



UNICAMP

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO

MESTRADO

DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS

**MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE
REATORES DE LEITO FLUIDIZADO PARA
PRODUÇÃO DE POLÍMEROS**

Fabiano André Narciso Fernandes

Março de 1999

Campinas - SP

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS

MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE
REATORES DE LEITO FLUIDIZADO PARA
PRODUÇÃO DE POLÍMEROS

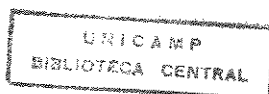
Fabiano André Narciso Fernandes

Orientadora – Profa. Dra. Liliane Maria Ferrareso Lona Batista

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química
como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em
Engenharia Química.

Março de 1999

Campinas - SP



UNIDADE	BC
N.º CHAMADA:	UNICAMP
	F391m
V.	Ex.
TOMBO BC/	37505
PROC.	229/99
C	☐
D	☒
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	29/04/99
N.º CPD	

CM-00122781-3

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

F391m Fernandes, Fabiano André Narciso
Modelagem e simulação de reatores de leito
fluidizado para produção de polímeros. / Fabiano
André Narciso Fernandes.--Campinas, SP: [s.n.], 1999.

Orientadora: Liliane Maria Ferrareso Lona Batista
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Reatores fluidizados. 2. Polímeros. 3. Polietileno.
I. Batista, Liliane Maria Ferrareso Lona. II.
Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de
Engenharia Química. III. Título.

Esta versão corresponde a redação final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química defendida pelo Eng. Fabiano André Narciso Fernandes e aprovada pela Comissão Julgadora em 02 de Março de 1999.



Profa. Dra. Liliane Maria Ferrareso Lona Batista

Orientadora

Dissertação de Mestrado defendida e aprovada em 02 de março de 1999 pela
banca examinadora constituída pelos professores doutores:



Profa. Dra. Liliane Maria Ferrareso Lona Batista

Orientadora



Prof. Dr. Reinaldo Giudici



Prof. Dr. Rubens Maciel Filho

*Dedico esta tese aos meus pais e avós
que tanto contribuíram para minha
formação como pessoa e como profissional,
por seu amor e anos de dedicação*

AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer a todos que ajudaram e contribuíram para com esta tese, seja diretamente ou indiretamente, seja por ajudar com os problemas relativos à tese, por meio de sua amizade, ou pelo simples fato de estar por perto.

Especialmente à Professora Liliane pela excelente orientação dada durante a realização desta tese, pela amizade e por sua dedicação.

À FAPESP pela concessão da bolsa de mestrado e pelo financiamento do trabalho, sem a qual seria impossível dispensar uma dedicação exclusiva a esta tese.

Ao relator da FAPESP, e aos professores Rubens, Reginaldo e Reinaldo pelas análises e comentários tecidos para melhor elaboração da tese.

Aos amigos e amigas que tanto apoio deram durante os dois anos em que estive em Campinas. Em especial para a Daniela, Karla, Cazuza, Carlão e Flaviana.

Às companheiras de laboratório, Pauline, Marcia e Sueli, pela amizade e pelas muitas horas de descontração.

Aos companheiros de república, Marcos, Edilvo, Júlio e Márcio, por me aguentarem morando junto por tanto tempo.

À Eunir, secretária do DPQ/FEQ, pela ajuda dada para resolver os problemas burocráticos e também por sua amizade.

À professora Maria Regina e ao professor Rubens, por ceder espaço físico em seu laboratório durante mais de um ano, para que pudesse trabalhar com maior conforto.

À natureza, que não mandou nenhum raio para pifar o computador, companheiro velho de guerra, que tanto trabalhou durante toda a tese.

SUMÁRIO

NOMENCLATURA	v
RESUMO	ix
ABSTRACT	x
CAPÍTULO 1	
INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 2	
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	8
2.1 Polimerização	8
2.1.1 Formas de Polimerização	8
2.1.1.1 Polimerização via Radicais-Livres	8
2.1.1.2 Polimerização Catiônica	10
2.1.1.3 Polimerização por Coordenação	10
2.1.2 Processos de Polimerização	11
2.1.2.1 Polimerização Bulk ou em Massa	11
2.1.2.2 Polimerização em Solução	14
2.1.2.3 Polimerização por Precipitação	15
2.1.2.4 Polimerização por Suspensão	15
2.1.2.5 Polimerização por Emulsão	16
2.1.2.6 Polimerização em Fase Gasosa	17
2.1.2.7 Comparação entre os Processo de Polimerização	17
2.1.3 Processos Comerciais em Fase Gasosa	18
2.1.3.1 Processo UNIPOL - Union Carbide	18
2.1.3.2 Processo UNIPOL Modificado	20
2.1.3.3 Processo BP Chemical - British Petroleum Chemical	21
2.1.3.4 Processo BASF	23
2.1.3.5 Comparação entre os Processo de Produção de Polietileno em Fase Gasosa	24
2.2 Reator de Leito Fluidizado	24
2.3 Reator de Mistura Perfeita (CSTR)	24
2.4 Cinética de Copolimerização do Polietileno	26
2.4.1 Modelo de Choy & Ray (1985) e de McAuley et al. (1994)	26
2.4.2 Modelo de Feucht et al. (1985)	27
2.4.3 Modelo de McAuley et al. (1990)	28
2.5 Propriedades Físicas e Mecânicas do Polietileno	30

CAPÍTULO 3

MODELOS PARA REATOR DE LEITO FLUIDIZADO	32
3.1 Modelo de Choi & Ray (1985)	32
3.2 Modelo de McAuley et al. (1994)	36
3.3 Modelo Simplificado de McAuley et al. (1994)	40
3.3.1 Resolução do Modelo	42
3.3.2 Resultados e Discussões	42

CAPÍTULO 4

MODELO DIFERENCIAL PARA O REATOR EM FASE GASOSA	48
4.1 Introdução	48
4.2 Desenvolvimento do Modelo Diferencial	49
4.3 Resolução do Modelo	54
4.4 Resultados e Discussões	57
4.5 Análise Paramétrica do Modelo	59
4.5.1 Análise Comparativa	73
4.6 O Problema das Condições de Contorno	76

CAPÍTULO 5

PREDIÇÃO DOS PARÂMETRO DE QUALIDADE	80
5.1 Introdução	80
5.2 Cinética de Copolimerização de Polietileno	81
5.2.1 Mecanismo de Reação	81
5.3 Desenvolvimento do Modelo de Predição da Distribuição de Peso Molecular	85
5.3.1 Balanço Molares das Espécies	86
5.3.2 Aplicação do Método dos Momentos	88
5.3.3 Predição dos Parâmetros de Qualidade via o Método dos Momentos	90
5.4 Resolução do Modelo	92
5.5 Predições do Modelo	92
5.5.1 Influência da Concentração das Espécies e do Catalisador no Grau de Polietileno Produzido	98
5.5.2 Análise Comparativa da Influência da Concentração das Espécies e do Catalisador no Polietileno Formado	110

CAPÍTULO 6**ASSOCIAÇÃO DOS MODELOS DO REATOR E DA CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO POLIETILENO** 112

6.1 Introdução	112
6.2 Modificações no Modelo do Reator	112
6.3 Modificações no Modelo de Caracterização Físico-Química	116
6.4 Resolução do Sistema	120
6.5 Resultados e Discussão	125
6.6 Comparação entre o Método dos Momentos Usado Isoladamente e em Associação com o Modelo do Reator na Previsão das Propriedades do Polietileno	136
6.6.1 Caso 1 - Tempos de Polimerização Iguais	136
6.6.2 Caso 2 - Concentrações de Saída Iguais	138
6.6.3 Caso 3 - Presença da Transferência de Massa entre as Fases Bolha e Emulsão	140
6.7 Considerações Finais	142

CAPÍTULO 7**MODELO PARA O REATOR CSTR** 144

7.1 Introdução	144
7.2 Mecanismo de Reação	144
7.3 Modelo para o Reator de Mistura Perfeita	145
7.4 Resolução do Sistema	151
7.5 Resultados	151
7.6 Análise Paramétrica	155

CAPÍTULO 8**COMPARAÇÃO TÉCNICO-ECONÔMICA** 158

8.1 Introdução	158
8.2 Comparação Técnica	158
8.3 Comparação Econômica	161

CAPÍTULO 9***CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS*** _____ ***174******9.1 Conclusões*** _____ ***174******9.2 Trabalhos Futuros*** _____ ***177******REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS*** _____ ***179******APÊNDICE 1******DADOS PADRÕES PARA AS SIMULAÇÕES*** _____ ***183******APÊNDICE 2******CINÉTICA DE POLIMERIZAÇÃO POR RADICAIS LIVRES*** _____ ***185******APÊNDICE 3******PROBLEMA DE FECHAMENTO DOS MOMENTOS*** _____ ***187***

