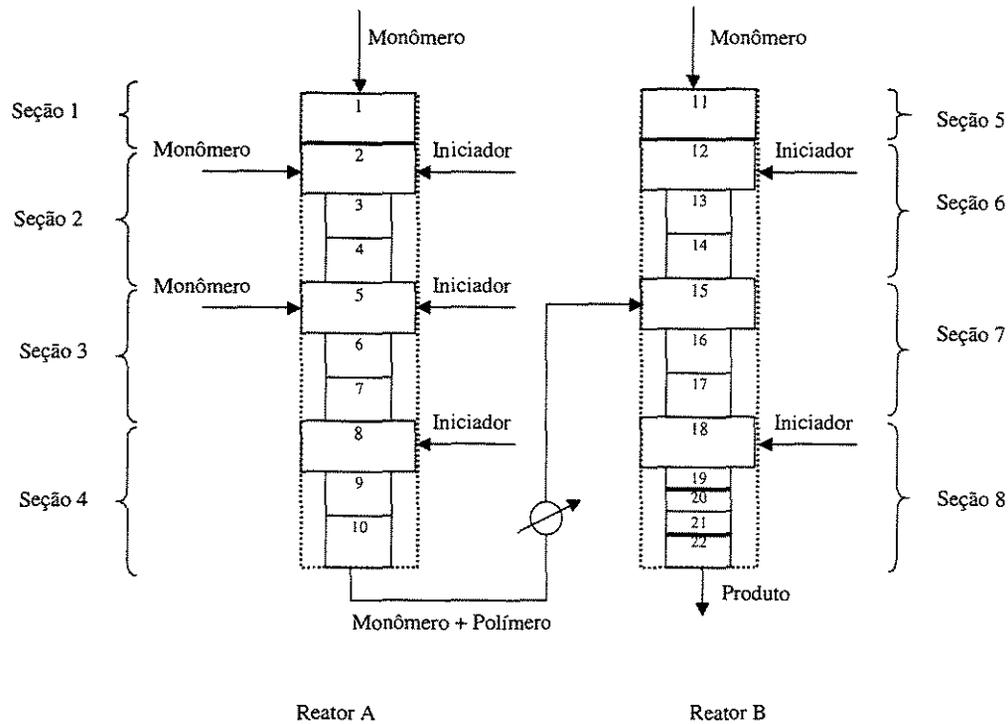


Figura 22: Bateria de reatores dividida em segmentos de reação de acordo com o modelo de agitação proposto

### 3.4 - Balanço de Massa e Energia para o Reator Autoclave

Baseando-se no modelo de agitação proposto e no mecanismo cinético proposto para a polimerização, pode-se derivar balanços de massa e de energia para cada segmento do reator, e assim podemos quantificar as espécies que compõem a massa reacional através da resolução simultânea de todas as equações diferenciais que representam o sistema. O mecanismo cinético bem como as respectivas taxas para cada reação envolvidas estão representadas na tabela 4.

Tomando-se por base um segmento qualquer dentro do reator, como o representado pela figura 23 pode-se derivar a equação genérica dos balanços de massa e energia, conforme esquematizado na equação (19). Atentando-se que, em se tratando do balanço de massa, os fluxos envolvidos são os fluxos mássicos, enquanto que para o de energia, os fluxos são os de calor. A tabela 6 relaciona as equações envolvidas no mecanismo cinético utilizado bem como as expressões da taxa para cada reação em particular.

Tabela 6: Mecanismo cinético e equações das taxas utilizados

Reação do Mecanismo	Equação da taxa de reação
Iniciação	$r_i = 2 \cdot f \cdot k_d \cdot [I]$
Propagação	$r_p = k_p \cdot [M] \cdot Y_0$
Terminação por combinação	$r_{tc} = k_{tc} \cdot Y_0^2$
Terminação por desproporcionamento	$r_{td} = k_{td} \cdot Y_0^2$
Transferência para polímero	$r_{fp} = k_{fp} \cdot Y_0 \cdot Q_0$
Transferência para monômero	$r_{fm} = k_{fm} \cdot [M] \cdot Y_0$
Backbiting	$r_{bb} = k_{bb} \cdot Y_0$
Reação com dupla ligação terminal.	$r_{db} = k_{db} \cdot Y_0 \cdot Q_0$

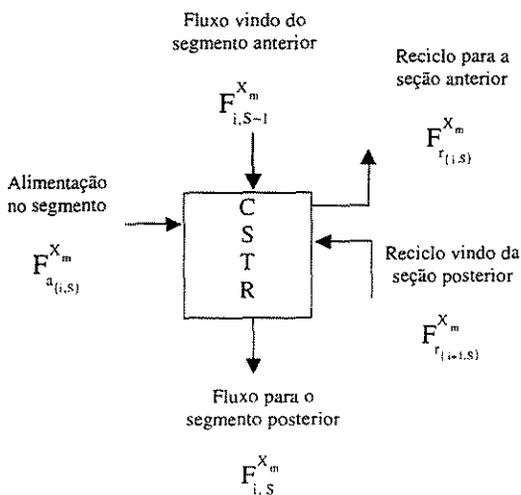


Figura 23: Segmento CSTR principal qualquer

Os elementos *CSTR* que aproximam o segmento *PFR* serão livres de entrada de correntes laterais, com isso a parcela do fluxo de alimentação do segmento será zerada, assim como todas as correntes de reciclo. Alguma situação pode permitir que uma corrente de reciclo seja iniciada em um segmento diferente do *CSTR* principal de cada seção. No modelo proposto, uma corrente especial de reciclo foi utilizada, partindo de segmento que não era o *CSTR* principal da seção. Foi permitido uma corrente de reciclo entre o último segmento do reator A para o segmento 15 do reator B, dessa forma possibilitando a passagem da massa reacional de um reator para outro sem que houvesse descontinuidade na solução das equações.

$$\begin{aligned}
 \text{Acúmulo} = & + \text{fluxo de saída vindo do segmento anterior} \\
 & + \text{fluxo de alimentação no segmento} \\
 & + \text{reciclo vindo da seção posterior} \\
 & - \text{fluxo de saída para o segmento posterior} \\
 & - \text{reciclo ao primeiro segmento da seção anterior} \\
 & + \text{geração/consumido pela reação no segmento}
 \end{aligned} \tag{19}$$

Matematicamente, o balanço de massa para uma espécie qualquer,  $X_m$ , em um segmento *CSTR* principal qualquer dentro do reator, pode ser escrito, em termos diferenciais, para caracterizar o modelo dinâmico, conforme a equação (20). Onde  $X_m$  representa quantidades de monômero(s), iniciador(s), agente(s) de transferência de cadeia, ramificações curtas ou longas, momento(s) do(s) polímero(s) morto(s).

$$\frac{dX_{m,S}}{dt} = F_{i,S-1}^{X_m} + F_{a(i,S)}^{X_m} + F_{r(i+1,S)}^{X_m} - F_{i,S}^{X_m} - F_{r(i,S)}^{X_m} + r_{i,S}^{X_m} \cdot V_{i,S} \quad (i, S \geq 1) \tag{20}$$

Onde:  $X_m$ : moles de  $X_m$ ;  $F^{X_m}$ : vazão molar de  $X_m$ ;  $F_r^{X_m}$ : vazão molar de  $X_m$  no reciclo;  $r^{X_m}$ : taxa de reação de  $X_m$ . O sub-índice  $i$  faz referência à seção e o sub-índice  $S$ , ao segmento.

Para o reciclo:

$$\beta_i = \frac{F_{r,(i,S)}^{X_m}}{F_{i,S}^{X_m}} \quad (21)$$

Onde a variável  $\beta_i$  é a fração da corrente que sai de um segmento para o primeiro segmento da seção anterior (fração de reciclo) e é definida como a razão entre a vazão mássica da corrente de reciclo que deixa o segmento sobre a vazão mássica total da corrente que deixa o segmento, para qualquer quantidade de massa, seja ela monômero, iniciador ou polímero.

Pode-se ainda definir as vazões em termos de quantidade volumétrica, conforme a equação (22).

$$Q_{r,(i,S)} = \frac{\beta_i \cdot F_{i,S}^{X_m}}{[X_m]_{i,S}} \quad (22)$$

O sub-índice  $i$  faz referência à seção, enquanto que o sub-índice  $S$  faz referência ao segmento.

De acordo com as características do modelo de agitação proposto, fica definido que algumas parcelas da equação (20) estarão automaticamente definidas. Por exemplo, não existe alimentação alguma no segmento *PFR* aproximado por elementos *CSTR* em série, desse modo, podemos escrever a equação (23).

$$F_{a,(i,1)} = F_{a,i} \quad e \quad F_{a,(i,S)} = 0 \quad \text{para } (S \neq 1) \quad (23)$$

Geralmente, no modelo, não se permite correntes de reciclo nos segmentos *CSTR* imperfeitos, assim, podemos escrever a equação (24).

$$F_{r(i,s)} = 0 \quad \text{para} \quad (S \neq 1) \quad (24)$$

De forma a simplificar as expressões dos balanços de massa para cada espécie, bem como os momentos da distribuição dos polímeros mortos (os quais serão vistos com mais detalhes na seção 3.6), pode-se destacar um termo comum para as equações, conforme a equação (25). Este termo será comum para o balanço de massa de todos os componentes. Assim o termo onde se concentra a diferença no projeto dos balanços de massa dos componentes é o de geração/consumo do componente. As equações (26) a (28) são referentes aos balanços de massa por componente e é derivado por segmento.

$$(\text{fluxo total})_{i,s}^{X_m} = \left\{ F_{i,s-1}^{X_m} + F_{a,(i,s)}^{X_m} + Q_{r,(i+1,s)} \cdot [X_m] - (F_{i,s}^{X_m} + Q_{r,(i,s)} \cdot [X_m]) \right\} / V_s \quad (25)$$

Balanço de massa para o monômero:

$$\frac{d[M]}{dt} = (\text{fluxo total})_{i,s}^{[M]} - k_p \cdot [M] \cdot Y_0 - k_{fm} \cdot [M] \cdot Y_0 \quad (26)$$

Balanço de massa para o iniciador:

$$\frac{d[I]}{dt} = (\text{fluxo total})_{i,s}^{[I]} - 2 \cdot f \cdot k_d \cdot [I] \quad (27)$$

Quantidade de polímero formado:

$$\frac{dP}{dt} = (\text{fluxo total})_{i,s}^P + k_p \cdot [M] \cdot Y_0 \cdot MW_{mon.} / V_s \quad (28)$$

De forma a determinar o perfil de temperatura nas diferentes seções de reação, um balanço de energia foi proposto para cada segmento do reator, assumindo reator adiabático. A equação (29) representa o balanço para a temperatura de cada segmento

$$\begin{aligned} (\rho_m \cdot C_{p_m} \cdot V_s) \frac{dT_s}{dt} = & F_a \cdot Cp_a \cdot (T_a - T_{ref}) + \rho_{ent} \cdot Q_{ent} \cdot Cp_{ent} \cdot (T_{ent} - T_{ref}) \\ & + \rho_{r_{ent}} \cdot Q_{r_{ent}} \cdot Cp_{r_{ent}} \cdot (T_{r_{ent}} - T_{ref}) - \rho_{r_{sai}} \cdot Q_{r_{sai}} \cdot Cp_{r_{sai}} \cdot (T_{r_{sai}} - T_{ref}) \\ & - \rho_{sai} \cdot Q_{sai} \cdot Cp_{sai} \cdot (T_{sai} - T_{ref}) - \Delta H_{reação} \cdot r_p \cdot V_s \end{aligned} \quad (29)$$

Os termos da equação 29 são referentes a um segmento qualquer do reator e os termos que a compõe são: Alimentação de monômero no segmento ( $F_a \cdot Cp_a \cdot (T_a - T_{ref})$ ), entrada de monômero vindo do segmento anterior ( $\rho_{ent} \cdot Q_{ent} \cdot Cp_{ent} \cdot (T_{ent} - T_{ref})$ ), entrada de monômero vindo pela corrente de reciclo ( $\rho_{r_{ent}} \cdot Q_{r_{ent}} \cdot Cp_{r_{ent}} \cdot (T_{r_{ent}} - T_{ref})$ ), saída de monômero para o segmento posterior ( $-\rho_{sai} \cdot Q_{sai} \cdot Cp_{sai} \cdot (T_{sai} - T_{ref})$ ), saída de monômero pela corrente de reciclo ( $-\rho_{r_{sai}} \cdot Q_{r_{sai}} \cdot Cp_{r_{sai}} \cdot (T_{r_{sai}} - T_{ref})$ ) e calor gerado pela reação que ocorre no segmento ( $-\Delta H_{reação} \cdot r_p \cdot V_s$ ). O índice  $m$  indica que a propriedade foi calculada para a mistura, somando-se as contribuições individuais dos componentes que a formam.

### 3.5 - Controle de Temperatura

A polimerização de etileno em autoclaves é praticamente executada em condições adiabáticas. O resfriamento da mistura reacional é praticamente efetuado pela massa de alimentação de monômero frio ao longo das várias entradas laterais que o reator possui. No entanto, como comentado na seção 2.5, o reator opera sobre um ponto de estado estacionário, onde os balanços de massa e energia são satisfeitos, instável. Portanto, de forma a simular dinamicamente um reator desse tipo é necessário manter a temperatura de certas zonas de reação em um valor pré-selecionado (*set-point*).

A primeira estratégia de controle empregada, na modelagem preliminar, foi com a implementação de um controle proporcional. Em seguida, de forma a se obter uma melhor performance no controle de temperatura, com a extensão do modelo para um reator com várias seções e segmentos, optou-se por uma estratégia de controle mais eficiente, com a implementação de um controlador proporcional-integral-derivativo (*PID*).

A temperatura foi controlada pela manipulação da vazão de alimentação do iniciador através de um controlador *PID*. A equação matemática clássica que representa esse tipo de controle pode ser expressa pela equação 30:

$$\Delta F_I = K_p \cdot (T_{sp} - T) + \frac{K_p}{\tau_i} \int_0^t (T_{sp} - T) \cdot dt + K_p \cdot \tau_d \cdot \frac{d(T_{sp} - T)}{dt} \quad (30)$$

Onde  $F_I$  é a vazão volumétrica de iniciador,  $T_{sp}$  é o valor de *set-point* da temperatura da zona de reação,  $T$  é a temperatura medida em um determinado segmento de uma zona de reação, os parâmetros  $K_p$ ,  $\tau_i$ ,  $\tau_d$  correspondem às constantes de ganho proporcional, integral e derivativo respectivamente e a diferença  $(T_{sp} - T)$  representa o valor do erro avaliado a cada instante de integração. A equação do controlador foi implementada no modelo matemático em sua forma discreta mais conhecida como forma da velocidade segundo LUYBEN (1990). A discretização da equação (30) na forma da velocidade é dada segundo a equação (31).

$$\Delta F_I = K_c \cdot \left[ (E_n - E_{n-1}) + \frac{\Delta t}{\tau_i} \cdot E_n + \frac{\tau_d}{\Delta t} \cdot (E_n - 2 \cdot E_{n-1} + E_{n-2}) \right] \quad (31)$$

Onde  $\Delta F_I$  é a diferença entre as vazões mássicas ou molares de iniciador entre os tempos  $t$  e  $\Delta t$ . As variáveis  $E_n$ ,  $E_{n-1}$  e  $E_{n-2}$  representam os valores dos erros calculados para a temperatura  $(T_{sp}-T)$  nos tempos  $t$ ,  $t-\Delta t$  e  $t-2\Delta t$ , respectivamente. O tempo de amostragem, isto é, o tempo decorrido entre duas medidas consecutivas da variável controlada é  $\Delta t$ .

### 3.5.1 – Atuação do Controlador

O controlador pode atuar em um segmento qualquer, desde que previamente definido para a simulação. Para a implementação da equação de um controlador, além do(s) parâmetro(s) do controlador, alguns elementos são de extrema importância: o valor do *set-point* desejado, para este caso a temperatura de *set-point* ( $T_{sp}$ ); o valor da variável controlada, neste caso a temperatura do segmento ( $T$ ), a cada tempo de acordo com o tempo de amostragem, para nosso caso foi considerado a cada passo de integração. Outras escolhas importantes para a implementação do controlador são: o segmento onde o valor da temperatura é medida, que pode ser qualquer segmento ao longo de todo reator, e o segmento onde irá atuar o controlador, ou seja, onde será manipulada a vazão de alimentação de iniciador de forma a controlar a temperatura, que neste caso, segundo o modelo de agitação proposto, apenas poderá ser nos segmentos que representam a mistura perfeita de cada seção, segmento *CSTR*.

Desse modo, é possível que se controle a temperatura de um segmento do topo do reator tomando como base um valor de temperatura medido no fundo do reator, e vice-versa, isto é, existe a possibilidade de controlar a temperatura do segmento 5 pela manipulação da vazão de iniciador do segmento 2.

### 3.6 - Caracterização do Polímero - Método dos Momentos

A caracterização físico-química dos polímeros tem sido o objeto de estudo de vários cientistas e indústrias. Devido ao grande número de reações presentes nos mecanismos de polimerização, o desenvolvimento de algoritmos de caracterização é uma tarefa razoavelmente complexa. A modelagem e aplicação do método dos momentos dependem do mecanismo de reação do polímero, e como a produção de polímeros pode ser realizada por vários mecanismos, a modelagem do método dos momentos é geralmente aplicada caso a caso para cada polímero que se pretende estudar (FERNANDES, 2002).

Um dos métodos utilizados para calcular as médias dos comprimentos de cadeia é o método dos momentos. Nesta técnica, os principais momentos da distribuição de comprimentos de cadeia são calculados (RAY, 1972).

O método dos momentos é uma técnica estatística que permite o cálculo dos pesos moleculares dos polímeros. Este método é indicado para polímeros ramificados, pois o método da distribuição instantânea de pesos moleculares não funciona corretamente para polímeros ramificados (RAY, 1972).