NOMENCLATURA

A	Área [cm]
C	Concentração
c_p	Capacidade Calorífica [kJ/g.K]
d	Diâmetro [cm]
D	Diâmetro [cm]
D	Difusividade
DB	Diâmetro da Bolha [cm]
E	Energia de Ativação [kJ/mol]
F^*	Fluxo Mássico de Sítios Ativos Potenciais [mol/s]
g	Gravidade [cm/s ²]
H	Altura [cm]
H^*	Hidrogênio Molecular
H ₂	Hidrogênio
H _m	Coefficiente de Transferência Térmica
I	Iniciador
I _m	Concentração de Impurezas
J	Energia Necessária para Manter a Temperatura do Reator Constante
k	Constante Cinética
K _m	Coefficiente de Transferência de Massa
ka	Constante Cinética de Desorção de Impurezas
kd	Constante Cinética de Decomposição de Iniciador
kdI	Constante Cinética de Adsorção de Impurezas
kds	Constante Cinética de Desativação
kf	Constante Cinética de Formação
kfh	Constante Cinética de Transferência de Cadeia para Hidrogênio
kfm	Constante Cinética de Transferência de Cadeia para Monômero

kfr	Constante Cinética de Transferência de Cadeia para Modificador
kfs	Constante Cinética de Transferência de Cadeia Espontânea
kh	Constante Cinética de Iniciação de Sítio Ativo Terminado com Hidrogênio Molecular
ki	Constante Cinética de Iniciação
kp	Constante Cinética de Propagação
kt1	Constante Cinética de Terminação por Desproporcionamento
kt2	Constante Cinética de Terminação por Combinação
ktr3	Constante Cinética de Transferência de Cadeia para Polímero
ktr4	Constante Cinética de Transferência de Cadeia Intramolecular
L	Altura do Reator [cm]
m	Peso Molecular Médio dos Monômeros
M	Concentração de Monômero
MI	Índice de Fluidez
M_n	Peso Molecular Médio Numérico [g/mol]
M_w	Peso Molecular Médio Ponderal [g/mol]
M_w	Peso Molecular [g/mol]
M_z	Peso Molecular Médio Z
N^*	Concentração de Sítios Ativos Potenciais
N	Concentração de Sítios Ativos Iniciados
P	Concentração de Polímero Morto
P_{SA}^j	Proporção de Sítios Ativos j no Catalisador
P_{CAT}^{AS}	Proporção de Sítios Ativos no Catalisador
PEAD	Polietileno de Alta Densidade
PEBD	Polietileno de Baixa Densidade
PEBDL	Polietileno de Baixa Densidade Linear
Q	Momento do Polímero Morto
Q	Vazão Volumétrica de Retirada de Polímero [cm ³ /s] (Cap 3)
q_{cat}	Fluxo Mássico de Catalisador [g/s]
r	Tamanho da Cadeia Polimérica
R	Concentração de Polímero Vivo

R^*	Concentração de Radicais Livres
Re	Reynolds
R_p	Taxa de Reação
t	Tempo [s]
T	Temperatura [K]
U	Velocidade [cm/s]
U_h	Coefficiente de Transferência de Calor na Parede
V	Volume
W_i	Fração Mássica de i no Meio Reacional
X	Concentração de Modificador
X_{cat}	Fração Mássica de Catalisador no Polímero [g_{cat}/g_{pol}]
Y	Momento do Polímero Vivo
z	Posicionamento na Altura do Reator [cm]
Z	Polidispersidade
α^i	Porcentagem de Cadeias Poliméricas com Monômero i Terminal
ε	Porosidade
δ	Fração Volumétrica das Bolhas no Reator
ΔH	Calor de Reação [kJ/g]
η	Viscosidade Aparente [cP]
ρ	densidade [g/cm^3]
μ	Viscosidade
χ	Proporção Mássica de Polímero Formado em Função do Catalisador Alimentado
τ	Tempo de Residência [s]

Subíndices

0	Valor Inicial ou de Referência
b	Bolha
c	Nuvem

D	Sítio Catalítico Desativado
DIH	Sítio Catalítico Envenenado por Hidrogênio Molecular
DI	Sítio Catalítico Envenenado
e	Emulsão
g	Gás
inf	Ambiente
m	média
mf	Mínima Fluidização
pol	Polímero
ref	Referência
s	Sólido
T	Terminal
w	Parede

RESUMO

FERNANDES, Fabiano André Narciso. *Modelagem e Simulação de Reatores de Leito Fluidizado para Produção de Polímeros*. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 1999. Xxx p. Tese (Mestrado)

Os processos de polimerização representam um aspecto importante na indústria de processamento químico. Atualmente, o polietileno é o polímero mais consumido em todo o mundo, representando mais de 40% do consumo e produção de termoplásticos (1998).

Desde o final da década de 80, o polietileno também passou a ser produzido em reatores de leito fluidizado via tecnologia de fase gasosa. Porém ainda existe a necessidade de um estudo mais aprofundado desta tecnologia, em especial na área de modelagem do reator de leito fluidizado para produção de poliolefinas.

O objetivo principal deste trabalho é desenvolver um software que seja capaz de prever o comportamento hidrodinâmico do reator de leito fluidizado e de caracterizar o polímero produzido no reator, de acordo com as condições operacionais estabelecidas para o reator.

Um novo modelo fenomenológico foi desenvolvido para o reator de leito fluidizado usado na produção de polímeros. Este modelo é capaz de simular o comportamento do reator de leito fluidizado, prevendo os gradientes de concentração e temperatura ao longo do reator nas duas fases presentes no reator (fases bolha e emulsão); a produção de polietileno e a segregação das partículas no reator. Modelos anteriores, encontrados na literatura, apenas previam os gradientes de concentração e temperatura na fase bolha e a produção de polímero.

Um modelo matemático para a predição das características físico-químicas do polietileno também foi desenvolvido baseando-se no método dos momentos, que por sua vez foi expandido para comportar a presença de duas fases e troca de massa entre as fases.

A associação dos modelos do reator de leito fluidizado e o modelo de caracterização das propriedades do polietileno foi feita de forma a permitir a caracterização do polímero formado, a partir das condições operacionais impostas ao reator de leito fluidizado. Para realizar esta associação, inédita em termos de literatura científica, um método de solução numérica teve de ser elaborado.

Um modelo para o reator CSTR para produção do polietileno também foi desenvolvido, permitindo o estudo das características do polietileno formado pelas condições operacionais do reator CSTR, de forma a permitir uma comparação técnico-econômica entre os reatores tipo CSTR e de leito fluidizado.

PALAVRAS CHAVE: Modelagem, Simulação, Reator de Leito Fluidizado, Polimerização, Polietileno.

ABSTRACT

FERNANDES, Fabiano André Narciso. *Modelagem e Simulação de Reatores de Leito Fluidizado para Produção de Polímeros*. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 1999. Xxx p. Tese (Mestrado)

Polymerization processes represent an important sector of the chemical processing industry. Nowadays, polyethylene is, worldwide, the most consumed polymer, representing more than 40% of all thermoplastic consumption and production (1998).

Since the end of the 80's, polyethylene has been also produced in fluidized bed reactors by gas phase technology. But there is, still, the necessity to deepen the study this new technology, specially in the fluidized bed reactor modeling area.

The main goal of this thesis is to develop a software capable to predict the hydrodynamic behavior of the fluidized bed reactor, and to characterize the polymer produced in the reactor, according to the operational conditions set for the reactor.

A new phenomenological model was developed for the fluidized bed reactor used in polymer production. This model is capable to simulate the fluidized bed reactor behavior, previewing temperature and concentration gradients throughout the reactor height in both phases present in the reactor (bubble and emulsion phases); the polyethylene production and particle segregation in the reactor. Late models, found in the literature, only preview temperature and concentration gradients in the bubble phase and the polymer production.

A mathematical model for the previewing of the physicochemical characteristics of polyethylene was also developed based on the method of moments, which has been expanded to support the presence of two phases and mass interchange between phases.

The association of the fluidized bed reactor model and the model for polyethylene properties characterization was done in order to permit the characterization of the polyethylene produced from the operational conditions set for the fluidized bed reactor. To make this association, a numerical solution method was developed.

A model for a CSTR, used for polyethylene production, was also developed, permitting the study of the polymer characteristics produced from the operational conditions set for the CSTR. This has allowed a tecno-economical comparison between the CSTR and fluidized bed reactors.

KEYWORDS: Modeling, Simulation, Fluidized Bed Reactor, Polymerization, Polyethylene.

Capítulo 1**Introdução**

As resinas de polietileno, que começaram a ser produzidas comercialmente há mais de 50 anos, representaram um consumo mundial em torno de 38 milhões de toneladas em 1995, correspondendo a um faturamento ao redor de US\$ 40 bilhões. Os polietilenos participam com 44% do consumo mundial de termoplásticos e demandam 50% da produção mundial de eteno. Mais de 180 empresas produzem polietilenos, significando uma capacidade mundial de produção de cerca de 45 milhões de toneladas/ano. Sendo largamente usado em todo o mundo devido as suas propriedades químicas e físicas versáteis.

Nos últimos anos, as indústrias de polímeros vêm se dedicando bastante na determinação de condições ótimas para polimerização (Villermaux & Blavier, 1984). As indústrias estão agora desenvolvendo pesquisas objetivando uma melhor compreensão da relação entre condições de operação e a qualidade do polímero produzido.

As propriedades físicas de um polímero comercial dependem da distribuição de seu peso molecular, e a natureza desta distribuição é determinada pelo tipo de reator químico que é escolhido para a produção do polímero (Brooks, 1985). Na literatura, é normalmente classificado PEAD (polietileno de alta densidade); PEBD (polietileno de baixa densidade) e PEBDL (polietileno de baixa densidade linear).

Tipo	Sigla	Densidade
polietileno de baixa densidade	PEBD/PEBDL	0.910 a 0.930 g.cm ⁻³
polietileno de alta densidade	PEAD	0.930 a 0.970 g.cm ⁻³

A demanda do polietileno encontra-se dividida entre a maior rigidez do PEAD e a flexibilidade dos polietilenos de baixa densidade. O PEBD e o PEBDL competem entre si, cada um apresentando vantagens específicas (por exemplo, o PEBD apresenta maior transparência enquanto que o PEBDL tem maior resistência). O PEAD, sendo rígido e

pouco fluido, presta-se à produção de filamentos, moldagem a sopro e artigos como engradados, caixas, estrados e tambores. O PEBD é bem mais flexível e fluido, o que o torna adequado a filmes para sacos plásticos, garrafas, brinquedos e revestimentos de fios/cabos. Por sua vez, o PEBDL possibilita produzir fios e películas mais finas, resistentes e recicláveis, tendendo a substituir o PEBD tradicional.

Entre os maiores segmentos consumidores de resinas de polietileno destacam-se os filmes e laminados, que representam praticamente a metade do consumo mundial (figura 1.1).

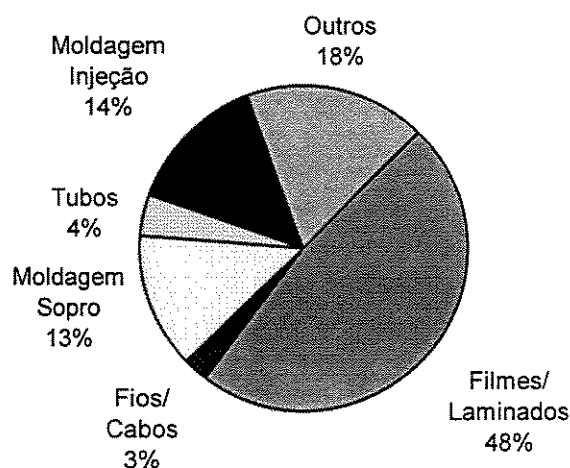


Figura 1.1. Aplicação das Resinas de Polietileno no Cenário Mundial

Já no Brasil, o perfil de consumo dos polietilenos é relativamente diferente do padrão mundial apresentado em 1994, uma vez que no país há um maior consumo para filmes/laminados (figura 1.2).

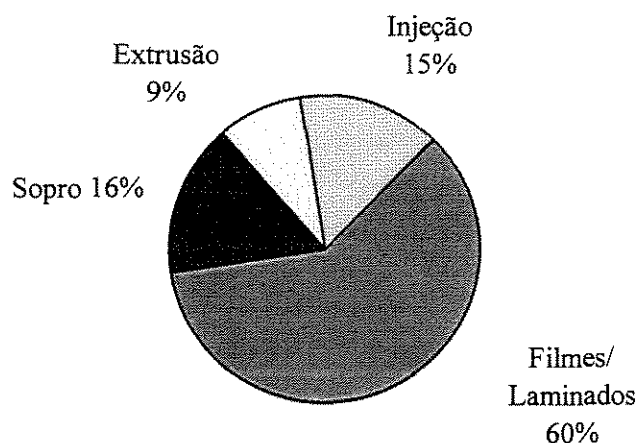


Figura 1.2. Aplicações das Resinas de Polietileno no Brasil

A capacidade instalada atual de polietilenos no Brasil é de 1,43 milhão de ton/ano, representando 3% da capacidade mundial. No país existem sete produtores de polietilenos, mas apenas OPP e Politen, que respondem por 47% da atual capacidade instalada, produzem os três tipos de polietilenos. As demais empresas são monoprodutoras (Triunfo / Union Carbide com o PEBD; Polialden / Polisol / Solvay com o PEAD). Pela relação dos investimentos programados para o setor químico, existem projetos que representam aumento de 670 mil t/a na oferta de polietilenos até o ano 2000.

Pelo lado da demanda constata-se que o mercado brasileiro de polietilenos, em 1995, representou um consumo de 1,1 milhão de toneladas, onde o PEBD participou com 46% deste total, o PEAD com 42% e o PEBDL com 12%. As importações, antes inexpressivas, agora suprem 10% das necessidades brasileiras de polietilenos.

A figura 1.3 ilustra a evolução da demanda no Brasil dos polietilenos, bem como o nível de utilização médio das plantas nos últimos onze anos, onde se pode constatar que na maioria dos anos essas taxas foram bem superiores à média mundial, uma vez que os produtores nacionais tiveram um bom desempenho nas exportações.

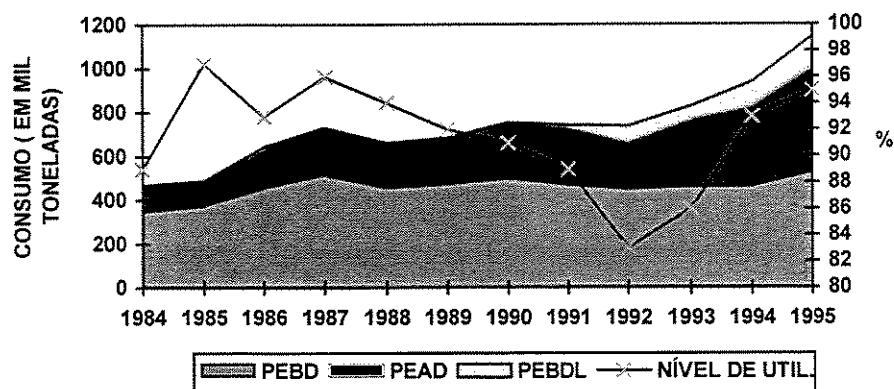


Figura 1.3. Evolução da Produção de Polietilenos no Brasil

Fonte: ABIQUIM/AO1-GESET4 (BNDES).

A demanda brasileira de polietilenos cresceu 8.5% ao ano nos últimos onze anos. Por ser o PEBDL um produto relativamente novo no Brasil, considera-se que o seu consumo significativo se iniciou na década de 90, sendo o seu crescimento médio anual no período 92/95 de 23% ao ano. Quanto aos demais, o PEAD apresentou um aumento médio de 13.5% ao ano entre os anos 1984-95, enquanto que o PEBD apresentou taxa de crescimento no período 1984-95 da ordem de 3.8% ao ano.

Para a projeção do mercado brasileiro até o ano 2005, espera-se um aumento médio anual de 5.8% ao ano da demanda de polietilenos neste período. No ano 2000 onde o superavit será o mais acentuado, o setor terá de exportar mais de 20% da sua produção, a fim de obter um nível de utilização de 90% para suas plantas.

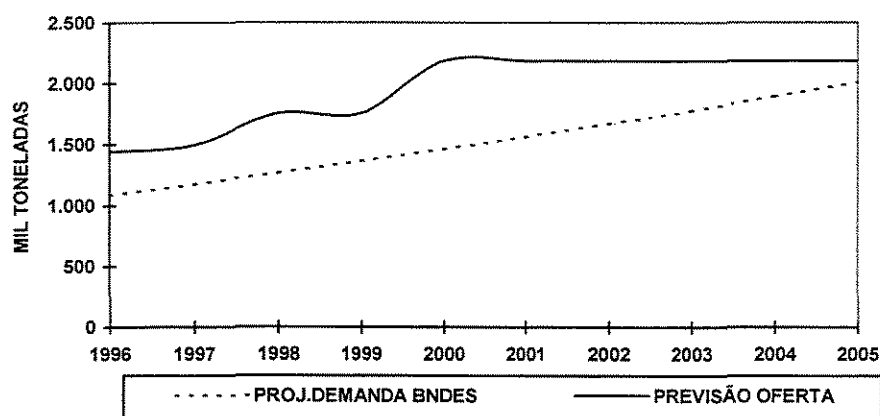


Figura 1.4. Projeção da Oferta e Demanda de Polietilenos no Brasil

Fonte: AO1/GESET4 (BNDES)

Portanto, diante do exposto, cabe destacar a significativa expansão prevista da oferta nacional, até o ano 2000, com um incremento que corresponde a 52% da atual capacidade instalada. No tocante à oferta mundial espera-se um aumento estimado em cerca de 27% da presente estrutura produtiva. As previsões internacionais mais otimistas prevêem um índice de utilização de 91% para as plantas de polietilenos até o ano 2000. Caso esse cenário não se confirme, haverá o conseqüente acirramento da competição no comércio internacional dos excedentes exportáveis.

Diante deste cenário esperado para a produção de polietilenos, um estudo mais aprofundado das técnicas de produção permitirá a utilização de políticas operacionais adequadas à produção de polietilenos que visem uma maior produção a um menor custo, possibilitando num futuro próximo que o produto nacional seja competitivo tanto internamente quanto externamente.

Comercialmente, o polietileno é produzido exclusivamente por processos contínuos. Em geral o de baixa densidade (PEBD) é produzido na indústria por polimerização à alta pressão via polimerização de radical livre, ou por processos à baixa pressão catalisados por metal de transição (como nos processos em fase gasosa usando catalisador Ziegler-Natta).

A produção de polietileno à alta pressão é caracterizada por reações a altas temperaturas (150 a 300°C) e pressões (1000 a 2000 atm). Reatores autoclaves agitados e tubulares são geralmente usados na indústria (Kwag & Choi, 1994).

O processo de polimerização em fase gasosa é o mais recente processo que foi desenvolvido e também o mais versátil, sendo caracterizada por reações a baixas pressões (25 a 35 atm) e baixas temperaturas (60 a 130°C). Entretanto, os fundamentos envolvidos no processo de polimerização em fase gasosa ainda não foram completamente discutidos (Xie *et al.*, 1994).