O momento é definido segundo a equação 32:

$$M_i = \sum r^i \cdot N_r \quad (32)$$

Onde,  $i$  representa a ordem do momento,  $M_i$  momento de ordem  $i$ ,  $N_r$  variável composta da repetição de  $r$  unidades,  $r$  número de repetições da unidade.

Para reações de polimerização, os momentos devem ser calculados para as cadeias de polímeros e de radicais livres, sendo que as unidades de repetição  $r$  são os monômeros adicionados na cadeia do polímero ou do radical livre (RAY, 1972).

Nas modelagens mais clássicas, como na polimerização por radicais livres, os radicais crescem até um certo tamanho e são terminados por algum tipo de mecanismo, formando cadeias mortas de polímero. Estas cadeias são por sua vez inertes a qualquer outro tipo de reação. A taxa de produção destas cadeias é função, somente, da concentração de cadeias poliméricas de tamanhos menores (FERNANDES e LONA, 2002). Para estes sistemas, é possível calcular a distribuição de comprimentos de cadeia usando o método instantâneo de distribuição de pesos moleculares.

Atualmente, com o maior conhecimento do processo de polimerização e com a possibilidade de determinação das constantes cinéticas usando métodos de análise mais avançados, muitos sistemas matemáticos começaram a ser incrementados, envolvendo casos em que os radicais livres podem atacar o polímero para produzir centros radicais em pontos ao longo do ramo principal do polímero (FERNANDES, 2002). Este fator pode produzir

ramificações longas, e até *crosslink* entre cadeias. Neste caso, a produção de um certo comprimento de cadeia depende da concentração de cadeias de todos os comprimentos, inclusive das cadeias maiores do que a cadeia de interesse.

### 3.6.1 - Denominações Comuns

Polímero Vivo se refere ao radical livre que está propagando.

Polímero Morto se refere ao polímero terminado que não se propaga mais.

#### Momento do Polímero Morto

$$Q_i = \sum r^i \cdot [P_r] \quad (33)$$

$$\frac{dQ_i}{dt} = \sum r^i \cdot \frac{d[P_r]}{dt} \quad (34)$$

Onde,  $Q_i$  momento de ordem  $i$  do polímero morto,  $P_r$  polímero morto com comprimento de cadeia  $r$ .

#### Momento do Polímero Vivo

$$Y_i = \sum r^i \cdot [R_r] \quad (35)$$

$$\frac{dY_i}{dr} = \sum r^i \cdot \frac{d[R_r]}{dt} \quad (36)$$

Onde,  $Y_i$  momento de ordem  $i$  do polímero vivo,  $R_r$  radical livre com comprimento de cadeia  $r$ .

### 3.6.2 - Significado Físico dos Momentos

Somente os momentos zero e primeiro apresentam um significado físico, os demais momentos são apenas estatísticos.

➤  $Y_0$ : 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.

As equações dos momentos fornecem os pesos moleculares instantâneos e acumulados do polímero. Não é possível, no entanto, obter a distribuição completa dos pesos moleculares (curva da distribuição de pesos moleculares), apenas os valores médios ( $\overline{M_w}$ ,  $\overline{M_n}$ ,  $\overline{M_z}$ , polidispersidade), que segundo RAY (1972), normalmente são suficientes para descrever a distribuição.

FERNANDES (2002), em seu trabalho de doutorado estudou a fundo as reações envolvidas em vários mecanismos de polimerização, resultando num total de mais de 30 reações químicas diferentes que podem ocorrer nos processos de polimerização via radicais livres e por coordenação. A idéia principal do trabalho foi a de desenvolver uma técnica que possibilitasse a formulação das equações para os momentos mortos e vivos dos polímeros, baseando-se apenas no mecanismo cinético escolhido. O trabalho por ele realizado consistiu em identificar as reações, analisar e equacionar as influências de cada reação nas concentrações e nos momentos do polímero, e de produzir um algoritmo capaz de gerir e resolver o sistema de equações formado. Tal técnica foi denominada de contribuição de grupos cinéticos, que será sumarizada na seção 3.6.3.

### 3.6.3 - Contribuição de Grupos Cinéticos

De acordo com FERNANDES (2002) a técnica para aplicação de contribuição de grupos cinéticos é simples, porém a sua tradução e generalização para algoritmo computacional exigem grandes cuidados, uma vez que se deve passar a trabalhar com várias matrizes de dados.

A técnica consiste em dividir o equacionamento dos balanços de massa e energia e os momentos dos polímeros em pequenos pedaços, de forma que cada reação de polimerização tenha seu efeito analisado e calculado individualmente e posteriormente somado ao efeito global nos momentos do polímero.

Para uma reação de transferência de cadeia para o monômero, por exemplo, teremos contribuições individuais da transferência no consumo de reagentes e nos momentos do polímero vivo e morto:

➤ Efeito no consumo de reagentes:

$$\frac{dM_k}{dt} = -kfm_{ik} \cdot M_k \cdot Y_0 \quad (37)$$

➤ Efeito nos momentos do polímero vivo:

$$\frac{dY_i}{dt} = kfm_{ik} \cdot M_k \cdot (Y_0 - Y_i) \quad (38)$$

➤ Efeito nos momentos do polímero morto:

$$\frac{dQ_i}{dt} = kfm_{ik} \cdot M_k \cdot Y_i \quad (39)$$

O efeito global nos balanços e nos momentos é obtido fazendo a somatória dos efeitos individuais de cada reação presente no mecanismo de polimerização.

$$\frac{dX}{dt} = \sum \text{das contribuições de cada reação de polimerização} \quad (40)$$

Onde X pode ser: a concentração de reagentes; produção total de polímero; momento do polímero vivo ou morto; etc.

Uma vez que foram generalizadas, estas equações serão válidas para qualquer polímero sendo produzido.

Exemplificando para um caso em que um polímero seja produzido via um mecanismo cinético que envolva iniciação de radicais, propagação e terminação por desproporcionamento em reator batelada. Teremos que a equação para o momento zero do polímero vivo será dada pela somatória das contribuições da iniciação de radicais, propagação e terminação no momento-zero. Baseando-se na idéia de contribuições de grupos cinéticos de FERNANDES e LONA, 2002, teremos:

➤ Efeito da etapa de iniciação

$$\frac{dY_0}{dt} = 2.k_i.I \quad (41)$$

➤ Efeito da etapa de propagação

$$\frac{dY_0}{dt} = 0 \quad (42)$$

➤ Efeito da etapa de terminação por desproporcionamento

$$\frac{dY_0}{dt} = -k_t \cdot Y_0^2 \quad (43)$$

Portanto a equação geral para o momento zero será dada por:

$$\frac{dY_0}{dt} = 2 \cdot k_i \cdot I - k_t \cdot Y_0^2 \quad (44)$$

O mesmo procedimento pode ser efetuado para todos os outros momentos do polímero e para a concentração de reagentes e outras espécies presentes na polimerização. Para reatores batelada, semicontínuo e contínuo. Mais detalhes do método podem ser vistos em FERNANDES (2002).

#### **3.6.4 - Algoritmo de Resolução do Método dos Momentos – Contribuição de Grupos Cinéticos**

Analisando as equações obtidas para as influências individuais de cada reação pode-se observar que os momentos dos polímeros (vivo e morto), para o caso de um reator contínuo *CSTR*, podem ser traduzidos por uma fórmula geral de acordo com a equação 45:

$$\frac{dM}{dt} = (\text{fluxo total})^M + k \cdot X \cdot Y \cdot Y \cdot Q \quad (45)$$

Onde:  $k$  é constante cinética,  $M$  o momento ou concentração,  $Q$  o momento do polímero morto,  $X$  a concentração de monômero, solvente, agente de transferência de cadeia, impureza ou iniciador,  $Y$  o momento do polímero vivo e *fluxo total* representa todas as correntes que possam estar entrando e/ou saindo do sistema.

Porém, esta forma geral deve ser estendida para uma reação individual:  $X$ ,  $Y$  e  $Q$  podem ser usados ou não;  $k$  sempre é usado (para todas as reações), porém deve ser estendida para a lei de Arrhenius e o efeito dos monômeros terminais deve ser levado em consideração. Desse modo, para cada reação foram criados vários vetores que controlam se cada termo deve ou não ser usado para aquela reação. Os momentos dos polímeros vivos e mortos foram estendidos para levar em consideração o efeito do monômero terminal, multiplicando-o pela fração de cada monômero terminal.

Desta forma, a fórmula geral resolvida pelo algoritmo tem a forma da equação 46:

$$\frac{dM}{dt} = (\text{fluxo total})^M + \left[ k_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \right] \cdot [V_e^X \cdot X] \cdot [V_e^{Y1} \cdot Y \cdot F_{mi}] \cdot [V_e^{Y2} \cdot Y \cdot F_{mi}] \cdot [V_e^Q \cdot Q \cdot F_{mi}] \quad (46)$$

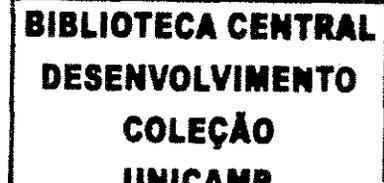
Onde:  $k_0$ : fator pré-exponencial da constante cinética,  $E_a$  é energia de ativação,  $F_{mi}$  a fração de monômero terminal,  $R$  a constante dos gases,  $T$  a temperatura,  $V_e$  o vetor de existência do termo e *fluxo total* representa todas as correntes que possam estar entrando e/ou saindo do sistema.

Dessa forma, foi possível obter os momentos das distribuições de polímero morto e vivo empregando a técnica de contribuições de grupo de FERNADES (2002), baseando-se no mecanismo cinético, o qual foi mostrado na tabela 4. A solução em função do tempo é obtida integrando-se o conjunto de equações resultantes (concentrações e momentos dos polímeros).

Momento zero da distribuição de polímero morto:

$$\frac{dQ_0}{dt} = (\text{fluxo total})_{i,s}^{Q_0} + 0,5 \cdot k_{ic} \cdot Y_0^2 + k_{id} \cdot Y_0^2 + k_{fp} \cdot (-Y_0 \cdot Q_2 + Y_1 \cdot Q_1) + k_{fm} \cdot [M] \cdot Y_0 - k_{db} \cdot Q_1 \cdot Y_0 \quad (47)$$

Primeiro momento da distribuição de polímero morto:



$$\begin{aligned} \frac{dQ_1}{dt} = & (\text{fluxototal})_{i,S}^{Q_1} + k_{tc} \cdot Y_0 \cdot Y_1 + k_{td} \cdot Y_0 \cdot Y_1 + k_{fp} \cdot (-Y_0 \cdot Q_2 + Y_1 \cdot Q_1) \\ & + k_{fm} \cdot [M] \cdot Y_1 - k_{db} \cdot Q_2 \cdot Y_0 \end{aligned} \quad (48)$$

Segundo momento da distribuição de polímero morto:

$$\begin{aligned} \frac{dQ_2}{dt} = & (\text{fluxototal})_{i,S}^{Q_2} + k_{tc} \cdot (Y_0 \cdot Y_2 + Y_1^2) + k_{td} \cdot Y_0 \cdot Y_2 + k_{fp} \cdot (-Y_0 \cdot Q_3 + Y_2 \cdot Q_1) \\ & + k_{fm} \cdot [M] \cdot Y_2 - k_{db} \cdot Q_3 \cdot Y_0 \end{aligned} \quad (49)$$

Os momentos dos radicais livres são equacionados pelas seguintes expressões:

Momento zero da distribuição de polímero vivo:

$$\frac{dY_0}{dt} = 2 \cdot f \cdot k_d \cdot [I] - k_{tc} \cdot Y_0^2 - k_{td} \cdot Y_0^2 \quad (50)$$

Primeiro momento da distribuição de polímero vivo:

$$\begin{aligned} \frac{dY_1}{dt} = & 2 \cdot f \cdot k_d \cdot [I] + k_p \cdot [M] \cdot Y_0 - k_{tc} \cdot Y_0 \cdot Y_1 - k_{td} \cdot Y_0 \cdot Y_1 \\ & + k_{fp} \cdot (Y_0 \cdot Q_2 - Y_1 \cdot Q_1) + k_{fm} \cdot [M] \cdot (Y_0 - Y_1) + k_{db} \cdot (Y_0 \cdot Q_2 - Y_1 \cdot Q_1) \end{aligned} \quad (51)$$

Segundo momento da distribuição de polímero vivo:

$$\begin{aligned} \frac{dY_2}{dt} = & 2 \cdot f \cdot k_d \cdot [I] + k_p \cdot [M] \cdot (2 \cdot Y_1 \cdot Y_0) - k_{tc} \cdot Y_0 \cdot Y_2 - k_{td} \cdot Y_0 \cdot Y_2 \\ & + k_{fp} \cdot (Y_0 \cdot Q_3 - Y_2 \cdot Q_1) + k_{fm} \cdot [M] \cdot (Y_0 - Y_2) + k_{db} \cdot (Y_0 \cdot Q_3 - Y_2 \cdot Q_1) \end{aligned} \quad (52)$$

### 3.6.5 - Técnica de Fechamento dos Momentos

Um dos métodos para calcular as médias dos comprimentos de cadeia é o método dos momentos. Nesta técnica, os principais momentos da distribuição de comprimentos de cadeia são calculados (RAY, 1972).

Se os momentos da distribuição forem definidos como:

$$\mu_n = \sum_{r=0}^{\infty} r^n [P(r)] + \sum_{r=0}^{\infty} r^n [R(r)] \quad (53)$$

As médias serão dadas por:

Média numérica:

$$\Gamma_n = \frac{\mu_1}{\mu_0} \quad (54)$$

Média ponderada

$$\Gamma_w = \frac{\mu_2}{\mu_1} \quad (55)$$

Em certos casos, os momentos da distribuição são todos dependentes dos momentos menores, i.e.

$$\mu_n = f(\mu_n, \mu_{n-1}, \mu_{n-2}, \dots, \mu_0) \quad (56)$$

Em geral, este não é necessariamente o caso que ocorre, podendo ocorrer casos em que os momentos são funções de momentos superiores:

$$\mu_n = f(\mu_\infty, \dots, \mu_{n+2}, \mu_{n+1}, \mu_n, \mu_{n-1}, \mu_{n-2}, \dots, \mu_0) \quad (57)$$

Isto significa que para calcular o momento  $n$  seria necessário conhecer o momento  $n+1$ , que por sua vez requer o conhecimento do momento  $n+2$ , e assim por diante. Sendo assim, não seria possível calcular o momento  $n$ , pois este depende de um outro momento desconhecido. Para tanto se pode utilizar a teoria de fechamento para estimar o valor de um momento superior desconhecido baseado nos momentos inferiores conhecidos.

A solução para o problema do fechamento é achar uma solução empírica que avalie os momentos maiores em função dos momentos menores. Um destes métodos foi criado por HULBURT e KATZ (1964), e é baseado no ajuste da distribuição pelo primeiro termo da série de Laguerre. A fórmula do fechamento é dada na forma:

Terceiro momento da distribuição do polímero morto ( $Q_3$ )

$$Q_3 \equiv \frac{Q_2}{Q_0 \cdot Q_1} (2 \cdot Q_0 \cdot Q_2 - Q_1^2) \quad (58)$$

A técnica de fechamento de HULBURT e KATZ (1964) é adequada para distribuições estreitas, de preferência para casos onde haja poucas ramificações. Outras técnicas de fechamento como a log-normal e a média geométrica são mostradas e testadas por ZABISKY et al. (1992) em seu trabalho de revisão sobre polimerização de oleifinas em reator tubular.

### 3.6.6 - A Teoria do Estado Quase Estacionário (*QSSH – Quasi Steady State Hypothesis*)

Aplicando a hipótese do estado estacionário assume-se que não haverá acúmulo de radicais livres no sistema. A consideração desta hipótese também equivale a dizer que o tempo de vida de um radical livre no meio reacional é muito pequeno comparado ao tempo de vida das outras espécies.

De acordo com ZABISKY et al. (1992), e outros autores por ele citados, assumindo a hipótese do estado estacionário, *QSSH*, do inglês (*Quasi Steady State Hypothesis*), as equações para os momentos dos radicais, ou dos polímeros vivo, se tornam mais simples de serem resolvidas em conjunto com o restante das equações que descrevem todo o sistema, tornando-o menos rígido, e facilitando o trabalho de implementação da sub-rotina de integração numérica. Além disso, a aplicação dessa hipótese não causa tanta variação nos resultados para o caso da polimerização de etileno quando ambas hipóteses são comparadas (PLADIS e KIPARISSIDES, 1999). Assim, as equações para os momentos dos radicais podem ser expressas pelas equações:

Momento zero da distribuição de polímero vivo:

$$Y_0 = \left( \frac{2 \cdot f \cdot k_d \cdot [I]}{k_{tc} + k_{td}} \right)^{0,5} \quad (59)$$

Primeiro momento da distribuição de polímero vivo:

$$Y_1 = \frac{2 \cdot f \cdot k_d \cdot [I] + k_p \cdot [M] \cdot Y_0 + k_{db} \cdot Q_2}{k_{fm} \cdot [M] + k_{td} \cdot Y_0 + k_{tc} \cdot Y_0 + k_{fp} \cdot Q_1 + k_{db} \cdot Q_1} \quad (60)$$

Segundo momento da distribuição de polímero vivo:

$$Y_2 = \frac{2 \cdot f \cdot k_d \cdot [I] + k_p [M] \cdot (2 \cdot Y_1 + Y_0) + k_{fp} \cdot Q_3 \cdot Y_0 + k_{db} \cdot Q_3 \cdot Y_0}{k_{fm} \cdot [M] + k_{td} \cdot Y_0 + k_{tc} \cdot Y_0 + k_{fp} \cdot Q_1 + k_{db} \cdot Q_1} \quad (61)$$

### 3.6.7 - Expressões finais para cálculos de propriedades do polímero

Os pesos moleculares médios são calculados de acordo com os termos dos momentos das cadeias de polímero morto e vivo segundo as equações:

Peso molecular numérico médio:

$$\overline{Mn} = \left( \frac{Q_1 + Y_1}{Q_0 + Y_0} \right) \cdot MW_{mon.} \quad (62)$$

Peso molecular mássico médio:

$$\overline{Mw} = \left( \frac{Q_2 + Y_2}{Q_1 + Y_1} \right) \cdot MW_{mon.} \quad (63)$$

## 3.7 - Resolução do Modelo

O modelo é representado por equações diferenciais ordinárias que formam um sistema que deve ser resolvido como sendo um problema de valor inicial e por equações algébricas que fornecem principalmente os valores das constantes, como a da taxa de reação, a densidade e o calor específico do monômero e da massa reacional.