Uma das principais vantagens da produção de polietileno em fase gasosa é a não existência de solvente presente no reator e que deva ser posteriormente recuperado e processado. Outra vantagem é que processos em fase gasosa geralmente operam a pressões moderadas, o que resulta numa significativa redução nos gastos de capital da planta e na redução no consumo de energia. Porém uma desvantagem deste processo é a necessidade de um controle maior da temperatura, pois a temperatura de operação do reator deve se manter acima do ponto de orvalho do reagente (para evitar condensação) e abaixo do ponto de fusão do polímero, para evitar derretimento e aglomeração das partículas, o que acarretaria incrustação e entupimento no reator e consequentemente a parada de sua operação.

Neste trabalho, modelos para reatores de polimerização de etileno em leito fluidizado serão desenvolvidos. As equações do modelo serão resolvidas numericamente, a fim de levar em conta a variação das propriedades físicas do leito ao longo do reator.

Os resultados da simulação serão comparados com resultados que mostram o comportamento de um reator convencional de polimerização. Desta forma um reator do tipo CSTR a alta pressão será também modelado. Será feito um estudo de como as propriedades do polímero formado (distribuição molecular, etc.) variam e se comportam nestes dois tipos de reatores.

A organização desta tese seguirá apresentando, no Capítulo 2, uma revisão bibliográfica abrangendo a teoria fundamental sobre formas de polimerização e sobre os

processos industriais para produção de polietileno, apresentando também os novos processos comerciais de polimerização em reator de leito fluidizado e os mecanismos cinéticos de polimerização de polietileno.

O Capítulo 3 será dedicado à uma descrição dos modelos existentes desenvolvidos para simular reatores de leito fluidizado e finalmente será feita algumas considerações sobre o modelo simplificado de McAuley, dissertando sobre seus benefícios e problemas.

Um novo modelo fenomenológico bifásico que relaxa com a condição de reator fluidizado de mistura perfeita e considera as variações de concentração do etileno e temperatura nas fases bolha e emulsão, a segregação das partículas e produção de polietileno será apresentado no Capítulo 4. A análise paramétrica do sistema e uma discussão sobre problemas relevantes à resolução matemática do sistema também constarão do Capítulo 4.

No capítulo 5 será desenvolvido um modelo para caracterização físico-química do polietileno produzido em reator de leito fluidizado. Uma análise quantitativa e qualitativa das influências individuais dos reagentes, catalisador e cocatalisador na caracterização do polímero também será realizada.

O capítulo 6 será dedicado à associação do modelo do reator de leito fluidizado com o modelo de caracterização do polímero, de forma que se possa ter, a partir das condições operacionais do reator, o comportamento do reator e as características do polietileno formado.

Um modelo para o reator CSTR para produção de polietileno será desenvolvido no Capítulo 7, e posteriormente usado no Capítulo 8 para uma comparação técnico-econômica entre os dois reatores na produção de polietileno.

Finalizando, o Capítulo 9 apresenta as conclusões sobre o trabalho realizado e proposta para trabalhos futuros.

2.1 Polimerização

2.1.1 Formas de Polimerização

Monômeros oleofínicos e dioleofínicos podem ser polimerizados via iniciadores aniônicos, catiônicos, de radical-livre ou de coordenação. Porém nem todos monômeros respondem bem a alguns destes tipos.

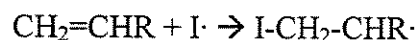
Para o caso do etileno, este pode ser polimerizado via iniciadores catiônicos, de radical-livre ou de coordenação, porém não é polimerizado via iniciadores aniônicos.

2.1.1.1 Polimerização via Radicais-Livres

A polimerização via radicais-livres é governada por três etapas principais: iniciação, propagação e terminação.

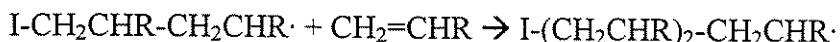
- *Iniciação*

Na etapa de iniciação temos inicialmente o agente gerador de radicais-livres (I) se dissociando em pares de radicais-livres. Estes radicais reagem com o monômero quebrando a dupla ligação.



- *Propagação*

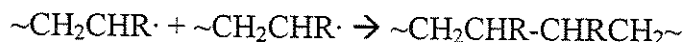
Na etapa de propagação um monômero já “radicalizado” reage com um outro monômero não “radicalizado” dando origem ou sequência à cadeia polimérica.



- *Terminação*

Etapa onde a cadeia polimérica cessa de crescer, podendo o processo ocorrer através de acoplamento de radicais, desproporcionamento ou transferência de cadeia.

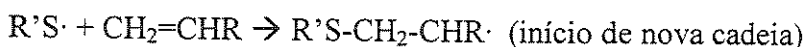
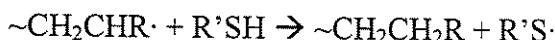
Acoplamento de radicais



Desproporção de dois radicais



Transferência de cadeias



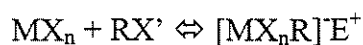
Por radical livre, o etileno pode ser polimerizado sob altas pressões e altas ou baixas temperaturas, e usando um catalisador de radicais livres.

O processo pode ser conduzido em polimerização “bulk”, por solução, por suspensão, emulsão ou precipitação. Em todos estes casos o monômero não pode conter solventes ou inibidores, caso contrário pode resultar em um longo período de indução (que pode ser solucionado pela adição de iniciador em excesso).

Iniciadores mais comuns: peróxidos, hidroperóxidos, compostos azo. Em soluções aquosas H_2O_2 , persulfato de potássio e perborato de sódio são os mais usados.

2.1.1.2 Polimerização Catiônica

A polimerização catiônica se deve ao fato dos íons carbônicos serem intermediários em polimerização de oleofinas catalisadas por ácidos.



O iniciadores mais comuns são os ácidos protônicos, catalisadores de Friedel-Craft ou radiação ionizante. Quanto ao ácido catalisador, o mais usado é o H_2SO_4 , seguido pelo HCl .

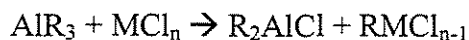
A polimerização catiônica geralmente é iniciada a baixas temperaturas para suprimir as reações de terminação de cadeias poliméricas e para não tornar explosiva a natureza da reação. A baixa temperatura consequentemente favorece a formação de polímero com alto peso molecular.

Para alcenos, a reatividade é proporcional à estabilidade dos íons carbônicos formados, sendo o etileno o menos estável, e portanto menos reativo.

2.1.1.3. Polimerização por Coordenação

A polimerização por coordenação foi descoberta por Ziegler e Natta, praticamente ao mesmo tempo, sendo que eles mostraram que o catalisador de coordenação induzia a um novo tipo de polimerização.

Os catalisadores de coordenação são complexos formados pela reação de halides ou outros metais de transição dos grupos IV-VIII e alquils de metais dos grupos I-III.



O mecanismo de reação por coordenação ainda não é plenamente conhecido, porém se presume que o monômero é pré-complexado com o centro do catalisador.

Para o caso do etileno, se descobriu que este tipo de catalisador produzia um polietileno muito linear, ao invés de polietileno com ramificações curtas como ocorria na polimerização por radical livre.

Desenvolvimento do Polímero

Na polimerização por coordenação, o crescimento do polímero se inicia com o monômero se difundindo através do meio reacional e se adsorvendo na superfície da partícula primária de catalisador (partícula do catalisador ligados por forças de van der Waals) (Xie et al., 1994).

A propagação da reação ocorre nesta superfície. Quando o monômero se converte em polímero, este precipita e se acumula ao redor destas partículas primárias de catalisador, sendo posteriormente saturadas por monômero.

Como a polimerização é um processo altamente exotérmico, a temperatura dentro da partícula de polímero pode aumentar rapidamente, excedendo a temperatura de fusão. As partículas então se fundem formando agregados primários de polímeros com diâmetro variando de 0.5 a 1.0 μm (polietileno).

O polímero final é formado por agregados com diâmetro médio de 200 a 500 μm (polietileno). A morfologia final do polímero depende da taxa de produção de polímero pela partícula de catalisador e num balanço das forças de distorção e anelamento que ocorrem durante o processo de propagação.

2.1.2 Processos de Polimerização

2.1.2.1 Polimerização Bulk ou em Massa

É o método mais simples e direto de polimerização de monômeros a polímeros. Consiste basicamente em aquecer o monômero, um iniciador solúvel ao monômero e em

alguns casos um agente de transferência de cadeias, em um reator (ou molde). Na polimerização bulk nenhum tipo de solvente é adicionado junto ao monômero no reator.

Tem como principais vantagens:

- a. obtenção de polímero com alto grau de pureza, uma vez que somente monômero, iniciador e agente de transferência de cadeia são alimentados no reator.
- b. pode-se proceder a reação em um molde, de forma que o objeto formado não tenha que ser posteriormente usinado.
- c. a produção de polímero é a maior possível.

Embora simples, vários problemas afligem este tipo de polimerização, principalmente os derivados da alta viscosidade que pode imperar dentro do reator.

Uma alimentação do reator consistindo de uma grande concentração de monômero faz com que a viscosidade do meio aumente dificultando a difusão de monômeros e de cadeias poliméricas pelo reator. Como tanto os passos de propagação e de terminação necessitam que monômeros e cadeias possam se movimentar através do reator para que ocorra o encontro destas cadeias, a alta viscosidade do meio faz com que a reação passe a ser controlada não só pela natureza das reações químicas, mas também pela difusão de seus componentes. A constante de terminação diminui, aumentando a quantidade de radicais livres presentes no meio reacional, e por consequência aumentando a taxa de polimerização (efeito Trommsdorff-Norrish).

Quando a taxa de propagação também se torna limitada pela difusão dos monômeros no meio reacional, então a polimerização é nivelada em um nível mais baixo do que a curva de 100% de polimerização. Isto ocorre quando a concentração de polímero no meio é muito alta (maior que 50% em massa) e a temperatura do meio está abaixo da temperatura vítrea (T_g - temperatura a qual as cadeias poliméricas permanecem basicamente imóveis). Este comportamento é chamado de efeito vítreo (Rosen, 1993).

O efeito vítreo determina o fim da polimerização num tempo menor do que seria exigido para concentrações mais baixas de monômero alimentado. A primeira vista, a redução do tempo de reação pode ser considerada um fator positivo, porém neste caso a redução do tempo de reação é acompanhada pela produção de cadeias de polímeros

menores. Como o tamanho da cadeia é um fator importante em termos do estabelecimento das propriedades físicas do polímero, um ponto ótimo entre concentração-tempo-propriedades deve ser procurado caso a caso.

Um segundo problema derivado da alta viscosidade do meio é devido a natureza altamente exotérmica da reação de polimerização (-10 a -25 Kcal/mol). A alta viscosidade limita a transferência de calor por convecção e como os coeficientes de transferência de calor destes polímeros são baixos (da ordem de 1 BTU/h.ft².°F), a remoção do calor gerado pela reação se torna muito difícil. Esta remoção deficiente pode resultar no aumento da taxa de reação, o que conseqüentemente aumenta ainda mais o calor produzido e pode levar a perda do reator e do polímero produzido.

A remoção do polímero formado de dentro do reator apresenta uma grande dificuldade.

Estes problemas porém podem ser evitados ou reduzidos aplicando as seguintes soluções:

- a. manter a taxa de reação baixas através de temperaturas baixas e a concentração de iniciadores também baixas. Porém isto pode implicar em um maior tempo de reação e portanto em desvantagens econômicas.
- b. iniciar a reação com uma mistura de monômero e polímero já formado. Esta providência corta em parte a geração de calor promovida pela reação de também baixa a concentração de monômero no final da polimerização. Além de ter a vantagem de reduzir o efeito de encolhimento de volume (a densidade do polímero formado é de 20 a 30% menor do que a do monômero) que pode ser prejudicial quando se trata de formação do polímero já no molde final.
- c. conduzir a reação em um reator com grande superfície para transferência de calor, o que possibilita uma melhora considerável no controle de temperatura no interior do reator.

2.1.2.2 Polimerização em Solução

Neste tipo de polimerização além da alimentação de monômero, iniciador e agente de transferência, um solvente, geralmente inerte, é adicionado ao reator.

Este tipo de polimerização tem como vantagens:

- a.* reduzir a tendência de ocorrência de autoaceleração, uma vez que não se caracteriza o problema de limitação difusional no sistema.
- b.* aumentar o coeficiente de transferência de calor do sistema, melhorando a remoção do calor gerado pela reação. Remoção que pode ser feita refluxando o solvente, através de jaquetas ou por bombeamento da solução por trocadores de calor externos (sistema “pump-around”).
- c.* diminuir a viscosidade do sistema
- d.* facilitar o design do reator, que tende a operar seguindo relações cinéticas conhecidas.

Porém a utilização de um solvente junto ao monômero, traz consigo as seguintes desvantagens:

- a.* uso de grandes quantidades de solventes, que podem ser tóxicos ou inflamáveis, o que requer maior cuidado quanto a operação, em termos de segurança.
- b.* necessidade de etapas adicionais no processo para fazer a separação do polímero e a recuperação do solvente.
- c.* a remoção total do solvente contido no polímero pode ser muito difícil. Neste caso dependendo do solvente utilizado, o polímero formado pode não ser indicado para certas aplicações, como por exemplo, embalagens de produtos alimentícios.
- d.* diminuição da produção de polímero por volume de reator.
- e.* o solvente pode agir como agente de transferência, diminuindo o peso molecular do polímero

2.1.2.3 Polimerização por Precipitação

É basicamente semelhante a polimerização por solvente, porém neste caso o polímero formado é insolúvel no solvente e precipita, resultando em uma pasta (“slurry”) e não numa solução homogênea.

O solvente e o monômero não reagidos são removidos com água quente ou com vapor e posteriormente recuperados, retornando ao reator. A lama resultante, contendo polímero e água é seco, obtendo-se o polímero que poderá ser extrudado, peletizado ou compactado.

2.1.2.4 Polimerização por Suspensão

Como já foi mencionado anteriormente, uma das formas de se remover o calor gerado pela reação de polimerização é de se manter uma das dimensões do reator pequeno. Esta observação pode ser levado ao extremo quando se faz a suspensão do monômero na forma de gotas de 0.01 a 1 mm de diâmetro, em um líquido inerte e não-solvente (geralmente água). Desta forma cada gota é considerada um reator bulk com dimensões tais que o problema de remoção de calor não se verifica, pois o calor gerado pela reação facilmente removido pelo meio inerte e pouco viscoso.

Porém o problema deste tipo de polimerização reside no fato que esta suspensão é termodinamicamente instável e deve ser mantida sob agitação contínua e com ajuda de agentes de suspensão.

Dois tipos de agentes são usados: um colóide de proteção e um sal inorgânico e insolúvel no meio reacional.

O colóide de proteção é um polímero solúvel em água e inerte ao processo de polimerização, que tem a função de aumentar a viscosidade da fase água por conseguinte impedir hidrodinamicamente a coalescência das gotas de monômero. Já o sal inorgânico (ex: MgCO_3) se fixa na interface água-gota e também evita a coalescência das gotas quando estas colidem entre si.

A agitação é um fator crítico na determinação do tamanho do produto formado, pois a falta ou enfraquecimento da agitação favorece a coalescência das gotas e à aglomeração do polímero em grandes blocos, que podem chegar a impedir o funcionamento do reator.

Em suma as vantagens deste tipo de polimerização são:

- a. facilidade do controle e remoção do calor gerado pela reação
- b. obtenção do polímero numa forma de fácil manuseio

E tem como principais desvantagens:

- a. baixa produção por volume de reator
- b. a pureza do polímero é comprometida pela presença de resquícios dos agentes de suspensão absorvidos na superfície do polímero.
- c. impossibilidade de operação do reator numa forma contínua, devido à possibilidade de ocorrer a aglomeração do polímero, o que comprometeria todo o reator e o processo na sequência.

2.1.2.5 Polimerização por Emulsão

O sistema consiste de água, surfactante (1-3 %) e um agente gerador de radicais livres (solúvel em água).

Nesta concentração o surfactante tende a formar micelas com a parte hidrofóbica voltada para o interior e a parte hidrofílica para o exterior. Quando o monômero é adicionado a este sistema, ele se difunde em direção ao interior da micela, que contém a parte orgânica. A polimerização portanto ocorre dentro das micelas e não nas gotas de monômero. Por se formar dentro das micelas, as partículas de polímeros formadas terão aproximadamente de 10^{-5} a 10^{-6} mm de diâmetro.

O crescimento de polímero dentro da micela é constante, pois o grupo micelar mantém a concentração de monômero dentro dele, atraindo monômeros que estão se difundindo pela água. O crescimento só termina quando um segundo agente gerador de radicais livres adentra a micela. O término se dá pois a taxa de terminação do polímero é

maior do que a taxa de propagação, e portanto um segundo agente gerador provoca o término quase imediato da cadeia polimérica.

A vantagem desta forma de polimerização sobre o método “bulk” é que o polímero formado é maior no tamanho de cadeia formada. E a vantagem sobre a polimerização em suspensão é que a micela é termodinamicamente estável e não se destrói mesmo quando a agitação cessa.

2.1.2.6 Polimerização em Fase Gasosa

A característica da polimerização em fase gasosa é que o sistema não tem o envolvimento de nenhuma fase líquida na zona de polimerização. A polimerização ocorre na interface entre o catalisador sólido e a matriz polimérica que é embebida com monômero durante a polimerização.

A fase gasosa tem importância fundamental no processo sendo responsável pelo suprimento de monômeros, agitação das partículas de polímeros e remoção do calor de reação.

Maiores detalhes sobre o processo de polimerização em fase gasosa serão vistos no transcorrer da tese.

2.1.2.7 Comparação entre os Processos de Polimerização

A tabela 2.1 mostra um resumo comparativo entre os diversos tipos de processos de polimerização do etileno, mostrando dados de condições operacionais e tipos de polietilenos produzidos

Tabela 2.1. Processos de Polimerização do Etileno e Condições Operacionais do Reator

	Processo Convencional A Alta Pressão	Polimerização Bulk A Alta Pressão	Polimerização em Solução
Tipo de Reator	Tubular ou Autoclave	Autoclave	CSTR
Pressão [atm]	1200-1300	600-800	100
Temperatura [°C]	130-135	200-300	140-200
Modo de Polimerização	Radical livre	Coordenação	Coordenação
Local de Polimerização	Fase do Monômero	Fase do Monômero	Solvente
Densidade [g/cm ³]	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	CSTR	Leito Fluidizado
Pressão [atm]	30-35	15-35
Temperatura [°C]	85-110	70-115
Polimerização via	Coordenação	Coordenação
Local de Polimerização	Sólido	Sólido
Densidade [g/cm ³]	0.930-0.970	0.910-0.970
Índice de Fluidez [g/10min]	0.01-80	0.01-200

2.1.3 Processos Comerciais em Fase Gasosa

2.1.3.1 Processo UNIPOL - Union Carbide

O reator usado no processo UNIPOL consiste de uma zona de reação e uma zona de desacoplamento (figura 2.1) (Miller, 1997).