A implementação do modelo do reator foi realizada em quatro etapas distintas: (i) declaração das variáveis - atribuição dos valores das constantes e das condições iniciais; (ii) fluidodinâmica do sistema - foi criada uma sub-rotina com a função de avaliar cada variável integrável do sistema em cada segmento do reator, de acordo com o fluxo da massa reacional no sistema; (iii) caracterização do polímero - baseando-se no método dos momentos e na contribuição de grupos cinéticos de FERNANDES (2002), esta importante etapa da implementação é a responsável pela caracterização das propriedades médias do polímero formado; (iv) utilização de uma rotina de integração numérica.

A solução desse modelo foi obtida através da integração numérica das equações de balanço de massa, energia, e dos momentos, além da utilização dos valores das equações algébricas. Para tanto, uma implementação do modelo foi realizada em linguagem Fortran utilizando o método de Runge-Kutta-Verner de 5ª e 6ª ordem com a utilização da sub-rotina IVPRK da IMSL (HULL et al., 1976) - pacote acoplado ao software *Compaq Visual Fortran 6.1.0* disponível no laboratório de análise, simulação e síntese de processos (LASSPQ).

A cada passo de integração os valores de concentração das espécies foram calculadas, bem como a temperatura e as propriedades finais do polímero formado em cada segmento do reator.



RESULTADOS E DISCUSSÕES DO MODELO PRELIMINAR

4.1 - Introdução

Para uma primeira análise do modelo proposto, as equações dos balanços de massa e energia foram desenvolvidas para cada segmento de um reator hipotético e o modelo foi implementado em linguagem Fortran gerando um programa para simulação. Os reatores adotados nesta parte do trabalho foram dois tipos, ambos com duas seções de reação, com uma entrada de monômero e uma de iniciador em cada seção. No entanto, a diferença entre eles se caracterizou pela variação em um dos parâmetros do modelo de agitação proposto, a aproximação do segmento de mistura imperfeita por reatores de mistura perfeita em série,  $N$ . Em um dos reatores optou-se pela aproximação com dois reatores tanque agitado em série,  $N = 2$ , enquanto que para o outro reator optou-se pela aproximação com três reatores,  $N = 3$  de acordo com um trabalho anterior publicado por PLADIS e KIPARISSIDES (1999). A figura 24 ilustra melhor a característica geométrica e do modelo de agitação dos reatores utilizados na análise preliminar.

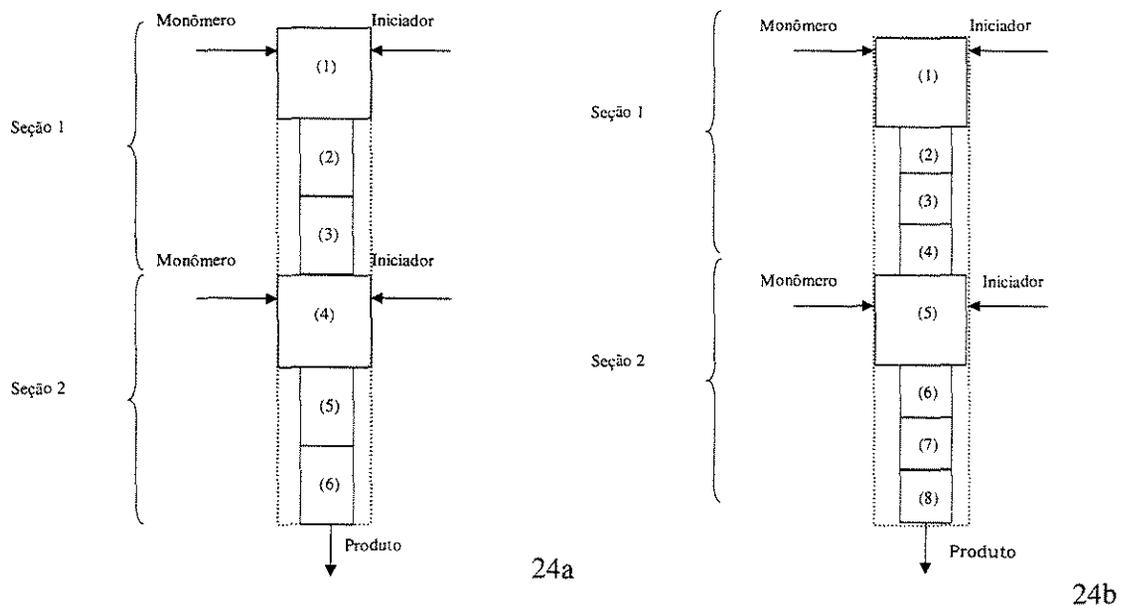


Figura 24: Modelo de agitação proposto para modelagem preliminar

A figura 24 é composta pelos dois esquemas de reatores mencionados anteriormente. O reator representado pela figura 24a ilustra o caso para a aproximação  $N = 2$ , o reator tem duas seções de reação, 1 e 2, com 6 segmentos de reação no total, sendo que os segmentos 1, 2 e 3 pertencem a seção 1 enquanto os segmentos 4, 5 e 6, à seção 2. O reator representado pela figura 24b ilustra o caso para a aproximação  $N = 3$ , o reator tem duas seções de reação, 1 e 2, com 8 segmentos de reação no total, sendo que os segmentos 1, 2, 3 e 4 pertencem a seção 1 enquanto os segmentos 5, 6, 7 e 8, à seção 2. Controladores foram implementados para controlar a temperatura a partir da manipulação da vazão de alimentação de iniciador em casa uma das seções.

O fato de se optar logo inicialmente por um reator com duas seções deve-se ao fato de, desse modo, permitir uma primeira análise de outro parâmetro do modelo, a fração de reciclo  $\beta_i$ , que apenas pode existir quando um reator com mais de uma seção é modelado.

As condições de operação e geometria do reator para a análise preliminar foram arbitradas aleatoriamente e foram as seguintes:

- Temperatura de alimentação do monômero: 353 K;
- Concentração de alimentação de monômero: 19,1 mol/L;
- Concentração de alimentação de iniciador: 0.0003 mol/L;
- Iniciador: di-tert-butil-peróxido ;
- *Set-points* de temperatura dos segmentos controlados: 490K e 500K;
- Alimentação de monômero: 3/7 do total na seção 1;
- Volume do reator: 1000L. Seção 1: 42,8% do volume do reator.

#### 4.2 - Implementação do Controlador

Em uma análise preliminar, os controladores utilizados para a manipulação da vazão de alimentação do iniciador foram do tipo proporcional,  $P$ , o qual será alterado por um controlador do tipo  $PID$ , como será visto a seguir. A atuação dos controladores, de

forma geral, foi detalhada na seção 3.5.1. Para o caso do reator representado pela figura 24a, as seções 1 e 2 tiveram a temperatura controlada através da atuação de um controlador do tipo  $P$  nos segmentos 1 e 4, respectivamente. Esses mesmos segmentos foram utilizados para se obter os valores da temperatura medida. Para o caso do reator representado pela figura 24, as seções 1 e 2 também tiveram suas temperaturas controladas pela atuação de um controlador do tipo  $P$  nos segmentos 1 e 5, respectivamente. Neste caso também se optou por fazer a avaliação das temperaturas medidas nesses segmentos.

O efeito da ação do controlador na temperatura do segmento controlado pôde ser analisado através dos resultados da simulação para os casos propostos. A figura 25 representa um caso de simulação, e é ilustrativo para mostrar a ação do primeiro tipo de controlador implementado, controlador  $P$ . Nesta situação, a simulação do reator da figura 24a é mostrada. Os valores dos parâmetros de mistura foram:  $\beta_1 = 0$  e  $\varphi_1 = 70\%$  e  $N = 2$ .

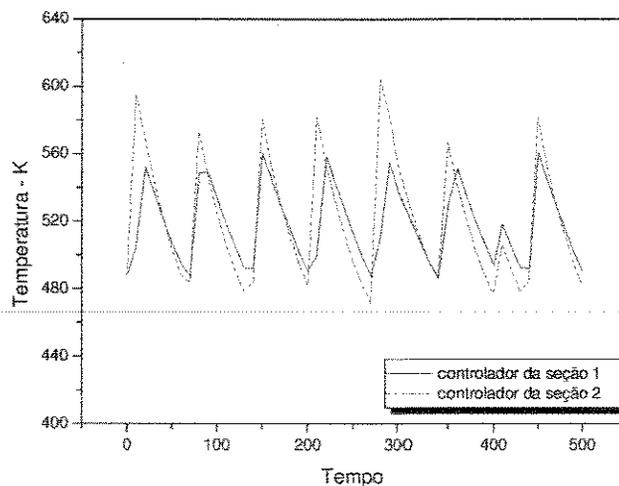


Figura 25: Ação do controlador proporcional

Variações de mais de  $100^{\circ}\text{C}$  podem ser vistas no gráfico representado pela figura 25, indicando que a implementação do controlador  $P$  não foi suficiente para manter os segmentos nos *set-points* desejados.

O comportamento da variável manipulada, no caso, a vazão de iniciador, para o caso da implementação do controlador  $P$  está representada no gráfico da figura 26.

Observa-se uma grande oscilação na quantidade de iniciador alimentado no sistema o que é reflexo da implementação do controlador *P*, o controlador age praticamente em ciclos, alternando entre pontos de injeção de iniciador e pontos de não injeção, essa característica oscilante é comprovada pelo gráfico da figura 25, onde também se observa uma grande oscilação na temperatura do segmento controlado. Com a implementação de um controlador *PID*, como será visto, obteve-se um melhor desempenho de controle.

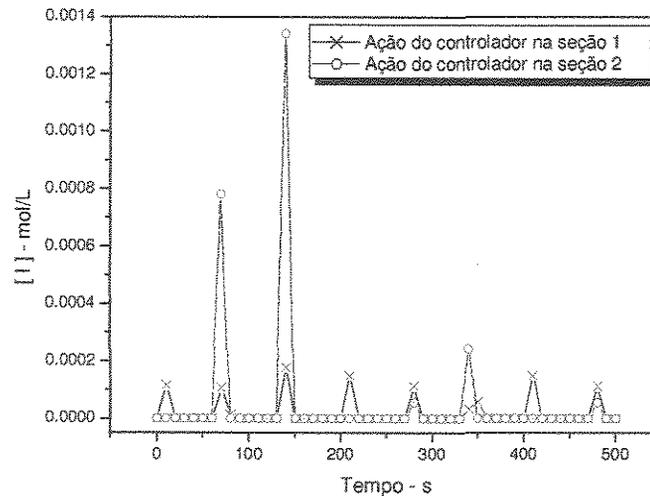


Figura 26: Efeito da ação do controlador *P* na variável manipulada - [ I ]

De forma a melhorar o desempenho da ação do controlador antes de se estender o modelo para um reator com um maior número de seções e segmentos, um novo tipo de controlador foi implementado no modelo, um proporcional-integral-derivativo, *PID*. Embora o desafio de sintonia tornar-se um pouco mais complexo quando comparado ao controlador *P*, o controlador *PID* se mostrou muito mais eficiente no controle da temperatura dos segmentos onde sua atuação foi implementada. Utilizou-se dos mesmos segmentos para implementação do novo tipo de controle. Na figura 27 é possível a visualização da ação dessa nova implementação de controle. Com a implementação do controlador *PID*, como se pode observar no gráfico da figura 27, as temperaturas foram

controladas de uma maneira bem mais eficiente, com uma pequena variação de até 3°C para o caso do controlador da seção 1 e até 10° C para o controlador da seção 2.

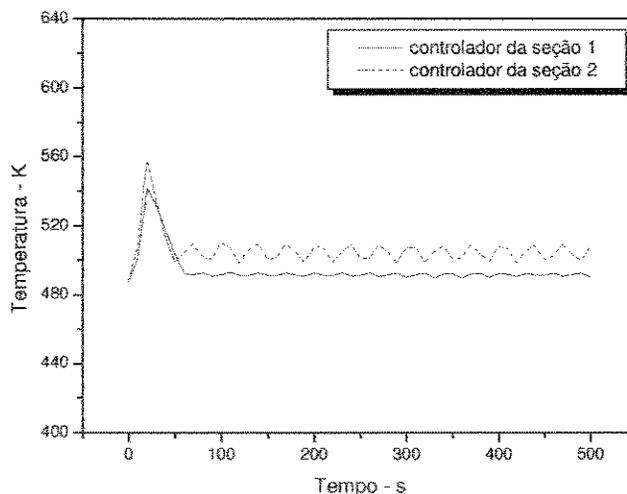


Figura 27: Ação do controlador proporcional-integral-derivativo

O comportamento da variável manipulada, para o caso da implementação do controlador *PID* está representada no gráfico da figura 28. Observa-se agora uma pequena oscilação na quantidade de iniciador alimentado no sistema, devido ao fato de a temperatura estar sendo mais bem controlada. O controlador continua agindo em ciclos, alternando entre pontos de injeção de iniciador e pontos de não injeção, no entanto com uma intensidade muito menor quando se comparado com a ação do controlador *P*. A grande quantidade de iniciador alimentada logo nos primeiros instantes de interação se deve ao fato de que no início da reação de polimerização necessita-se uma quantidade maior de iniciador de forma a dar início a polimerização. Observa-se uma maior quantidade de iniciador injetada na seção 2 no início da reação, e pode ser explicado pelo fato de que há uma maior alimentação de monômero nesta seção, necessitando-se desta maneira de uma maior quantidade de iniciador. Os valores de quantidade de iniciador representados no gráfico da figura 28 são referentes aos segmentos 1 e 4, correspondendo a seção 1 e 2 respectivamente, o esquema do reator utilizado nesta etapa foi o representado pela figura 24a. Valores de quantidade de iniciador para os outros segmentos são praticamente nulos, pois como se esperava, a reação se dá próxima aos pontos de alimentação de iniciador

consumindo-o todo já no segmento onde ele é alimentado. Obteve-se com a implementação de um controlador PID um melhor desempenho no controle da temperatura da seção de reação.

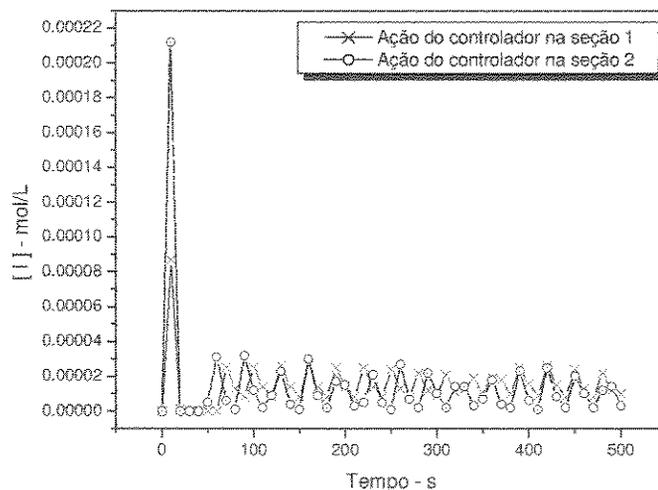


Figura 28: Efeito da ação do controlador PID na variável manipulada - [ I ]

### 4.3 – Modelo Preliminar – Perfis de Concentração e Temperatura

A partir das condições operacionais mencionadas e da escolha dos valores dos parâmetros do modelo proposto, simulações foram realizadas de modo a se verificar o comportamento do modelo proposto e os primeiros resultados obtidos foram os perfis de concentração e de temperatura por segmento do reator. Como primeira análise, assumiu-se valores fixos para dois parâmetros do modelo, (i)  $\phi_1 = 70\%$ , ou seja, a fração que representa a mistura perfeita de cada seção do reator foi assumida ser de 70%; (ii)  $\beta_1$  com valor nulo ( $\beta_1 = 0$ ), ou seja, sem reciclo entre as seções. Desta forma foi possível obter perfis para valores diferentes do parâmetro  $N$ .

Nos gráficos das figuras 29 a 38 são mostrados perfis de concentração de monômero e de temperatura por segmento do reator. Os gráficos representados figuras 29 a

32 mostram os perfis para as primeiras simulações realizadas, enquanto que os gráficos das figuras 33 a 38 ilustram a influência dos parâmetros do modelo de agitação proposto nos perfis. Os valores mostrados nos gráficos das figuras foram obtidos após simulação e são valores para o estado estacionário para cada variável. As discontinuidades observadas nas figuras são devidas aos pontos de alimentação de monômero fresco a uma temperatura menor que a temperatura do reator. As setas ilustrativas nas figuras 29 e 30 apontam os locais de alimentação para o caso do reator representado pela figura 24a, e nas figuras 31 e 32 para o caso do reator representado pela figura 24b. Em resumo, as alimentações de monômero são nos segmentos 1 e 4 para o caso representado pela figura 24a e nos segmentos 1 e 5 para o caso representado pela figura 24b.

Os gráficos das figuras 29 e 30 mostram os perfis de concentração de monômero e temperatura, respectivamente, por segmento do reator em condições de regime estacionário. Os perfis são representativos para o esquema de reator mostrado na figura 24a.

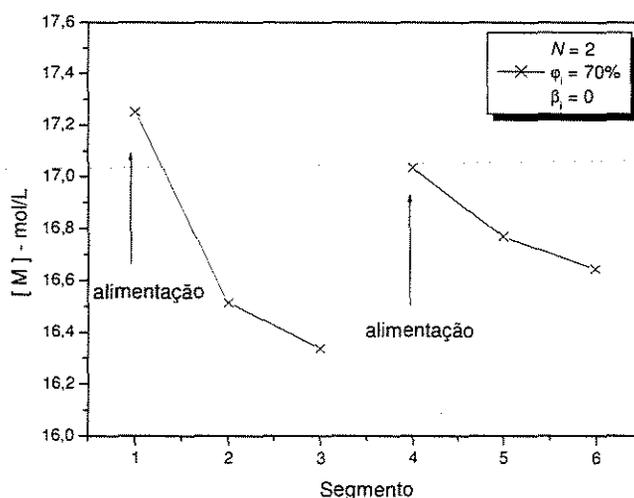


Figura 29: Perfil da concentração de monômero para o reator representado pela figura 24a

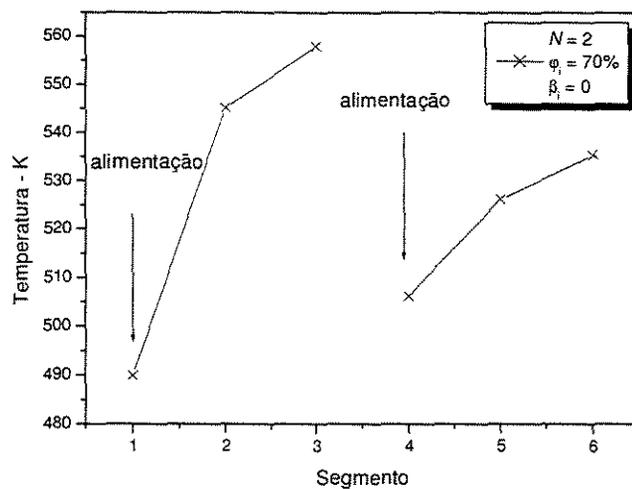


Figura 30: Perfil de temperatura por segmento do reator representado pela figura 24a

Os gráficos das figuras 31 e 32 mostram os perfis de concentração de monômero e temperatura, respectivamente, por segmento do reator em condições de regime estacionário. Os perfis são representativos para o esquema de reator mostrado na figura 24b.

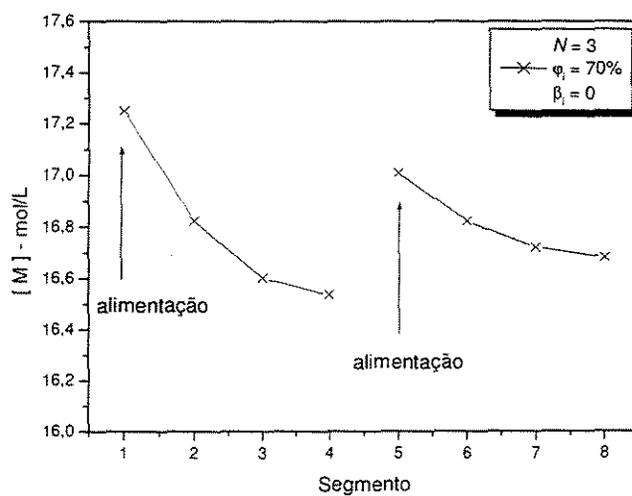


Figura 31: Perfil da concentração de monômero para o reator representado pela figura 24b

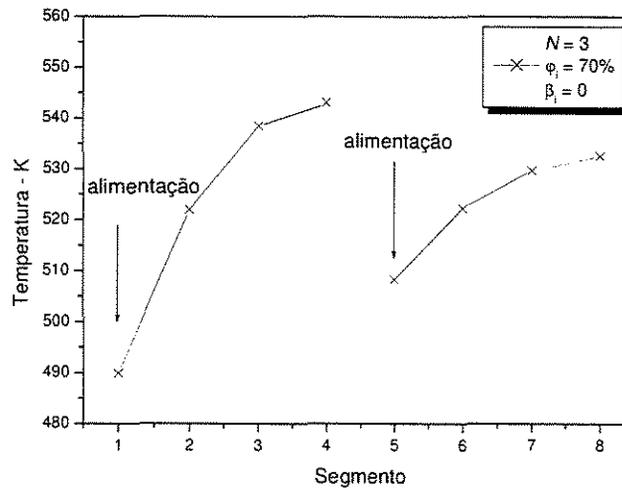


Figura 32: Perfil de temperatura por segmento do reator representado pela figura 24b

Analisando os gráficos da concentração de monômero,  $[M]$ , por segmento, figuras 29 e 31, observa-se que em ambos os casos há uma redução na concentração de monômero ao longo dos segmentos do reator, como era esperado, devido ao fato da reação de polimerização consumir monômero para produção de polímero. Observa-se ainda nessas figuras que o perfil de concentração de monômero sofre uma variação entre a primeira e a segunda seção de reação. Esse fato se deve em decorrência da alimentação de monômero fresco ao reator, ou seja, a uma temperatura menor que a temperatura do reator e a uma concentração maior que a do monômero que vem sendo consumido pela reação.

A reação de polimerização do etileno é exotérmica e como não foi considerado no balanço de energia as perdas de calor pela parede do reator, a temperatura apresenta um aumento gradual ao longo dos segmentos, como pode ser observado pelos gráficos representados pelas figuras 30 e 32. Observa-se ainda que o perfil de temperatura sofre uma variação entre a primeira e a segunda seção de reação. Esse fato se deve em decorrência da alimentação de monômero fresco ao reator, ou seja, a uma temperatura menor que a temperatura do reator. E ainda há de se considerar que o controlador de temperatura da seção 2 mantém a temperatura do segmento 4 no valor de *set-point* escolhido, para este caso, 500K.

As setas indicam o ponto exato onde ocorre esta influencia em cada um dos perfis.

#### 4.4 – Análise dos Parâmetros do Modelo

Partindo do modelo inicial para um reator hipotético com duas seções de reação, foram realizadas simulações variando-se os parâmetros do modelo de agitação proposto, de forma a se analisar o comportamento dos perfis de concentração de monômero e de temperatura ao longo dos segmentos.

- Aproximação do segmento de mistura imperfeita por reatores de mistura perfeita em série,  $N$ : 2 e 3;
- Fração de mistura perfeita da seção,  $\varphi_1$ : 70% e 80%;
- Fração de reciclo da segunda para a primeira seca,  $\beta_2$ : 0%, 20% e 40%.

As características de geometria foram mantidas, ou seja, o reator simulado nesta parte do trabalho foi o representado pelas figuras 24a e/ou 24b e as condições de operação do reator foram mantidas nos valores previamente apresentados.

Os gráficos das figuras 33 e 34 ilustram o comportamento dos perfis de concentração e temperatura por segmento do reator, respectivamente, considerando as variações no valor do parâmetro  $N$ . O resultado apresentado nos gráficos corresponde ao arranjo de reatores representado pelas figuras 24a e 24b. O valor do parâmetro  $\beta_1$  para essa simulação foi considerado nulo, ou seja, não existia reciclo entre as duas seções. E o valor do parâmetro  $\varphi_1$  foi fixado em 70%. Os gráficos são os mesmos colocados na seção anterior, no entanto, para fins de comparação dos perfis foram construídos em um mesmo gráfico os perfis para ambos valores do parâmetro  $N$ .

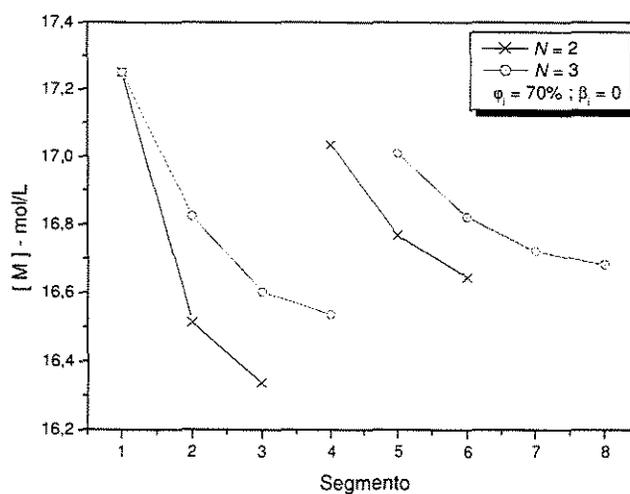


Figura 33: Influência do parâmetro  $N$  no perfil de concentração de monômero

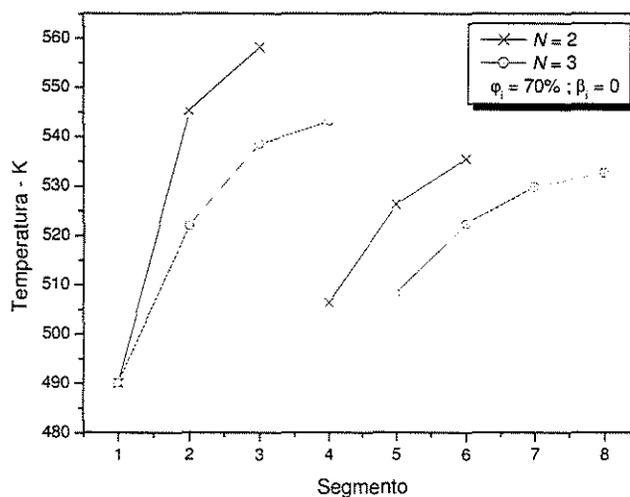


Figura 34: Influência do parâmetro  $N$  no perfil de temperatura dos segmentos

Analisando o perfil de concentração de monômero, figura 33, observa-se que há uma redução na concentração de monômero ao longo dos segmentos do reator, devido ao fato da reação de polimerização consumir monômero para produção de polímero. Observa-se ainda nessas figuras que o perfil de concentração de monômero sofre uma variação entre

a primeira e a segunda seção de reação. Esse fato se deve em decorrência da alimentação de monômero fresco ao reator, ou seja, a uma concentração maior que a do monômero que vem sendo consumido pela reação.

A temperatura apresenta um aumento gradual ao longo dos segmentos, como pode ser observado pelo gráfico representado na figuras 34. Observa-se ainda que o perfil de temperatura sofre uma variação entre a primeira e a segunda seção de reação. Esse fato se deve em decorrência da alimentação de monômero fresco ao reator, ou seja, a uma temperatura menor que a temperatura do reator. E ainda há de se considerar que o controlador de temperatura da seção 2 mantém a temperatura do segmento 4 no valor de set-point escolhido, para este caso, 500K.

Pela análise das figuras 33 e 34, observa-se ainda que o aumento do parâmetro  $N$  de 2 para 3 causa uma suavização dos perfis. Essa suavização pode ser vista, para o caso da concentração de monômero, no gráfico representado pela figura 33. E, para o caso do perfil de temperatura, no gráfico da figura 34. Essa suavização pode ser explicada pelo fato de se permitir mais regiões de reação conforme se aumenta o número de segmentos da seção, portanto para um mesmo aumento de temperatura, mais suave será a perfil, quanto maior o número de segmentos. Essa tendência pode ser claramente visualizada pelo perfil de temperatura da seção 2, no gráfico da figura 34, para o mesmo aumento da temperatura, aproximadamente 40°C existe uma maior suavização do perfil conforme se aumenta o valor de  $N$  de 2 para 3.

As figuras 35 e 36 ilustram o comportamento dos perfis de concentração e temperatura por segmento do reator, respectivamente, considerando as variações no valor do parâmetro  $\varphi_i$ . O resultado apresentado nos gráficos corresponde ao arranjo de reatores representado pela figura 24a. O valor do parâmetro  $\beta_i$  para essa simulação foi considerado nulo, ou seja, não existia reciclo entre as duas seções. E o valor do parâmetro  $N$  foi fixado em 2.

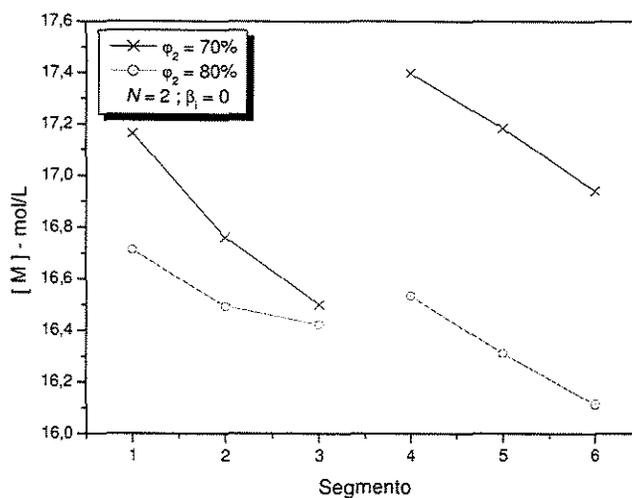


Figura 35: Influência do parâmetro  $\phi_2$  no perfil de concentração de monômero

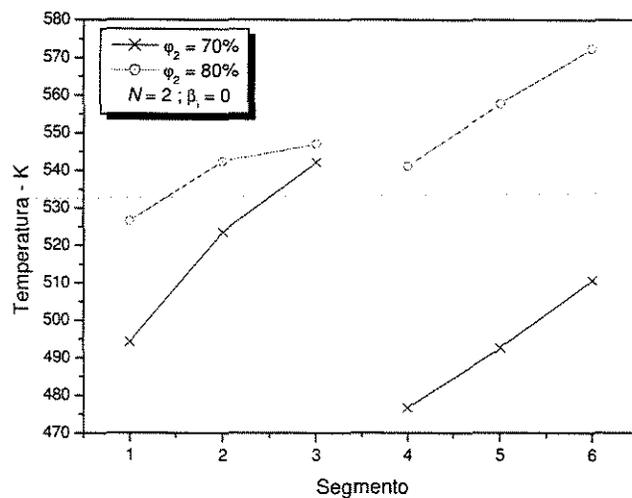


Figura 36: Influência do parâmetro  $\phi_2$  no perfil de temperatura dos segmentos

Analisando o perfil de concentração de monômero, figura 35, observa-se que há uma redução na concentração de monômero ao longo dos segmentos do reator, devido ao fato da reação de polimerização consumir monômero para produção de polímero, como já comentado pela análise da figura 33. A temperatura apresenta um aumento gradual ao longo dos segmentos, como pode ser observado pelo gráfico representado na figuras 36.

O aumento do valor do parâmetro  $\phi_i$  causa um aumento na fração de mistura perfeita da seção, com isso a seção se comporta mais como um reator de mistura perfeita puro. Observa-se nos perfis de concentração de monômero representados na figura 35 e nos perfis de temperatura, representados na figura 36, que aumentando a idealidade da mistura diminui-se a descontinuidade dos perfis entre uma seção e outra, pois o reator se comporta mais como um reator de mistura perfeita puro.

O último parâmetro do modelo de agitação proposto que foi analisado nesta parte do trabalho foi a razão de reciclo, ou seja, o  $\beta_i$ . Por se tratar de um reator de duas seções, a única corrente permitida é a que deixa o segmento de mistura perfeita da seção 2 para alimentar o segmento de mistura perfeita da seção 1, neste caso, deixa o segmento 4 (seção 2) e vai para o segmento 1 (seção 1), com isso  $\beta_i$  passa a ser  $\beta_4$ . Os gráficos das figuras 37 e 38 mostram como os perfis de concentração de monômero e temperatura, respectivamente, ao longo do reator se comportam com a variação desse parâmetro, os valores de fração de reciclo foram 0, 20% e 40%. Para análise foi considerado um arranjo de reator representado pela figura 24a, com o parâmetro  $\phi_i$  fixado 70%. E o parâmetro  $N$  igual a 2.

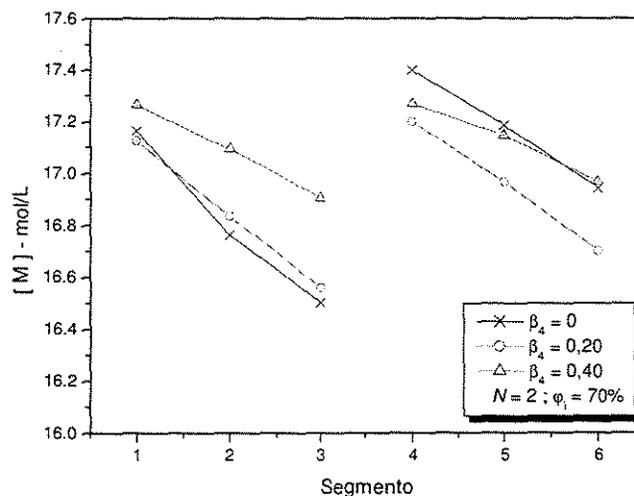


Figura 37: Influência do parâmetro  $\beta_i$  no perfil de concentração de monômero

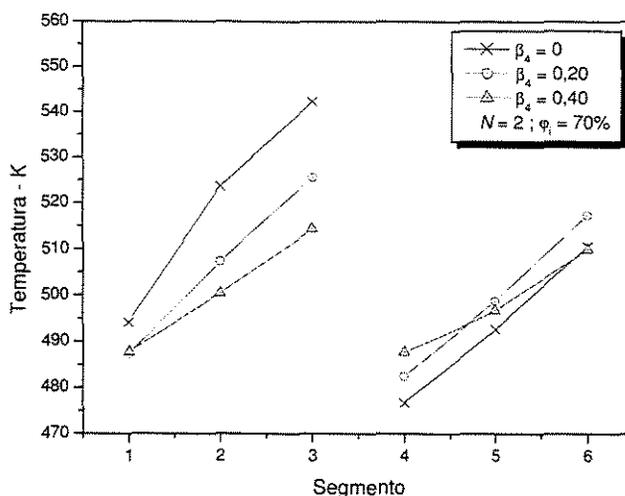


Figura 38: Influência do parâmetro  $\beta_i$  no perfil de temperatura dos segmentos

Analisando o perfil de concentração de monômero, figura 37, observa-se que há uma redução na concentração de monômero ao longo dos segmentos do reator, devido ao fato da reação de polimerização consumir monômero para produção de polímero, como já comentado pela análise da figura 33. A temperatura apresenta um aumento gradual ao longo dos segmentos, como pode ser observado pelo gráfico representado na figuras 38.