O monômero na fase gasosa é alimentado pelo fundo do reator e flui na forma de bolhas em direção à zona de desacoplamento. O gás não consumido pela reação passa pela zona de desacoplamento, onde as partículas que foram carregadas pelo gás caem de volta para o leito. As partículas que continuam sendo carregadas são eliminadas em um ciclone e em um filtro, o que é necessário para que as partículas poliméricas não incrustem na superfície do trocador de calor e nas pás do compressor que seguem o no processo de reciclo do gás não reagido.

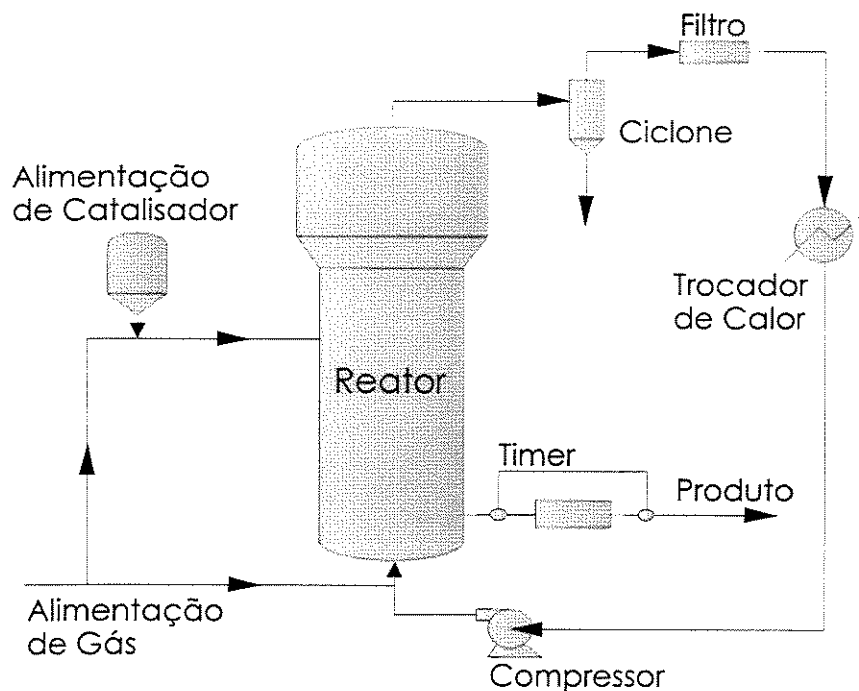


Figura 2.1. Esquema do Sistema UNIPOL

O calor de reação é removido por um trocador de calor antes do gás ser recomprimido e reciclado de volta para o reator.

Outras características:

- razão altura/diâmetro da zona de reação: 6 a 7.5 vezes
- razão altura/diâmetro da zona de desacloppamento: 0.5 a 1 vez
- velocidade de escoamento: 2 a 6 vezes a velocidade de mínima fluidização
- alimentação de catalisador na mesma razão de seu consumo
- reposição de gás na mesma razão de seu consumo
- posição de alimentação do catalisador: $\frac{1}{4}$ a $\frac{3}{4}$ da altura do leito
- perda de carga ao longo do reator: 1 psig

Características de Operação

- temperatura - produção de PEBDL: menor que 90°C
- temperatura - produção de PEAD: entre 90 a 110°C

Polímero Produzido

- Densidade: 0.91 a 0.97 g/cm³ (toda faixa de produção)
- Índice de Fluidez: 0.1 a 100 g/cm³ (toda faixa de produção)

2.1.3.2 Processo UNIPOL Modificado

A modificação do processo UNIPOL se fez necessária para evitar a formação de aglomerados de polímero na zona de desacoplamento, aglomerados estes que podem se desgrudar da parede e voltar para o reator, causando o entupimento das vias de entrada e saída do reator o que acarretaria na parada do reator (Brown et al., 1981).

Nesta modificação, o ciclone, filtro e trocador de calor externo foram retirados. A temperatura do reator é mantida constante regulando-se o fluxo de refrigerante de um trocador de calor interno ao reator (figura 2.2).

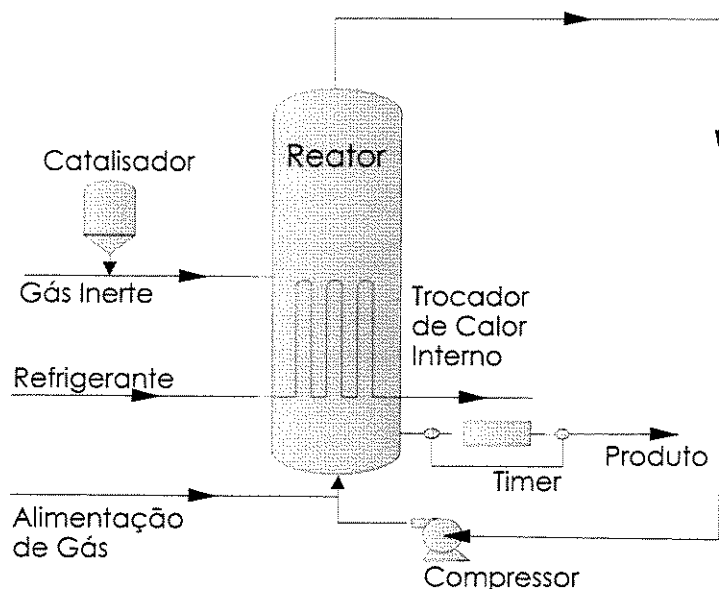


Figura 2.2. Esquema do Sistema UNIPOL Modificado

As vantagens apresentadas por este processo são:

- a. eliminação da formação de aglomerados nas paredes da zona de desacoplamento
- b. a altura do leito pode ser variada, permitindo uma maior taxa de produção
- c. a troca de calor é independente do fluxo mássico de gás.
- d. a pressão de operação pode ser diminuída, pois não há grande perda de carga do gás no trocador
- e. o trocador de calor interno age como chicanas que impedem a migração das bolhas para o centro do reator.

Mas embora haja todos estes benefícios, não há nenhum artigo publicado sobre a aplicação e performance deste tipo de reator.

O polímero produzido por este tipo de reator abrange toda a faixa possível (0.910 a 0.970 g/cm³ - densidade e 0.1 a 100 - índice de fluidez).

2.1.3.3 *Processo BP Chemical - British Petroleum Chemical*

A principal diferença entre o processo da BP e o UNIPOL é que o processo patenteado pela BP contém um reator de pré-polimerização antes do reator de leito fluidizado, ou seja ele trabalha com um reator CSTR e um de leito fluidizado ligados em série (figura 2.3) (Chinh & Dumain, 1990).

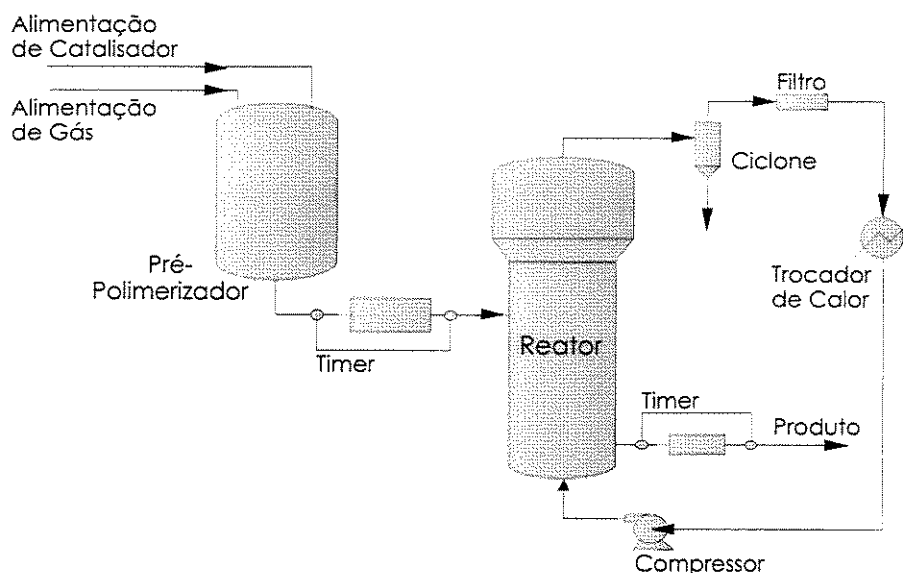


Figura 2.3. Esquema do Sistema BP Chemical

O reator de pré-polimerização é utilizado na fase inicial de polimerização, quando o risco de formação de pontos quentes é maior. Além disto, o uso deste reator faz com que haja menores flutuações na alimentação de catalisador e monômero e consequentemente a temperatura do reator é mais fácil de controlar, o que no final irá resultar num melhor controle do tamanho do polímero formado e no controle da atividade do catalisador dentro do leito fluidizado.