O aumento do valor do parâmetro  $\beta_i$  causa um aumento na recirculação do sistema, com isso a seção passa a se comportar mais como um reator de mistura perfeita puro. Observa-se nos perfis de concentração de monômero, representados na figura 37, e nos perfis de temperatura, representados na figura 38, que com o aumento da idealidade da mistura tende-se a suavizar os perfis, tanto de concentração de monômero quanto o de temperatura. Efeito semelhante ao apresentado pela variação do parâmetro  $N$ , no entanto aqui se apresentando mais forte. Em geral, é mais fácil alterar o padrão de mistura do reator trabalhando com a fração do reciclo do que com os outros dois parâmetros do modelo. Dessa forma, mantidos  $\varphi_i$  e  $N$  fixos, os perfis de concentração e de temperatura do reator podem ser ajustados trabalhando-se apenas com a variação do parâmetro  $\beta_i$ .

De acordo com os valores de simulação de MAN (1995), para valores de  $N = 2$  e  $\varphi_i = 70\%$  é possível a obtenção de valores de conversão para o reator autoclave nos limites

obtidos industrialmente, cerca de 20%. O autor observou esse fato em um estudo da variação da pressão e dos parâmetros  $N$  e  $\varphi_i$ . Observou ainda que o parâmetro  $N$  é o de menor influência dentre os parâmetros do modelo e que a fração de reciclo,  $\beta_i$ , seguida da fração de mistura perfeita da seção,  $\varphi_i$ , são, respectivamente, os mais importantes, ou seja, os que apresentam maior influência nos perfis e no padrão de mistura do reator. Em seu trabalho sobre modelagem de reatores autoclave para polimerização de etileno PLADIS E KIPARISSIDES (1999) estudaram o efeito do número de segmentos em uma zona de reação e observaram que uma zona de reação pode ser bem representada por 2 ou 3 segmentos, não sendo necessário aumentar esses valores. Concluíram ainda que o parâmetro fração de reciclo é o que apresenta maior influência no padrão de mistura do reator.

### RESULTADOS E DISCUSSÕES DO MODELO COMPLETO

#### 5.1 - Introdução

Após a primeira implementação do modelo, a qual foi feita para o caso de um reator hipotético e com um número de seções reduzidas, foi realizada uma extensão no modelo existente, de forma a compreender todo o reator proposto, ou seja, o reator industrial que se encontra em operação. Para tanto, procedeu-se a ampliação do número de equações de forma tal a serem modelados todos os segmentos do reator. O detalhamento do modelo do reator proposto, conforme descrito na seção 3.3, está representado pela figura 22, página 55. Para uma mais rápida visualização está duplicada a seguir, figura 39.

Foram implementados cinco controladores ao longo dos reatores. As ações dos controladores foram nas seções onde existem alimentações de iniciador. As seções dos reatores cujas temperaturas foram controladas foram a 2ª, a 3ª e a 4ª no reator A com o controlador atuando nos segmentos 2, 5 e 8, respectivamente. Enquanto que no reator B, as seções que tiveram suas temperaturas controladas foram a 2ª e 4ª, com o controlador atuando nos segmentos 12 e 18 respectivamente - na figura 39 pode se ter uma melhor visualização dos pontos comentados. Cada segmento teve sua temperatura controlada a partir de seus respectivos valores de temperatura, ou seja, os pontos de medida e de controle de temperatura foram nos mesmos segmentos. Por exemplo, controlou-se a temperatura do segmento 8 a partir dos valores de temperatura medidos no próprio segmento 8. Foram consideradas malhas independentes para cada implementação do controlador, isto é, cinco malhas *SISO* (*Single Input Single Output*) foram implementadas

As condições de operação e de geometria para o reator em operação foram fornecidas pela indústria e, portanto nem todas serão descritas. Dentre as que podem ser citadas, tem-se:

- Temperatura de alimentação do monômero: 353 K;
- Concentração de alimentação de monômero: 14,2 mol/L;
- Iniciador: t-butil-peroxibenzoato;

- *Set-points* de temperatura dos segmentos controlados: 513K, 513K, 537K, 513K e 531K;
- Alimentação de monômero: 7/8 da massa de monômero é alimentada no reator A;

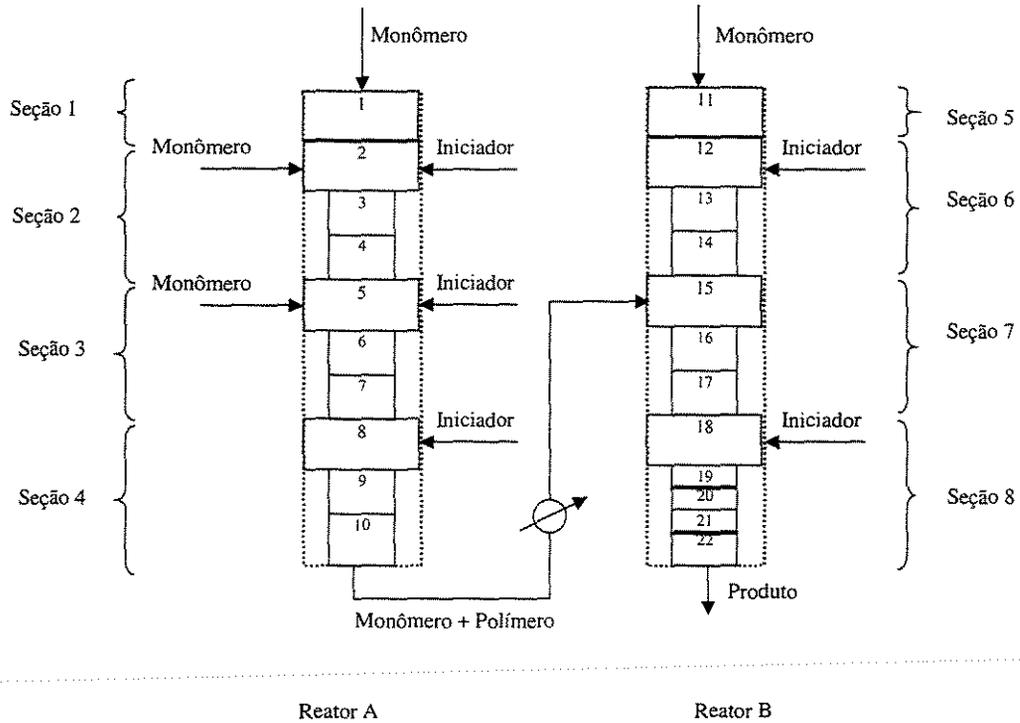


Figura 39: Modelo de agitação proposto para a modelagem do reator em operação

## 5.2 – Verificação da Fluidodinâmica do Sistema

Aplicando a modelagem proposta para o reator em operação e devido a grande quantidade de seções, de segmentos e de correntes de entrada e saída existentes, a possibilidade de cometer erros de implementação na rotina que controla as quantidades de massa que circulam dentro do reator aumenta.

Devido a esse possível problema, uma solução foi proposta. Uma variável que acompanha o fluxo de massa dentro do reator foi criada e implementada na rotina que avalia os valores das variáveis (quantidade de monômero, iniciador, polímero, momentos)

dentro do reator. Isto é, conforme o sistema (reator) vai sendo alimentado, o valor da alimentação vai sendo somado e atribuído à variável *fluxo*. Desse modo, a cada tempo de integração do sistema o valor guardado em *fluxo* pode servir como referência para verificação da implementação de novas correntes de alimentação. Em suma, o valor de *fluxo* cresce ou decresce conforme se alimenta ou se retira massa do reator, até atingir seu valor máximo, no regime permanente.

O reator em operação possui um total de 10 entradas de massa, sendo 5 dessas, iniciador e 5, monômero. Alimenta-se também agente de transferência de cadeia e comonômero, no entanto suas massas, em termos numéricos, são bem inferiores aos valores da massa de monômero alimentado. O fluxo de iniciador alimentado no reator é muito baixo. Portanto, para fins de análise do fluxo de massa reacional dentro do reator, apenas as quantidades de monômero foram levadas em conta. Os resultados mostrados na figura 40 expressam a evolução do *fluxo* dentro dos segmentos do reator em relação ao tempo.

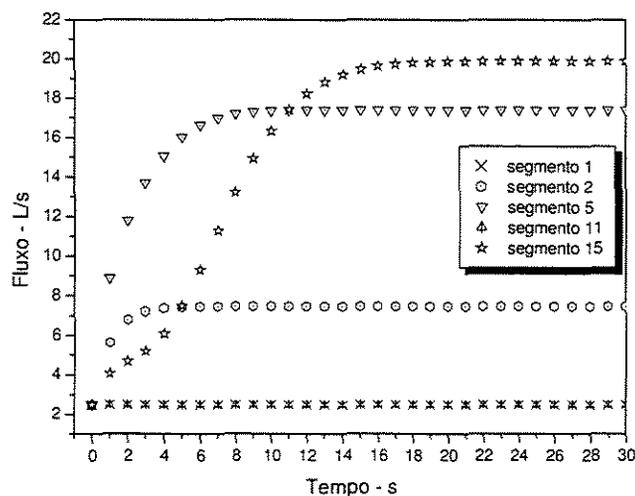


Figura 40: Evolução da massa reacional dentro do reator

Percebe-se claramente a evolução da massa de monômero dentro do reator conforme há alimentação nos segmentos. Os segmentos apresentados na figura são apenas os segmentos que recebem massa de monômero, ou seja, 1, 2, 5, 11 e 15. A alimentação dos segmentos 1 e 11 são sempre constantes e não sofrem influência de nenhuma outra alimentação, portanto a variável *fluxo* para esses segmentos se mantém sempre um valor

constante. Para os outros segmentos do reator A, 2 e 5, percebe-se claramente o aumento do fluxo conforme se alimenta o reator. O segmento 2 é influenciado pela massa que vem do segmento 1 e pela massa de alimentação que alimenta o próprio segmento 2. O mesmo ocorre com o segmento 5. Para o caso do reator B, temos como analisar a evolução do fluxo do segmento 15, que é para onde vai toda a massa alimentada ao sistema, esse segmento é o primeiro que sente a influência de toda a massa de monômero alimentada ao reator, por consequência, a variável *fluxo* após somar todas as contribuições existente atingirá seu valor máximo. Pela visualização do gráfico da figura 40 verifica-se que rapidamente os fluxos entre os segmentos atingem o valor de regime permanente, aproximadamente em 20s. Sendo assim, a implementação da variável *fluxo* mostrou-se de suma importância para a análise desse ponto da implementação do modelo.

### **5.3 – Implementação do Controlador *PID***

Com a extensão do modelo para todo o reator, conseqüentemente maior número de segmentos, optou-se por melhorar a equação do controlador de forma a melhorar a política de controle de temperatura. Como comentando anteriormente, o controlador *PID* foi empregado, conforme equação 31 como colocada na página 61. A forma de implementação deste obedeceu à forma da velocidade segundo LUYBEN (1990). Com o ajuste dos parâmetros do controlador as temperaturas dos segmentos puderam ser melhor controladas. No gráfico da figura 41 é mostrada como a temperatura do segmento 12 foi controlada pela manipulação da vazão de iniciador por um controlador *PID*. Representa um caso de simulação e é representativo para mostrar a ação desse controlador nos diversos segmentos que foram modelados.

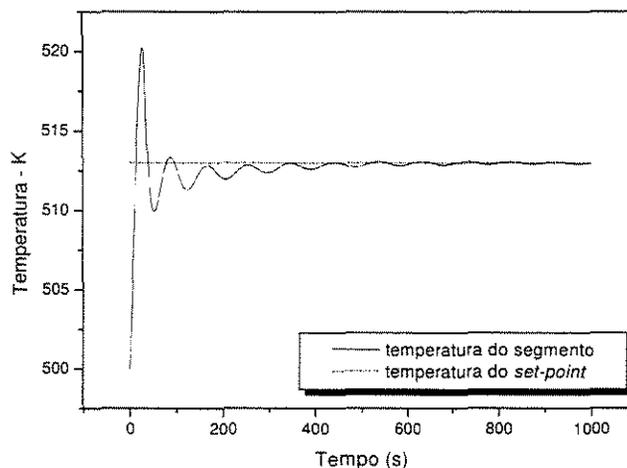


Figura 41: Efeito da ação do controlador *PID* na temperatura do segmento 12

A ação do controlador na variável manipulada para o segmento controlado número 12 é mostrada no gráfico da figura 42. No início da reação enquanto a temperatura do reator está sendo elevada, a quantidade de iniciador requerida pelo sistema vai aumentando. Quando a temperatura do segmento se aproxima do valor de *set-point* estabelecido pelo usuário, a quantidade de iniciador injetado permanece em um valor estacionário enquanto a temperatura do segmento vai para o valor do *set-point*.

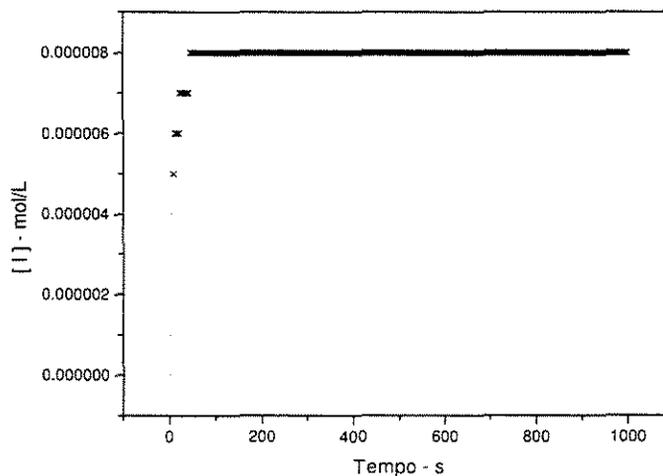


Figura 42: Efeito da ação do controlador na variável manipulada - [ I ] - segmento 12

#### 5.4 – Modelo Completo – Perfis de Concentração e Temperatura

Baseado no trabalho de PLADIS e KIPARISSIDES (1999), o parâmetro  $N$  do modelo de agitação proposto foi fixado em 2. Dessa forma os segmentos de mistura imperfeita foram aproximados por dois reatores de mistura perfeita em série. Baseado no trabalho de CHAN et al (1993), o valor do parâmetro  $\varphi_i$  foi fixado em 70%. Segundo os autores esses valores para estes parâmetros são bem significativos, uma vez que a fração de reciclo é o parâmetro de maior influência nos perfis de concentração e temperatura do reator, como constatado também em análise preliminar realizada na seção 4.4.

Resultados das primeiras simulações para o reator em operação são apresentados nos gráficos das figuras 43 a 51. Os perfis são representativos para o esquema de reator mostrado na figura 39, que representa o modelo proposto para o reator em operação. Todos os gráficos foram traçados a partir dos pontos das variáveis, obtidos por simulação, e depois de atingirem o regime estacionário. Cada reator possui 4 seções de reação, sendo uma delas o topo do reator. Os resultados das simulações foram agrupados por seção, ou seja, nos gráficos das figuras a seguir será possível a visualização das 4 seções de reação para cada reator. Como primeira análise, assumiu-se o valor nulo para o parâmetro  $\beta_i$ , ou seja, sem reciclo entre as seções.

Os perfis de concentração de monômero e de temperatura são mostrados nos gráficos das figuras 43 a 46. A atuação do controlador nas variáveis controlada e manipulada é colocado nos gráficos das figuras 47 e 48. Valores para as propriedades do polímero formado são mostrados nos gráficos das figuras 49 a 51. Uma análise do parâmetro do modelo,  $\beta_i$ , é mostrada nos gráficos das figuras 52 a 55. Finalizando a parte dos resultados para o modelo completo, um ajuste do modelo a dados industriais de uma determinada resina é proposto e mostrado nos gráficos das figuras 56 a 58.

Os gráficos das figuras 43 e 44 mostram os perfis de concentração de monômero, nos reatores A e B respectivamente. Pela análise dos gráficos observa-se claramente o consumo de monômero ao longo do reator. Existe uma diminuição na quantidade de monômero presente no reator conforme se aproxima dos segmentos finais do reator. A elevada quantidade de monômero observada no segmento 1 (primeira seção do reator A -

topo) e no segmento 11 (primeira seção do reator B - topo) pode ser explicada devido ao fato de não se permitir que exista nenhuma corrente de reciclo da seção posterior para o topo, nesta primeira simulação. Com isso não é permitido que nenhuma quantidade de iniciador atue no monômero do topo do reator e faça com que ocorra polimerização e conseqüentemente a diminuição de sua quantidade. Não se observa de forma acentuada a influência da alimentação de monômero para este caso de simulação devido ao fato de se utilizar valores reais de vazões de alimentação de monômero e com isso reduzindo a quantidade injetada (fluxo) por seção, quando comparado com a quantidade simulada para o modelo preliminar. As alimentações de monômero nos segmentos 2 e 5, são rapidamente consumidas pela reação de polimerização devido à alimentação de iniciador também ser nesses mesmos segmentos. Para o reator A, observa-se que a reação ocorre em todos os segmentos do reator, sendo mais acentuada nas primeiras seções (seção 2 e seção 3); nessas seções existe um maior consumo de monômero. A última seção do reator A, representada pelos segmentos 8, 9 e 10, aparenta comportar-se como um único reator, pois não se observa a influência dos segmentos no perfil de concentração de monômero. A seção poderia ser considerada como sendo apenas um segmento, 100% *CSTR*.

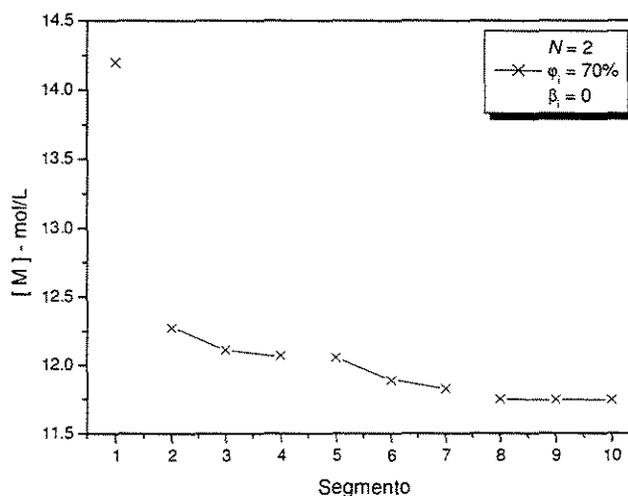


Figura 43: Perfil de concentração de monômero para o reator em operação – reator A

O fato observado para a última seção do reator A se aplica para todo reator B, isto é, não existe a influência do parâmetro  $N$  no perfil de concentração do reator. Cada seção poderia ser representada por um único reator, no caso um segmento 100% CSTR. Como pode ser constatado pela análise do gráfico da figura 44.

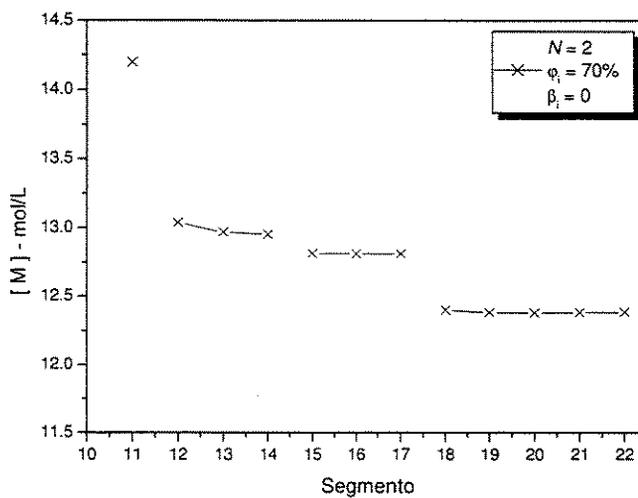


Figura 44: Perfil de concentração de monômero para o reator em operação – reator B

Os gráficos das figuras 45 e 46 mostram o perfil de temperatura por segmento, reatores A e B, respectivamente. Pela análise dos gráficos observa-se o aumento gradual da temperatura conforme se aproxima dos segmentos finais do reator. Para essa primeira simulação, onde não foi permitida nenhuma corrente de reciclo entre as seções do reator, observa-se que a temperatura do segmento 1 e do segmento 11, os topos dos reatores A e B respectivamente, ficaram estacionados nos valores iniciais propostos, o que pode ser explicado pelo fato de não estar ocorrendo reação de polimerização no topo dos reatores, pois não tem iniciador para dar a ignição na reação, que por ser exotérmica iria por consequência fazer com que a temperatura se elevasse. Para o caso da temperatura, observa-se o efeito da alimentação de monômero, que alimenta o sistema a uma temperatura menor que a temperatura da reação e favorece o resfriamento do reator. A descontinuidade observada entre os segmentos 4 e 5, melhor visualizada na figura 45, é decorrente da grande quantidade de monômero frio alimentado no segmento 5. Entre os

segmentos 7 e 8 não existe alimentação de monômero, apenas de iniciador no segmento 8, portanto a temperatura da massa reacional tende a aumentar devido a reação de polimerização ser exotérmica. Não se observa, também para o perfil de temperatura, a influência do parâmetro  $N$  na seção final do reator A e no reator B por completo, como já analisado para o caso do perfil de concentração. Não existe variação de temperatura entre os segmentos que compõe essas seções e estas seções poderiam ser representadas por um único segmento, 100% CSTR.

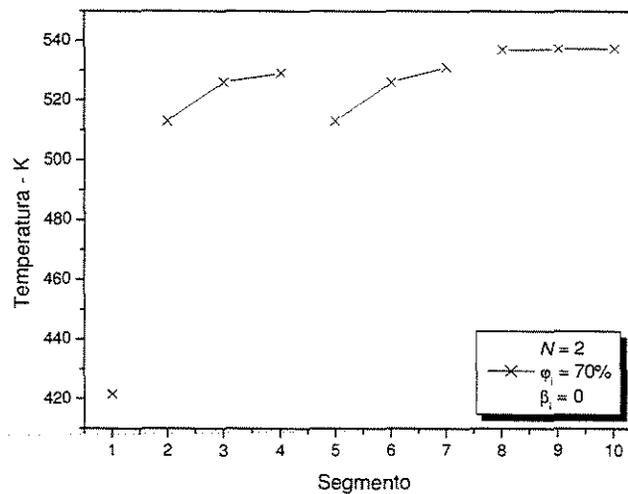


Figura 45: Perfil de temperatura por segmento para o reator em operação – reator A

Uma observação importante para essa simulação inicial deve ser considerada com relação a seção 3 do reator B, segmentos 15, 16 e 17. Observa-se uma grande diferença no perfil de temperatura do reator quando se passa do segmento 14 para o segmento 15. A explicação está no fato de que a massa que alimenta o segmento 15 é a mistura reacional que deixa o reator A, no entanto ela é resfriada entre os reatores A e B por uma bateria de trocadores de calor e alimenta o reator B a uma temperatura muito baixa. Não foi modelada a troca de calor ocorrida na bateria de trocadores de calor, porém o valor da temperatura da corrente que deixa o resfriador e alimenta o segmento 15 foi considerada na simulação. E como não foi permitida nenhuma corrente de reciclo, a única fonte de calor que a massa

que passa pela seção 3 do reator B recebe vem do calor sensível trocado com a corrente que deixa a seção anterior, pois não existe reação de polimerização devido ao fato de não se permitir que uma quantidade, mesmo que pequena, de iniciador seja reciclada e promova a reação, que por ser exotérmica promoveria um aumento da temperatura da seção.

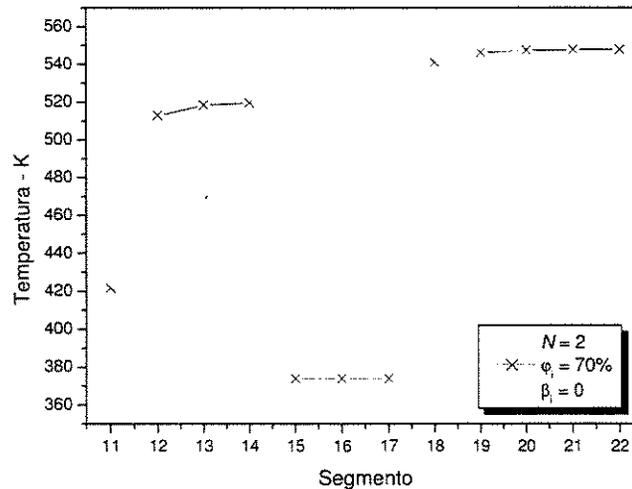


Figura 46: Perfil de temperatura por segmento para o reator em operação – reator B

Os gráficos das figuras 47 e 48 apresentam a implementação do controlador PID e sua influência nos valores da variável manipulada, respectivamente. Para análise do modelo do reator em operação, o controle de temperatura foi melhorado com a implementação da equação de um controlador *PID* para manipular a vazão de iniciador de alimentação. Com isso, foi possível manter a temperatura de um determinado segmento em um valor pré-estabelecido, ou seja, no *set-point* de temperatura. O gráfico da figura 47 mostra como a temperatura da segunda seção do reator B se comportou durante a simulação dinâmica, isto é, com relação ao tempo. A seção é compreendida pelos segmentos 12, 13 e 14, e o controlador de temperatura atua no segmento 12. A temperatura do segmento 12 parte do valor inicial de 500K e se eleva rapidamente devido à alimentação de iniciador. Como o controlador de temperatura foi implementado, ele não permite que a temperatura continue a subir subitamente e guia seu valor para o *set-point* definido. Existe uma oscilação logo no

início da simulação, e a resposta da variável controlada está de acordo com os conceitos envolvidos no controle de processos. Devido a dinâmica da reação ser muito rápida, a variável controlada atinge rapidamente o valor do set-point desejado e sua estabilização se dá também rapidamente. Mesmo a temperatura apresentando uma pequena oscilação em torno do *set-point*, pode-se considerar a implementação do controlador *PID*, no modelo do reator em operação, como satisfatória, pois a oscilação é muito pequena quando comparada com a observada na primeira implementação, a de um controlador *P*. Vale a pena ressaltar que uma malha de controle do tipo *SISO* independente foi implementada para manipular cada alimentação de iniciador ao longo dos dois reatores modelados. A partir do comportamento do valor da temperatura do segmento 12, os segmentos 13 e 14 evoluem no tempo. Após atingido os valores de estado estacionário, observa-se claramente o aumento gradual da temperatura conforme se caminha pelos segmentos do reator, ou seja, a massa reacional vai aumentando de temperatura do topo para o fundo do reator. Os valores de temperatura atingidos pelos segmentos 12, 13 e 14 foram 513K (*set-point*), 519K e 520K respectivamente. O gráfico da figura 47 representa bem o comportamento dos cinco controladores implementados nesta etapa do trabalho.

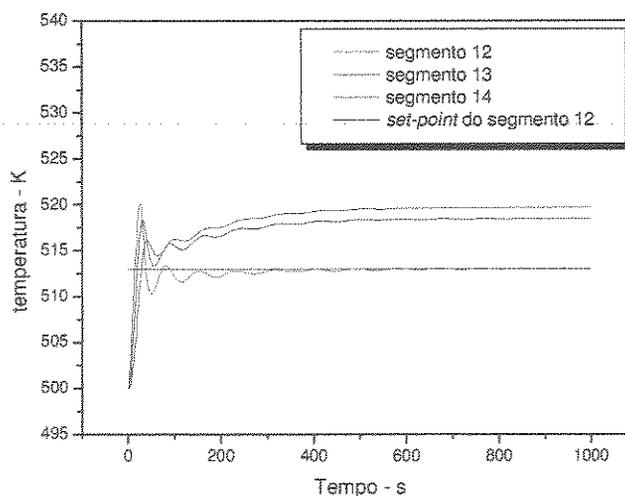


Figura 47: Variação da temperatura com o tempo dos segmentos da segunda seção do reator B

A ação do controlador na variável manipulada na seção 2 do reator B (segmentos 12, 13 e 14) é mostrada no gráfico da figura 48. No início da reação, enquanto a temperatura do reator está sendo elevada, a quantidade de iniciador requerida pelo sistema vai aumentando. Quando a temperatura do segmento se aproxima do valor de *set-point* estabelecido, a quantidade de iniciador injetado permanece em um valor estacionário enquanto a temperatura do segmento vai para o valor do *set-point*. Pelo fato de a reação de polimerização ser via radicais livres, acredita-se que o consumo de iniciador se dê preferencialmente no segmento onde ele é alimentado e com isso pouca quantidade de iniciador deve ser encontrada nos demais segmentos. Fato este é comprovado pela análise da quantidade de iniciador nos segmentos 13 e 14, que é muito menor quando comparado com a quantidade presente no segmento 12, ou seja, no segmento onde ele é alimentado.

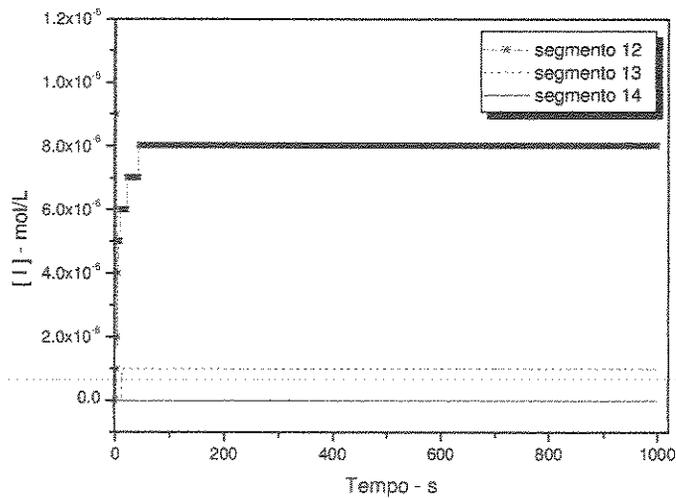


Figura 48: Efeito da ação do controlador *PID* na variável manipulada na segunda seção do reator B

### 5.5 – Modelo Completo – peso molecular

Além da implementação do modelo apresentado a partir do desenvolvimento das equações de balanços de massa e de energia, e da proposta de um modelo de agitação capaz de caracterizar o padrão de mistura do reator autoclave, objetivo principal deste trabalho, o método dos momentos foi empregado e as equações para a caracterização do polímero

formado foram derivadas como mostrado na seção 3.6. Resultados das simulações para pesos moleculares médios e polidispersidade são mostrados nos gráficos das figuras 49 e 50. Os resultados apresentados foram obtidos a partir de uma das simulações realizadas anteriormente, neste caso, para as das condições operacionais anteriormente apresentadas mantendo –se os valores dos parâmetros do modelo em:  $N = 2$ ,  $\varphi_i = 70\%$  e  $\beta_i = 0$ .

No gráfico da figura 49 é possível a visualização do valor do peso molecular mássico médio na saída do último segmento do reator B, segmento 22. Devido à reação de polimerização de etileno ser via radicais livres e devido ao fato desse tipo de polimerização ser muito rápida, observa-se a rápida evolução do peso molecular médio mássico até atingir seu valor estacionário. O mesmo pode ser observado para o caso da figura 50, que representa o peso molecular numérico do polímero também no último segmento do reator B, segmento 22.

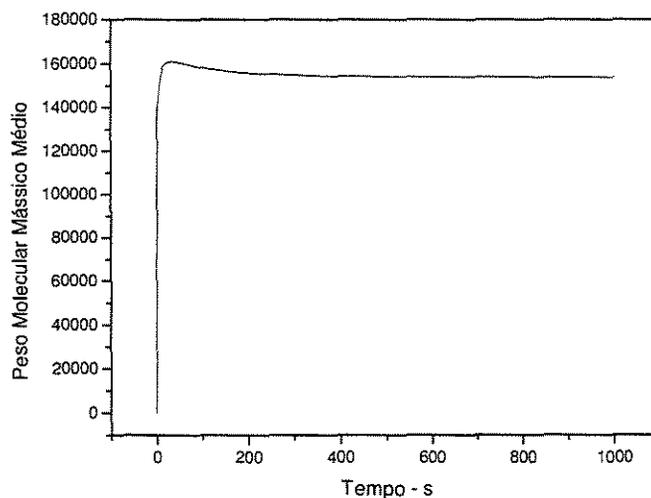


Figura 49: Perfil de peso molecular mássico médio – último segmento do reator B, segmento 22

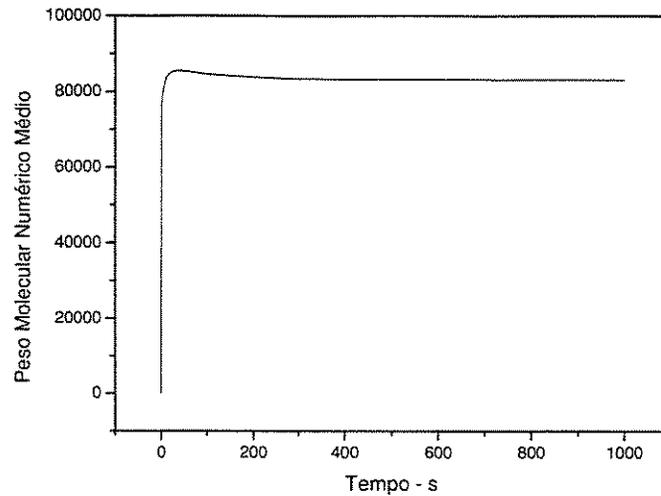


Figura 50: Perfil de peso molecular numérico médio – último segmento do reator B, segmento 22

Apesar de não haver dados industriais disponíveis para validação nesta condição operacional específica, verifica-se que os valores de polidispersidade (razão entre peso molecular mássico e numérico) é inferior aos obtidos qualitativamente em processos para a produção de PEDB em reator autoclave.

Uma das possíveis razões para esta divergência é a não utilização de um modelo termodinâmico rigoroso para a predição das duas fases no reator (fase rica em monômero e fase rica em polímero). As reações de transferência para polímero se intensificam na fase rica em polímero e contribui para elevação do peso molecular mássico médio e consequentemente da polidispersidade.

O estudo termodinâmico deste processo não foi o escopo deste trabalho, e está sendo desenvolvido em um outro trabalho de mestrado (PEREIRA, 2005) em andamento.

## 5.6 - Análise do Parâmetros $\beta_i$ do Modelo

Após a implementação do modelo para o reator em operação e da obtenção dos perfis de concentração de monômero e de temperatura dos segmentos ao longo do reator,

foi estudada a variação do parâmetro  $\beta_i$  nos perfis de concentração de monômero e de temperatura. Os valores dos parâmetros  $N$  e  $\varphi_i$  foram mantidos em 2 e 70% respectivamente, de acordo com a sugestão de trabalhos da literatura.

Levando em consideração as características físicas da bateria de reatores que representa o reator em operação, vale fazer algumas considerações antes de propor valores para o parâmetro do modelo  $\beta_i$ .

➤ Os segmentos do topo dos reatores, 1 e 11, não possuem correntes de saída de reciclo.

➤ Devido à existência da chicana no reator A, a qual está posicionada logo acima do segmento 8, para o caso do modelo proposto, não há possibilidade de corrente de reciclo de saída do reator A.

➤ A massa reacional que deixa o reator A para alimentar o reator B é resfriada por uma bateria de trocadores de calor. A troca de calor nos equipamentos não foi modelada, mas o valor da temperatura de alimentação do segmento 15 do reator B foi alterado para o valor após resfriamento.

Seguindo as diretrizes ditadas pelas características físicas do reator e trabalhos sugeridos na literatura (CHAN et al, 1993, PLADIS e KIPARISSIDES, 1999), apenas a influência do parâmetro  $\beta_i$  nos perfis de concentração e temperatura foi avaliada.