O reator de pré-polimerização pode ser operado como um CSTR em fase gasosa com temperatura operacional variando de 40 a 115°C, ou como um CSTR em fase líquida em que o pré-polímero é formado em uma solução líquida de hidrocarbonetos.

Uma vez formado o pré-polímero, este é alimentado no reator de leito fluidizado via uma unidade dosadora localizada na base do CSTR.

A operação do leito fluidizado é feita de igual forma ao processo UNIPOL.

2.1.3.4 Processo BASF

O processo BASF é um pouco diferentes dos processos UNIPOL e BP, pois o reator de polimerização é dotado de um agitador e é operado a uma maior temperatura e pressão se comparado aos outros dois processos. O polímero formado é retirado através de um ciclone no topo do reator (figura 2.4) (Trieschmann et al, 1977).

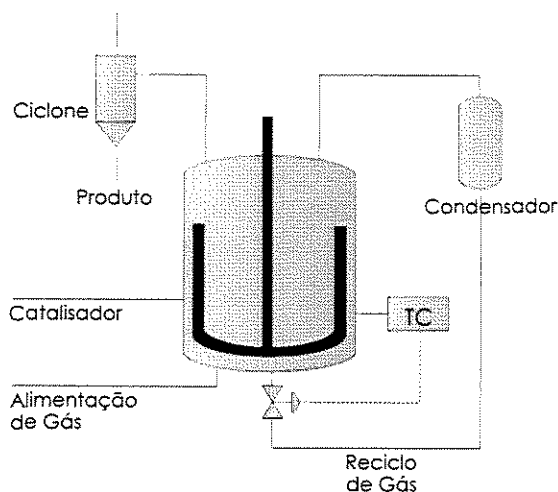


Figura 2.4. Esquema do Sistema BASF

O gás não reagido e um agente de transferência de calor (ciclohexano) são retirados no topo do reator, condensados e posteriormente reciclados para o reator. A temperatura do reator é controlada regulando a taxa de alimentação de monômero e agente de transferência de calor liqüefeitos na base do reator. Ao entrar no reator o monômero e o agente se vaporizam, mas sobem para o topo de reator numa velocidade menor do que o monômero alimentado já na forma gasosa, de forma a equilibrar a temperatura do reator.

O processo BASF é usado somente para a produção de PEAD.

2.1.3.5 Comparação entre os Processo de Produção de Polietileno em Fase Gasosa

A tabela 2.2 mostra um resumo comparativo entre os três principais processos de produção de polietileno em fase gasosa, levantando dados sobre o tipo de reator, condições operacionais e do espectro do polietileno produzido.

Tabela 2.2 Processos de Polimerização do Etileno em Fase Gasosa

	UNIPOL	BP Chemical	BASF
Tipo de Reator	Leito Fluidizado	Leito Fluidizado E Reator Agitado	Reator Agitado
Pressão [atm]	20-30	15-25	35
Temperatura [°C]	75-110	70-115	100-110
Catalisador	Ti, V, CrCO ₃	Ti, CrCO ₃	CrCO ₃
Tamanho do Cat. [μm]	30-250	50	--
Comonomeros	1-buteno 1-hexeno	1-buteno 1-hexeno	1-buteno
Controlador de PM	Hidrogênio	Hidrogênio	Hidrogênio
Densidade	0.910-0.970	0.910-0.960	--
MWD	4-30	6-20	--
Diâmetro Polímero [μm]	500-1300	300-1200	--

2.2. Reator de Leito Fluidizado

Os modelos existentes para simulação do reator de leito fluidizado para produção de polietileno serão apresentados e discutidos no Capítulo 3.

2.3. Reator de Mistura Perfeita (CSTR)

Dentre os tipos de processos usados na produção de polietileno estão os processos a alta pressão. A técnica requer uma carga de etileno puro (99%) e pressões de operação entre 1000 a 3000 atm.

Industrialmente, dois designs de reatores são usados: o reator tubular e o reator CSTR (reator tipo tanque agitado contínuo). O tanque do reator CSTR é geralmente um

autoclave com altura maior que o diâmetro. A reação do polietileno requer um grande fornecimento de energia por unidade de volume do reator para manter boas condições de mistura no reator.

A temperatura de polimerização varia entre 150°C a 300°C dependendo basicamente do grau de polietileno desejado. Temperaturas acima de 300°C são evitadas por causa da possível decomposição do polietileno acima desta temperatura.

O etileno é alimentado junto com a fonte de radicais (azocomposto ou peróxido orgânico) que se decompõem e gera os radicais livres que iniciam a reação de polimerização.

O custo do iniciador é um fator importante no custo de produção do polietileno, e consequentemente a dependência da quantidade de iniciador consumido na reação é de grande importância econômica na produção de polietileno. A produtividade do iniciador não é uma simples função da temperatura, mas também é fortemente influenciado pelas condições do processo, como o grau de mistura do reator, pressão e vazão de alimentação (van der Molen & Koenen, 1981). O consumo de iniciador por unidade de polímero produzido não é uma função monotônica da temperatura operacional e apresenta um ponto de mínimo dependendo do tipo de iniciador.

Um esquema simplificado de um reator de polimerização de mistura perfeita pode ser visto na figura 2.5

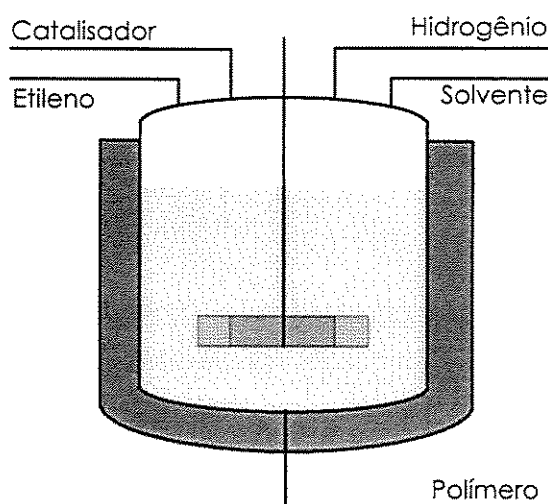


Figura 2.5. Esquema Simplificado de um Reator CSTR

As hipóteses que serão consideradas neste trabalho serão as mesmas que as de um reator CSTR típico, assumindo, portanto, o comportamento de mistura perfeita. A estrutura das equações do modelo que serão usadas corresponderão às de um reator de mistura perfeita típico acoplando-se a estas a cinética de reação de polimerização de etileno.

2.4 Cinética de Polimerização do Polietileno

2.4.1 Modelo de Choy & Ray (1985) e de McAuley et al. (1994)

Choy & Ray (1985) e McAuley et al. (1994) propuseram uma cinética de 1ª ordem quanto ao monômero e ao catalisador.

$$R_p = K_p \cdot C_e \cdot X_{cat} \cdot \rho_s \cdot A \cdot H \cdot (1 - \delta) \cdot (1 - \bar{\varepsilon}_{mf}) \cdot M_w \quad [\text{E1.1}]$$

Este modelo cinético proposto assume que não há desativação do catalisador e que K_p segue a lei de Arrhenius.

Segundo Floyd et al (1986 a,b; 1987) a taxa de difusão do monômero no polímero e dentro do polímero é muito maior do que a taxa de reação e portanto o etileno dissolvido no polímero está em equilíbrio com a fase emulsão. A lei de Henry se aplica à solubilidade do etileno no polímero nas condições de operação do reator [Hutchinson & Ray (1990)].

Os parâmetros cinéticos se encontram na tabela 2.3.

Tabela 2.3 Parâmetros Cinéticos

K_{p0}	$4,16 \cdot 10^6 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
Energia de Ativação	$37260 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$
ΔH	$-3829 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$

*Fonte: Choi & Ray 1985 e McAuley et al. 1994

2.4.2 Modelo de Feucht et al. (1985)

A cinética proposta por Feucht et al. se baseia na polimerização por radicais livres e considera o seguinte mecanismo de reação:

- decomposição do iniciador e formação de radicais livres $I \xrightarrow{kd} 2R^*$
- iniciação pela reação do monômero A com o RL $R^* + A \xrightarrow{ks} R_1$
- propagação da cadeia polimérica $R_j + A \xrightarrow{kp} R_{j+1}$
- terminação por desproporcionamento $R_j + R_k \xrightarrow{kt1} P_j + P_k$
- terminação por combinação $R_j + R_k \xrightarrow{kt2} P_{j+k}$
- transferência de cadeia para o monômero $R_j + A \xrightarrow{kr1} P_j + R_1$
- transferência de cadeia para um polímero formado $R_j + P_k \xrightarrow{kr3} P_j + R_k$
- transferência intermolecular $R_j \xrightarrow{kr4} R_j$

Os parâmetros cinéticos usados no modelo estão relacionados na tabela 2.4.

Tabela 2.4. Parâmetros Cinéticos

Reação		k_0	Energia de Ativação (kJ/mol)
decomposição do iniciador	k_d	$7,0 \cdot 10^{12} \text{ (s}^{-1}\text{)}$	121,4
propagação	k_p	$4,8 \cdot 10^4 \text{ (m}^3\text{/mol.s)}$	37,0
terminação via desproporcionamento	k_{t1}	$9,7 \cdot 10^5 \text{ (m}^3\text{/mol.s)}$	3,0
terminação via combinação	k_{t2}	$9,7 \cdot 10^5 \text{ (m}^3\text{/mol.s)}$	3,0
transferência de cadeia para polímero	k_{tr3}	$1,7 \cdot 10^3 \text{ (m}^3\text{/mol.s)}$	19,5
transferência de cadeia intramolecular	k_{tr4}	$4,6 \cdot 10^3 \text{ (s}^{-1}\text{)}$	27,5
Condições de Determinação dos Parâmetros			
Pressão	1700 bar	Iniciador: tri-butil-perneodecanoato	

Não há valores para k_{tr1} pois, embora importante em muitas reações de polimerização, na polimerização do etileno a transferência de cadeia para o monômero é desprezível.