As correntes de reciclo são originadas apenas nos elementos que representam a mistura perfeita da seção. A corrente de saída de reciclo de um segmento, sempre alimenta o elemento que representa a mistura perfeita da seção imediatamente superior. A possibilidade de existência das correntes de reciclo confere ao reator e ao modelo a característica de natureza recirculante.

Devido à característica física dos reatores, anteriormente comentados, assumiu-se valor de  $\beta_i = 0$ , para  $i = 1, 8, 11$ , para todas simulações. Com relação aos segmentos 2, 5, 12, 15 e 18, foram permitidas correntes de saída de reciclo. Os segmentos beneficiados com a entrada da corrente de reciclo foram os segmentos 1, 2, 11, 12 e 15, respectivamente.

Para análise da influência do parâmetro no modelo de agitação, para todos os casos simulados, os valores de  $\beta_i$  foram: 0, 10% e 15%.

Nos gráficos das figuras 51 e 52, são mostrados os perfis de concentração de monômero para os reatores A e B, respectivamente, por segmento.

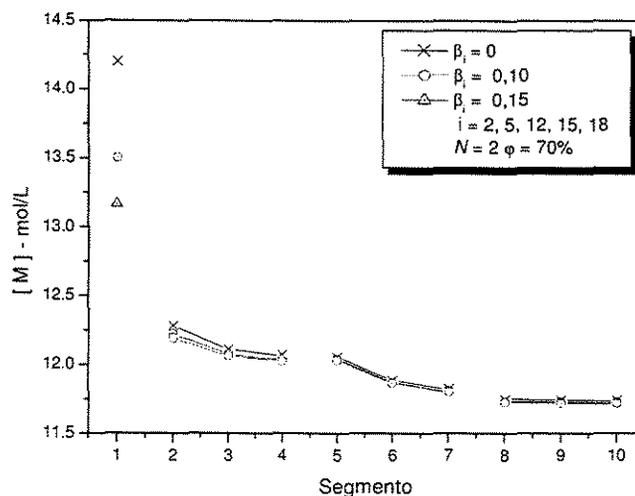


Figura 51: Influência do parâmetro  $\beta_i$  no perfil de concentração de monômero do reator A

Permitindo-se que haja corrente de reciclo entre as seções dos reatores A e B, observa-se sua influência da seguinte forma: para o reator A, foi permitido uma corrente de reciclo do segmento 2 para o segmento 1, com isso uma quantidade de iniciador foi reciclada junto com a massa reacional, promovendo reação de polimerização na seção do topo de reator. Tal fato pode ser concluído a partir da análise de como a quantidade de monômero no segmento 1 diminui conforme se aumenta a quantidade de massa reciclada, conseqüentemente iniciador, do segmento 2 para o segmento 1, no gráfico da figura 51. Esse mesmo fato pode ser observado para o segmento 11, porém de forma menos acentuada. Outra observação importante pode ser feita com relação ao perfil de concentração de monômero para o reator B, fazendo com que exista uma corrente de reciclo do segmento 18 para o segmento 15. O iniciador reciclado promove a polimerização e com isso uma redução na quantidade de monômero presente nos segmentos 15, 16 e 17, como observado pelo gráfico da figura 52. Pode ser constatado ainda que reciclando 15% da corrente que deixa o segmento 18 para o segmento 15 causa uma maior influência no perfil de concentração dos segmentos 15, 16 e 17 do que quando se recicla 10% da corrente.

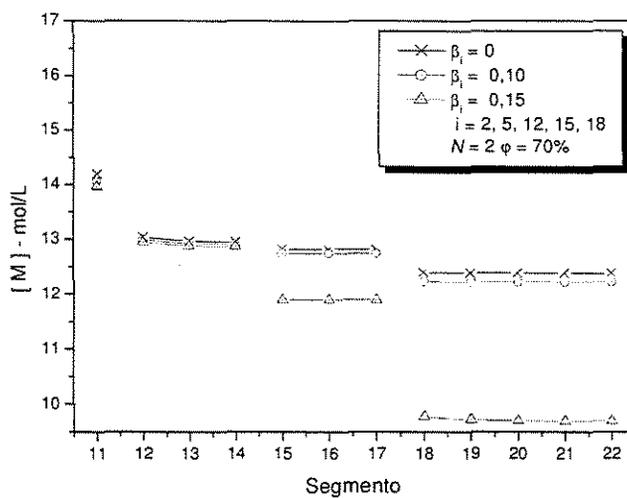


Figura 52: Influência do parâmetro  $\beta_1$  no perfil de concentração de monômero do reator B

Nos gráficos das figuras 53 e 54, são mostrados os perfis de temperatura por segmento para os reatores A e B, respectivamente, por segmento.

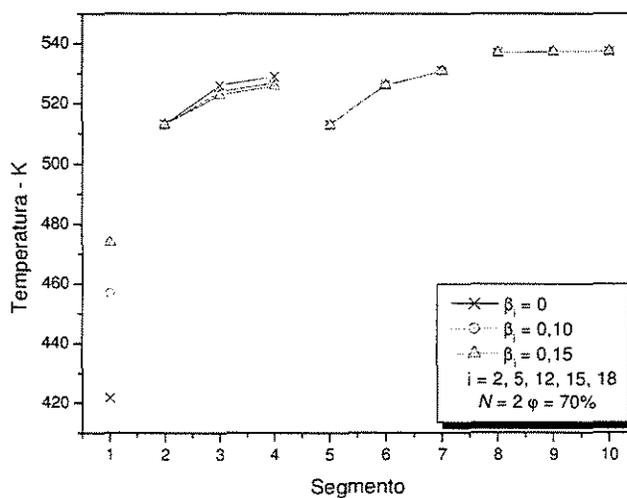
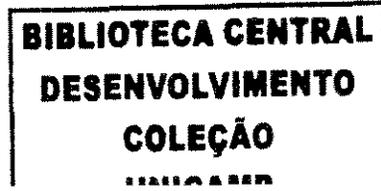


Figura 53: Influência do parâmetro  $\beta_1$  no perfil de temperatura dos segmentos do reator A



Analisando os resultados das simulações com a existência das correntes de reciclo entre as seções, dois pontos importantes podem ser observados. Primeiro, os topos dos reatores sofrem grande influência dos reciclos, pois como a reação é exotérmica, a quantidade de iniciador que é reciclada promove a reação e conseqüentemente o aquecimento dos segmentos do topo, 1 e 11, para os reatores A e B respectivamente. A ação no reator A é mais acentuada do que no reator B. Segundo, a temperatura da seção 3 do reator A é mais acentuada do que no reator B. Quando não existe reciclo do segmento 18 para o segmento 15, a massa reacional dos segmentos da seção 3 do reator B troca apenas calor sensível com a massa que deixa a seção anterior. Com a existência de um reciclo, iniciador é reciclado, promovendo reação de polimerização e conseqüentemente o aumento da temperatura na seção. Pode ser constatado pelo perfil de temperatura mostrado no gráfico da figura 54 que reciclando 15% da corrente que deixa o segmento 18 para o segmento 15, causa-se uma maior influência no perfil de temperatura nos segmentos 15, 16 e 17 do que quando se recicla 10% da corrente.

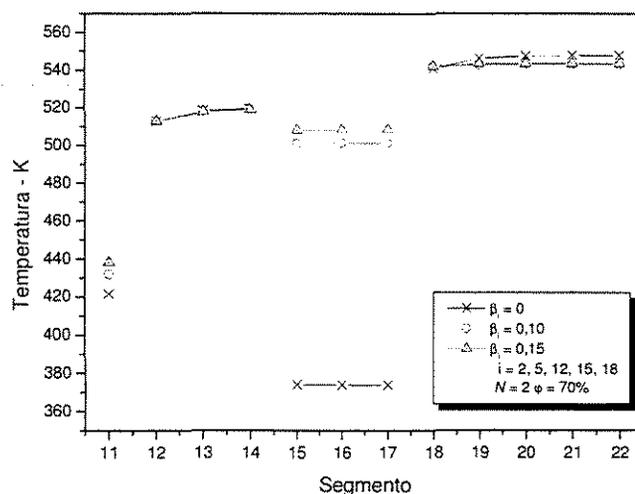


Figura 54: Influência do parâmetro  $\beta$ ; no perfil de temperatura dos segmentos do reator B

### 5.7 - Comparação com Dados Industriais

De forma a se verificar a precisão do modelo de agitação adotado, uma validação dos resultados foi proposta. Valores de condições de síntese de uma resina foram utilizados na simulação do reator autoclave. Comparações entre os dados experimentais (da planta) e resultados fornecidos pelo modelo no estado estacionário foram efetuadas para perfil de temperatura apenas, pelo fato de ser o único valor disponível. Desse modo, os parâmetros do modelo foram escolhidos para ajustar esse perfil. Existem alguns pontos de medida de temperatura ao longo do reator em operação, e podem ser visualizados na figura 56.

- Ponto 2 do reator A, segmento 4 do modelo proposto;
- Ponto 4 do reator A, segmento 7 do modelo proposto;
- Ponto 6 de reator A, segmento 10 do modelo proposto;
- Ponto 3 do reator B, segmento 17 do modelo proposto;
- Ponto 6 do reator B, segmento 22 do modelo proposto;

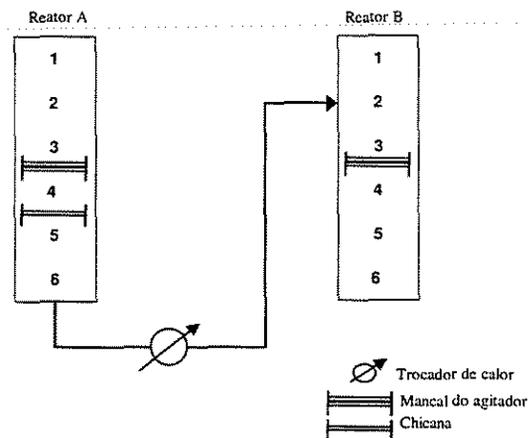


Figura 55: Pontos de medida de temperatura nos reatores A e B

O gráfico da figura 57 mostra a primeira relação entre os dados gerados pela simulação do modelo e valores da planta industrial. Para este caso, como primeira

abordagem aos dados industriais, os parâmetros do modelo de agitação utilizados foram mantidos em valores conservadores,  $N = 2$ ,  $\varphi_i = 70\%$  e  $\beta_i = 0$ .

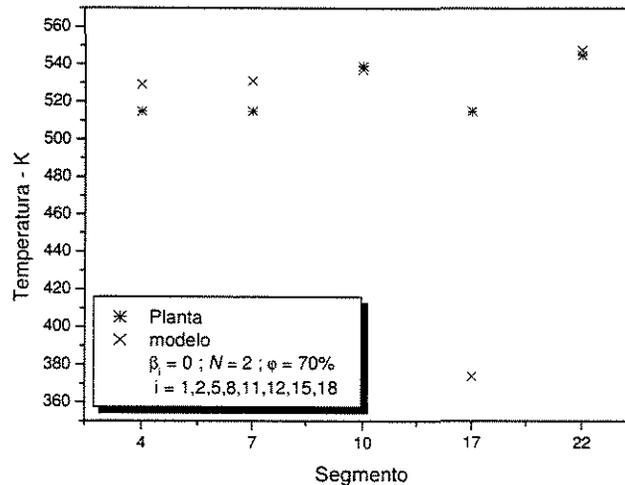


Figura 56: Comparação entre os resultados do modelo e dados experimentais

Os valores das temperaturas para os segmentos 10 e 22, representam justamente as saída dos reatores A e B respectivamente, tiveram seus valores de temperatura próximos aos valores da planta. No entanto os segmentos 4, 7 e principalmente o segmento 17 tiveram seus valores de temperaturas longe do valor industrial. O que se deve ao fato de iniciar as simulações com um reator sem recírculos entre as seções.

Devido ao fato do reator se caracterizar por ser de natureza recirculante, a política de validação do modelo se baseou na busca dos valores ótimos das frações das correntes de saída de reciclo de cada seção. De acordo com MAN (1995), valores para esse parâmetro do modelo podem ser obtidos através da análise dos perfis de temperatura, associado à características de geometria do agitador. O gráfico da figura 58 mostra a influência do parâmetro  $\beta_i$  no perfil de temperatura do reator. Como uma primeira proposta, os valores de  $\beta_i$  foram: 0, 10% e 15%. As mesma considerações feitas para a análise de  $\beta_i$  na sub-seção 4.2.1 - Análise dos parâmetros do modelo, valem para este caso. Os valores dos parâmetros  $N$  e  $\varphi_i$  foram mantidos em 2 e 70% respectivamente

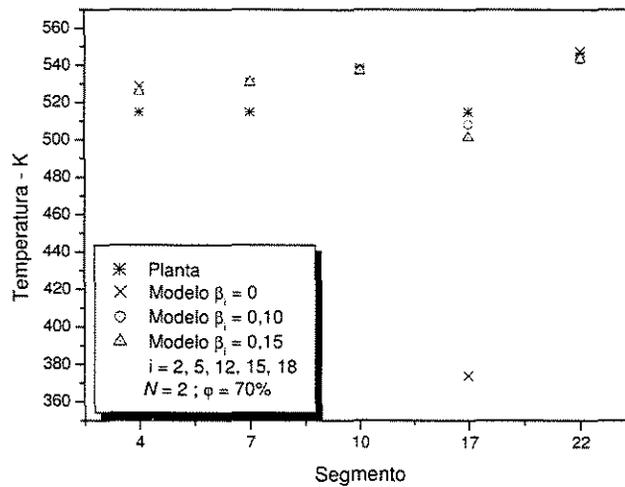


Figura 57: Comparação entre os resultados do modelo e dados experimentais – influência de  $\beta_i$

Para esses valores do parâmetro  $\beta_i$  já se observa na figura 57 uma melhora no ajuste da temperatura do modelo aos dados industriais. No entanto, para este caso de simulação os valores de cada  $\beta_i$  foram atribuídos de uma maneira uniforme, isto é, todas as correntes de reciclo permitidas dentro do reator tiveram os mesmos valores para cada simulação.

A influência do parâmetro que controla a quantidade da fração de reciclo que deixa uma seção para alimentar a seção imediatamente superior,  $\beta_i$ , não pode ser analisada em conjunto, isto é, não é possível arbitrar o mesmo valor para todas as correntes de reciclo e esperar um ajuste aos dados industriais. Esse fato deve-se principalmente à característica geométrica do agitador empregado em cada reator. O agitador é formado por várias lâminas e sua distribuição bem como suas formas ao longo do eixo do agitador, não se dão de maneira contínua. Além disso, há de se considerar a característica da massa reacional, que pode ser mais leve (mais fácil de ser reciclada) ou mais pesada (mais difícil de ser reciclada) conforme se processa a reação, ou seja, depende da posição do reator, quanto mais próxima do final do reator, maior será a quantidade de polímero na massa reacional.

Assim, iniciou-se um trabalho de busca de valores que pudessem ajustar os resultados do modelo aos dados industriais. Trabalho esse realizado por tentativa e erro, devido ao pequeno conjunto de valores conhecidos para validação.

O gráfico da figura 58 mostra uma possibilidade de ajuste. Os valores dos parâmetros  $N$  e  $\varphi_i$  foram mantidos em 2 e 70% respectivamente, enquanto que o valores do parâmetro  $\beta_i$  foram fixados conforme a tabela 7.

Tabela 7: Valores de  $\beta_i$  para ajuste do modelo aos dados de industriais

$i$	$\beta_i$
1, 8, 11	0
2, 12, 15	0,15
5	0,30
18	0,05

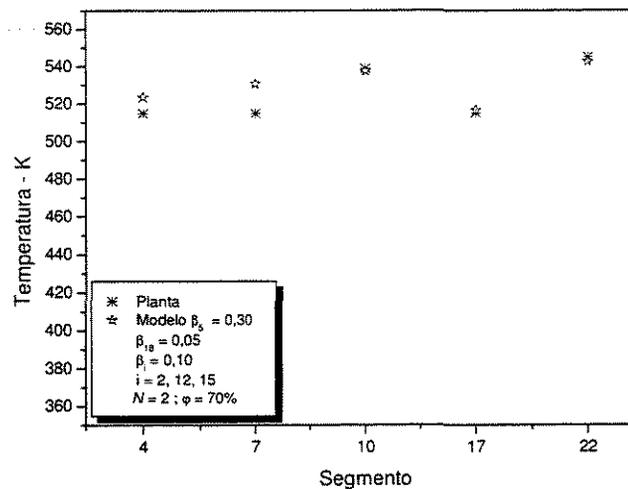


Figura 58: Ajuste do perfil de temperatura através do parâmetro  $\beta_i$

Na figura 58 pode-se observar que o ajuste que o segmento 4 apresentou uma diferença de aproximadamente 5°C entre os valores do modelo e da planta. O ajuste para o

segmento 17 foi perfeito (compare com a figura 57) sendo possível zerar a diferença entre os resultados do modelo e os da planta. Os segmentos 10 e 22 também tiveram a diferença entre os valores do modelo e os dados industriais praticamente zerados. Somente o segmento 7 apresentou uma diferença maior entre os resultados simulados e industriais. Talvez devido ao fato de não se permitir uma corrente de reciclo do segmento 8 para o segmento 5, devido a existência da chicana.



### CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

#### 6.1 – Conclusões

Neste trabalho foi desenvolvido um modelo matemático para a polimerização de etileno em um reator autoclave para a produção de polietileno de baixa densidade (*PEBD*). O principal objetivo da modelagem foi a de propor um modelo de agitação para o reator de forma a representar o padrão de mistura, bem como o desenvolvimento de balanços de massa e energia. O desenvolvimento do trabalho bem como os resultados obtidos foram apresentados. A partir da análise e discussão dos resultados é possível formular conclusões sobre o trabalho e deixar sugestões para a sua continuidade.

O objetivo principal do trabalho foi atingido, uma vez que se conseguiu caracterizar o padrão de mistura do reator através da simulação de um modelo de agitação proposto através do ajuste do perfil de temperatura do reator.

A implementação do modelo da fluido-dinâmica do sistema foi validada através da variável fluxo (gráfico da figura 40), que representa bem o escoamento da massa reacional entre os segmentos do reator e mostra como foi a evolução da massa do reator até o ponto de regime permanente.

A implementação do controlador PID para o controle da temperatura de determinados segmentos ao longo do reator através da manipulação da vazão de iniciador também foi realizada de forma satisfatória, sendo suficiente para sanar a dificuldade em manter a temperatura dos segmentos controlados em seus respectivos valores de set-point. A figura 47 ilustra o caso de controle de temperatura para os segmentos da terceira seção do reator B e é representativo para todos os outros segmentos que também tiveram suas temperaturas controladas.

Conclui-se que a maior influência nos perfis de concentração e de temperatura ao longo do reator deve-se ao parâmetro do modelo  $\beta_i$ , o que está de acordo com trabalhos publicados na literatura sobre a modelagem do padrão de mistura deste tipo de reator.

Através da estimativa de bons valores para os parâmetros do modelo, principalmente para o parâmetro fração de reciclo das seções do reator,  $\beta_i$ , bons valores para o perfil de temperatura foram obtidos por simulação quando comparados com valores industriais. A figura 58 apresentou essa comparação. Dessa forma conclui-se que uma boa capacidade preditiva do modelo foi obtida e que sua utilização em futuras simulações para o reator considerado poderão ser realizadas.

## **6.2 – Sugestões para Trabalhos Futuros**

O mecanismo cinético empregado, bem como os valores das constantes da taxa empregados na modelagem ainda podem ser refinados em um trabalho futuro. Desta forma, uma série de mecanismos propostos por diversos autores, bem como os valores das constantes da taxa propostos por eles foram colocados no anexo I dessa dissertação, de forma a orientar um trabalho com esse enfoque.

Um estudo termodinâmico do comportamento da massa reacional dentro do reator também seria uma sugestão para um grande trabalho a cerca da modelagem do reator autoclave. Há possibilidade de separação de fases dentro do reator de acordo com as condições operacionais empregadas, com isso pode-se favorecer ou desfavorecer algumas reações de transferência em cada uma das fases formadas, como o caso da transferência para polímero.

O mesmo reator autoclave também é utilizado industrialmente para a produção do copolímero etileno-acetato de vinila (EVA), portanto a partir do modelo de agitação proposto por este trabalho seria possível desenvolver um trabalho a cerca da modelagem da reação de copolimerização.

## CAPÍTULO 7

### REFERÊNCIAS

Bogdanovic, V. Z., Srdanovic, J. I. J. *Serb. Chem. Soc.*, v.51, p. 113, 1986, citado em Folie, B., Radosz, M. Phase Equilibria in High-Pressures Polyethylene Technology. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 34, p. 1501-1516, 1995.

Constantin, D., Machon, J. P. *European Polymer Journal*, v. 14, p. 703-708, 1978, citado em Folie, B., Radosz, M. Phase Equilibria in High-Pressures Polyethylene Technology. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 34, p. 1501-1516, 1995.

Coutinho, F. M. B., Mello, I. L., Maria, L. C. de S. Polietileno: Principais Tipos, Propriedades e Aplicações. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 13, n 1, p. 1-13, 2003.

Chan, W. M., Gloor, P. E., Hamielec, A. E. A Kinetic Model for Olefin Polymerization in High Pressure Autoclave Reactors. *AIChE Journal*, v. 39, p. 111-126, 1993.

Chiba, I. S., Kamei, T., Sonoda, R. *Process and Apparatus for Producing Ethylene Polymer*. SUMITOMO CHEMICAL COMPANY Ltda., Osaka, Japan, US 3,875,128. Abril 1, 1978.

Doak, K. W. Low Density Polyethylene (High-Pressure). *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, v. 6, p 387-429, 1986.

Fernandes F. A. N., Lona, L. M. F. *Introdução a Modelagem de Sistemas de Polimerização*. Campinas: 2002, 116p.

**BIBLIOTECA CENTRAL  
DESENVOLVIMENTO  
COLEÇÃO  
UNICAMP**

Fernandes, F. A. N. *Modelagem e Simulação de Reatores de Leito Fluidizado para Produção de Polímeros*. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Unicamp, 1999. 157 p. Dissertação (Mestrado).

Fernandes, F. A. N. *Modelagem e Simulação de Reatores de Polimerização e Caracterização de Polímeros*. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Unicamp, 2002. 285 p. Tese (Doutorado).

Georgakis, C., Marini, L. Low-Density Polyethylene Vessel Reactors. Part I: Steady State and Dynamic Modeling. *AIChE Journal*, v.30, p.401-409, 1984

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.

Goto, S., Yamamoto, K., Furui, S., Sugimoto, M. Computer Model for Commercial High-Pressure Polyethylene Reactor Based on Elementary Reaction Rates Obtained Experimentally. *Journal of Applied Polymer Science: Applied Polymer Symposium*, v. 36, p. 21-40, 1981.

Guitián R. Os Polietilenos. *Revista Plástico Moderno* n. 257, p. 45-48, 1995a.

Guitián R. Os Polietilenos. *Química e Derivados*, n. 332, p. 44-46, 1995b.

Gupta, S. K. Low Density Polyethylene (LDPE) Polymerization – A Review. *Current Science*, v. 56, n. 19, 1985.

Ivanchev, S. S., Kondrat'ev, Y. U. Principles for Selection of Initiators for Polymerization of Ethylene in Autoclaves Reactors. *Russian Journal of Applied Chemistry*, v.72, n.4, p.711-715, 1999.

Kwang, B. G., Choi, K. Y. Effect of Initiator Characteristics on High-Pressure Ethylene Polymerization in Autoclave Reactors. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 33, p. 211-217, 1994.

Hulburt, H. M., Katz, S. Some Problems in Particles Technology. A Statistical Mechanical Formulation. *Chemical Engineering and Science*, v.19, p. 555, 1964.

Hull, T. E., Enright, W. H., Jackson, K. R.. *User's Guide for DVERK – A Subroutine for Solving Non-Stiff ODEs*. Toronto: Department of Computer Science, University of Toronto, Technical, Report 100, 1976.

Kiparissiedes, C., Verros, G, MacGregor, J. F. Mathematical Modeling, Optimization, and Quality Control of High-Pressure Ethylene Polymerization Reactors. *Journal of Macromolecular Science – Review in Macromolecular Chemistry and Physics*, v. C33, n 4, p. 437-527, 1993.

Lorenzini, P., Pons, M., Villiermaux, J. Free-Radical Polymerization Engineering – IV. Modeling Homogeneous Polymerization of Ethylene: Determination of Model Parameters and Final Adjustment of Kinetic Coefficients. *Chemical Engineering Science*, v. 47 n. 15/16, p. 3981-3988, 1992.

Luft, G., Bitsch, H., Seidl, H. Effectiveness of Organic Peroxide Initiators in the High-Pressure Polymerization of Ethylene. *Journal of Macromolecular Science – Chemistry*, v. A11 n. 6, p 1089-112, 1977.

Luyben, W. L. *Process Modeling, Simulation, and Control for Chemical Engineers*. New York: McGraw-Hill, 1990, 725p.

Man, C.W. *Modelagem Matemática e Aplicação de Rede Neuronal no Sistema de Copolimerização de Oleifinas a Alta Pressão*. São Paulo: Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 1995, 229 p. Tese (doutorado).

Mano, E. B. *Introdução a Polímeros*. São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda, 1985, 111 p.

Marano Jr, J. P. Polymer Production Technology, Intensive Short Course (A.E. Hamielec, Ed.), 1976, citado por Kiparissides, C., Verros, G, MacGregor, J. F. Mathematical Modeling, Optimization, and Quality Control of High-Pressure Ethylene Polymerization Reactors. *Journal of Macromolecular Science – Review in Macromolecular Chemistry and Physics*, v. C33, n 4, p. 437-527, 1993.

Odian, G. *Principles of Polymerization*. New York: Wiley Interscience, 1991, 768 p.

Pereira, Y. G. *Modelagem e Simulação Termodinâmica de Plantas de Polietileno*. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Unicamp, 2005. Dissertação (Mestrado) – em andamento.

Pladis, P., Kiparissides, C. Dynamic Modeling of Multizone, Multifeed High-Pressure LDPE Autoclaves. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 73, p. 2327-2348, 1999.

Petru, J. CMAI Outlook for Polyolefins, 2001, *CMAI News*.

Ray, H. W. On the Mathematical Modeling of Polymerization Reactors. *Journal of Macromolecular Science Chemistry*, v. C (8), n.1, p.1-56, 1972.

Reto, M. A. S. *Revista Plástico Moderno*, n. 354, 2004.

Rhoden, D. CMAI Completes 2000 World Polyolefins Analysis, *CMAI News*.

Seidl, H., Luft, G. Peroxide as Initiators for High-Pressure Polymerization. *Journal of Macromolecular Science – Chemistry*, v. A15, n. 1, p. 1-33, 1981.

Singstad, P. *Modeling and Multivariable Control of High Pressure Autoclave Reactors for Polymerization of Ethene*. Trondheim: Norwegian Institute of Technology, University of, Norway, 1992, 266 p. Tese (Doutorado).

Sittig, M. Polyolefin Production Processes: Latest Developments. Low Density Polyethylene Processes. *Chemical Technology Review* n. 70, 1976.

Shirodkar, P. P., Tsien, G. O. A Mathematical Model for the Production of Low Density Polyethylene in a Tubular Reactor. *Chemical Engineering and Science*, v. 41, n. 4, p. 1031-1038, 1986.

van Heeden, C. The Characteristics of a Homogenized Reactor for Polymerization of Ethylene. *Chemical Engineering Science*, v. 8, p. 133-145, 1958. Citado por: Singstad, P. *Modeling and Multivariable Control of High Pressure Autoclave Reactors for Polymerization of Ethene*. Trondheim: Norwegian Institute of Technology, University of, Norway, 1992, 266 p. Tese (Doutorado).

Villa, C. M., Dihora, J. O., Ray, W. H., Effects of Imperfect Mixing on Low-Density Polyethylene Reactor Dynamics. *AIChE Journal*, v. 44, n. 7, p. 1646-1656, 1998.

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, p. 2243-2262, 1992.

Zhang, S. X., Ray, H. W. Modeling of Imperfect Mixing and its Effects on Polymer Properties. *AIChE Journal*, v.43, n.5, 1997

## Mecanismos Cinéticos e Valores para as Constantes das Taxas

Expressão para cálculo da constante da taxa

$$k = k_0 \cdot \exp\left[-\left(\frac{E_a + \Delta v \cdot P}{R \cdot T}\right)\right]$$

Mecanismos cinéticos disponíveis na literatura para o caso da polimerização via radical livre de etileno em reatores autoclaves e/ou tubulares a alta pressão.

Tabela AI-1: Mecanismo cinético e constante da taxa proposta por GOTO et al (1980)

	$k_0$	$E_a$	$\Delta v$
Propagação	$1,56 \cdot 10^8$	44045	$-1,97 \cdot 10^{-5}$
Terminação por combinação	$8,33 \cdot 10^7$	12560	$1,30 \cdot 10^{-5}$
Transferência de cadeia para solvente (n-hexano)	$3,42 \cdot 10^7$	53675	$-1,95 \cdot 10^{-5}$
Transferência para polímero.)	$4,86 \cdot 10^8$	58950	$4,40 \cdot 10^{-6}$
<i>Backbiting</i>	$1,02 \cdot 10^9$	54554	$-2,35 \cdot 10^{-5}$
Beta-Cisão 3*	$1,62 \cdot 10^8$	65984	$-2,26 \cdot 10^{-5}$
Beta-Cisão 2**	$2,36 \cdot 10^7$	60834	$-1,97 \cdot 10^{-5}$

\* Beta cisão de radicais terciários

\*\* Beta cisão de radicais secundários

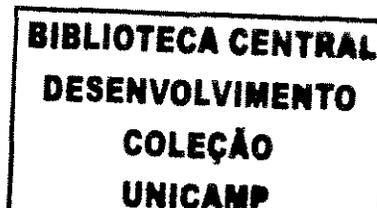


Tabela AI-2: Mecanismo cinético e constante da taxa proposta por LORENZINI et al (1992)

	$k_0$	$E_a$	$\Delta v$
Propagação	$4,80 \cdot 10^7$	30200	$-1,63 \cdot 10^{-5}$
Terminação por combinação	$2,06 \cdot 10^9$	6440	$1,26 \cdot 10^{-5}$
Transferência para polímero	$1,03 \cdot 10^6$	21300	$3,71 \cdot 10^{-5}$
Transferência para modificador (propano)	$1,47 \cdot 10^8$	53300	$-9,02 \cdot 10^{-6}$
Transferência para modificador (propeno)	$9,10 \cdot 10^8$	47800	$5,52 \cdot 10^{-5}$
Beta-Cisão 3*	$1,02 \cdot 10^{15}$	60000	$1,41 \cdot 10^{-4}$
Beta-Cisão 2*	$1,11 \cdot 10^{10}$	33900	$-6,18 \cdot 10^{-5}$
<i>Backbiting</i>	$6,80 \cdot 10^{11}$	40100	$1,72 \cdot 10^{-5}$

Tabela AI-3: Mecanismo cinético\* e constante da taxa proposta por GUPTA (1985)

	$k_0$	$E_a$
Propagação	$2,95 \cdot 10^7$	29689
Terminação por combinação	$1,60 \cdot 10^9$	10048
Transferência para polímero	$9,00 \cdot 10^5$	37681
<i>Backbiting</i>	$2,95 \cdot 10^8$	39427

$$*P = 2000 \text{ atm}; k = k_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{R \cdot T}\right)$$

Tabela AI-4: Mecanismo cinético e constante da taxa proposta por MARANO JR (1976)

	$k_0$	$E_a$	$\Delta v$
Propagação	$5,89 \cdot 10^7$	29724	$-2,30 \cdot 10^{-5}$
Terminação por combinação	$1,08 \cdot 10^9$	1248	$-1,40 \cdot 10^{-5}$
Terminação por desproporcionamento	$3,25 \cdot 10^8$	0	$5,00 \cdot 10^{-6}$
Transferência para monômero	$5,82 \cdot 10^5$	46264	$-2,00 \cdot 10^{-5}$
Transferência para polímero	$4,12 \cdot 10^5$	32255	$-2,00 \cdot 10^{-5}$

Tabela AI-5: Mecanismo cinético e constante da taxa proposta por PLADIS e KIPARISSIDES (1998)

	$k_0$	$E_a$	$\Delta v$
Propagação	$1,25 \cdot 10^8$	33767	$-1,97 \cdot 10^{-5}$
Terminação por combinação	$1,25 \cdot 10^9$	4184	$1,30 \cdot 10^{-5}$
Terminação por desproporcionamento	$1,25 \cdot 10^9$	4184	$1,30 \cdot 10^{-5}$
Transferência para monômero	$1,25 \cdot 10^5$	33767	$-1,97 \cdot 10^{-5}$
Transferência para polímero	$4,38 \cdot 10^8$	54936	$4,40 \cdot 10^{-6}$
Transferência para solvente	$2,62 \cdot 10^7$	49664	$-1,95 \cdot 10^{-5}$
Beta cisão	$1,29 \cdot 210^7$	47153	$-1,68 \cdot 10^{-5}$
Reação com dupla ligação terminal	$1,25 \cdot 10^6$	33767	$-1,97 \cdot 10^{-5}$
<i>Backbiting</i>	$7,80 \cdot 10^8$	44225	$-1,59 \cdot 10^{-5}$

Tabela AI-6: Mecanismo cinético e constante da taxa proposta por ZHANG e RAY (1997)

	$k_0$	$E_a$	$\Delta v$
Propagação	$1,14 \cdot 10^7$	29689	$-1,97 \cdot 10^{-5}$
Terminação por combinação	$3,00 \cdot 10^9$	10048	$1,30 \cdot 10^{-5}$
Transferência para polímero	$1,11 \cdot 10^6$	37681	$4,40 \cdot 10^{-6}$
Transferência para monômero	$2,92 \cdot 10^6$	46226	$-2,00 \cdot 10^{-5}$
<i>Backbiting</i>	$2,95 \cdot 10^7$	37748	$-2,35 \cdot 10^{-5}$
Beta cisão	$1,04 \cdot 10^{12}$	83736	$-1,92 \cdot 10^{-5}$

Tabela AI-7: Mecanismo cinético e constante da taxa proposta por SHIRODKAR e TSIEN (1986)

	$k_0$	$E_a$	$\Delta v$
Propagação	$5,80 \cdot 10^7$	32527	$-2,1 \cdot 10^{-5}$
Terminação por combinação	$2,80 \cdot 10^8$	1248	$1,0 \cdot 10^{-6}$
Terminação por desproporcionamento	$1,30 \cdot 10^8$	0	0
Transferência para polímero	$7,50 \cdot 10^6$	37438	$1,6 \cdot 10^{-6}$
<i>Backbiting</i>	$1,30 \cdot 10^9$	41596	0

Tabela AI-8: Mecanismo cinético e constante da taxa proposta por GHIASS e HUTCHINSON (2003)

	$k_0$	$E_a$	$\Delta v$
Propagação	$1,880 \cdot 10^7$	34269	$-2,70 \cdot 10^{-5}$
Terminação por combinação	$8,110 \cdot 10^8$	4593	$1,56 \cdot 10^{-5}$
Transferência para monômero	$3,420 \cdot 10^7$	75872	$-5,52 \cdot 10^{-6}$
Transferência para polímero	$1,020 \cdot 10^8$	49103	$3,35 \cdot 10^{-6}$
Beta cisão	$1,292 \cdot 10^7$	47101	$-1,68 \cdot 10^{-5}$
<i>Backbiting</i>	$1,600 \cdot 10^8$	45739	$2,29 \cdot 10^{-5}$