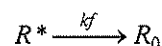
Este tipo de cinética deverá ser aplicada ao modelo no decorrer do projeto de forma a poder estimar a qualidade do polímero formado em reatores CSTR.

2.4.3 Modelo de McAuley et al. (1990)

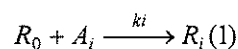
A cinética proposta por McAuley et al. se baseia na polimerização via catalisador Ziegler-Natta e considera o seguinte mecanismo de reação:

- decomposição do iniciador e formação

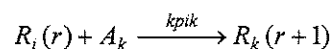
de radicais livres



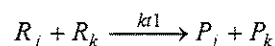
- iniciação pela reação do monômero A com o RL



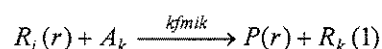
- propagação da cadeia polimérica



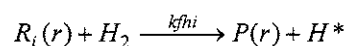
- terminação por desproporcionamento



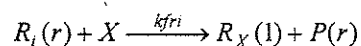
- transferência de cadeia para o monômero



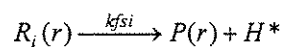
- transferência para hidrogênio



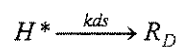
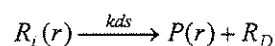
- transferência para o catalisador



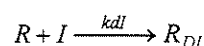
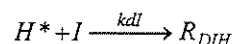
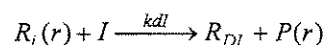
- transferência espontânea



- desativação



- reação de envenenamento



Os parâmetros cinéticos usados no modelo estão relacionados na tabela 2.5.

Tabela 2.5. Parâmetros Cinéticos

Reação		Sítio Catalítico Tipo 1	Sítio Catalítico Tipo 2
formação [s ⁻¹]	kf	1	1
iniciação [L.mol ⁻¹ .s ⁻¹]	ki ₁	1	1
	ki ₂	0.14	0.14
	kh ₁	1	1
	kh ₂	0.1	0.1
	kh _r	20	20
propagação [L.mol ⁻¹ .s ⁻¹]	kp ₁₁	85	85
	kp ₁₂	2	15
	kp ₂₁	64	64
	kp ₂₂	1.5	6.2
	kf ₁₁	0.0021	0.0021
transferência [L.mol ⁻¹ .s ⁻¹]	kf ₁₂	0.006	0.11
	kf ₂₁	0.0021	0.001
	kf ₂₂	0.006	0.11
	kfh ₁	0.088	0.37
	kfh ₂	0.088	0.37
	kfr ₁	0.024	0.12
	kfr ₂	0.048	0.24
	kfs ₁	0.0001	0.0001
	kfs ₂	0.0001	0.0001
	kds	0.0001	0.0001
deativação [s ⁻¹]	kdI	2000	2000
[L.mol ⁻¹ .s ⁻¹]			
desorção de impurezas [s ⁻¹]	ka	0.0003	0.0003

Não há valores para k_{tr1} pois, embora importante em muitas reações de polimerização, na polimerização do etileno a transferência de cadeia para o monômero é desprezível.

Este tipo de cinética deverá ser aplicada ao modelo no decorrer do projeto de forma a poder estimar a qualidade do polímero formado em reatores fluidizado em fase gasosa.

2.5 Propriedades Físicas e Mecânicas do Polietileno

Estas propriedades dependem da densidade, transparência, peso molecular, distribuição molecular, composição química do polímero e por algumas outras características. Estas variáveis são controladas pelas condições de polimerização e geralmente não são mutuamente independentes.

Uma das variáveis mais importantes, e que afeta todas as propriedades físicas é a microestrutura das ramificações do polímero.

A linearidade do ramo principal contribui para uma melhoria nas propriedades de tensão, enquanto que grandes ramificações aumentam a robustez do material. A combinação destas duas em resinas PEADL (polietileno linear de baixa densidade linear) geram propriedades que são geralmente superiores às PEAD convencionais.

Comercialmente as resinas são classificadas em termos de sua densidade, peso molecular (através do índice de fluidez) e distribuição molecular.

A densidade do polietileno depende do número de ramificações, comprimento das ramificações, frequência de distribuição das ramificações e distribuição da composição química, do peso molecular e da distribuição molecular. Por regra geral a densidade diminui com o aumento do número de ramificações e com o aumento do peso molecular, devido à inibição da cristalização do polímero provocado pelas cadeias mais longas.

O efeito do peso molecular e da distribuição molecular nas propriedades mecânicas dos polímeros é muito complexo. A dureza e rigidez do polietileno diminui com o aumento do peso molecular até 10^6 g/mol. A partir deste ponto a dureza é independente do peso molecular, o que se deve ao fato que a dureza é função da cristalinidade do polímero que por sua vez é função do peso molecular. Como a cristalinidade diminui com o aumento do peso molecular, então a dureza também diminui.

A principais propriedades físicas e mecânicas do polietileno em função da densidade e do peso molecular (e índice de fluidez) podem ser resumidas nas figuras 2.7 e 2.8.

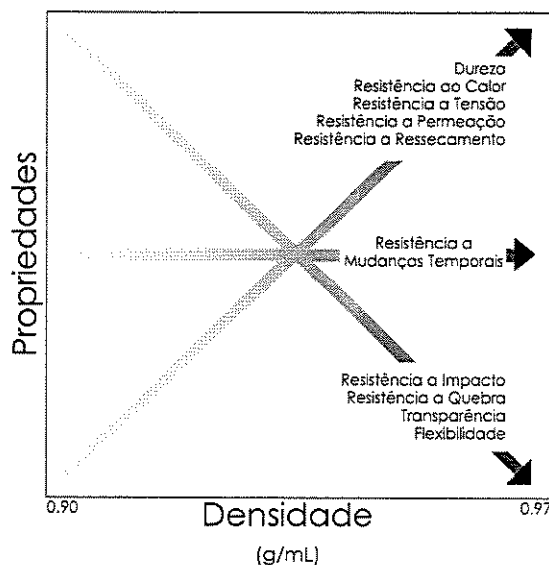


Figura 2.7 Relações Entre as Propriedades do Polímero e a Densidade da Resina (Foster, 1991)

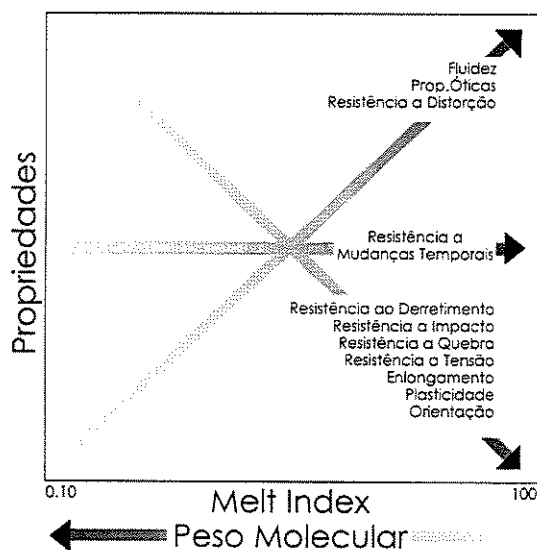


Figura 2.8 Relações entre as Propriedades do Polímero e o Peso Molecular (Foster, 1991)

Modelos para Reator de Leito Fluidizado

3.1. Modelo de Choi & Ray (1985)

Um dos primeiros artigos que apresentam o comportamento, cinética e modelagem de um reator de polimerização em leito fluidizado é o de Choi & Ray (1985). O esquema do reator é igual ao apresentado na figura 2.1. O leito fluidizado pode ser visto de forma mais detalhada na figura 3.1. A entrada de catalisador e monômero é constante, e a retirada de produto é feita de forma que a altura do leito seja mantida constante.

O modelo proposto assume as seguintes considerações:

- presença de duas fases: bolha e emulsão
- a reação ocorre só na fase emulsão
- a fase emulsão esta nas condições de mínima fluidização
- o gás em excesso passa como bolha para manter o leito nas condições de mínima fluidização
- a fase bolha está em estado quasi-estacionário
- as bolhas são esféricas e de tamanho uniforme, mas não há um tamanho máximo para a bolha
- a velocidade de ascensão das bolhas é constante e segue em “plug-flow”
- o coeficiente de troca térmica e mássica bolha-emulsão tem um valor médio ao longo do reator
- a fase emulsão é perfeitamente homogênea
- a distribuição das bolhas é uniforme (foi observado experimentalmente por Glicksmann et al [1987] para um sistema similar [partícula de tamanho grande e bolhas pequenas em relação ao diâmetro do reator])

- não há gradiente radial de concentração e temperatura (devido à perfeita homogeneização)
- não há resistência à transferência de massa e de calor entre gás-sólido na fase emulsão (só válido para partículas pequenas de catalisador não muito ativo)
- as partículas de polímero tem um tamanho médio
- não há aglomeração entre as partículas do polímero

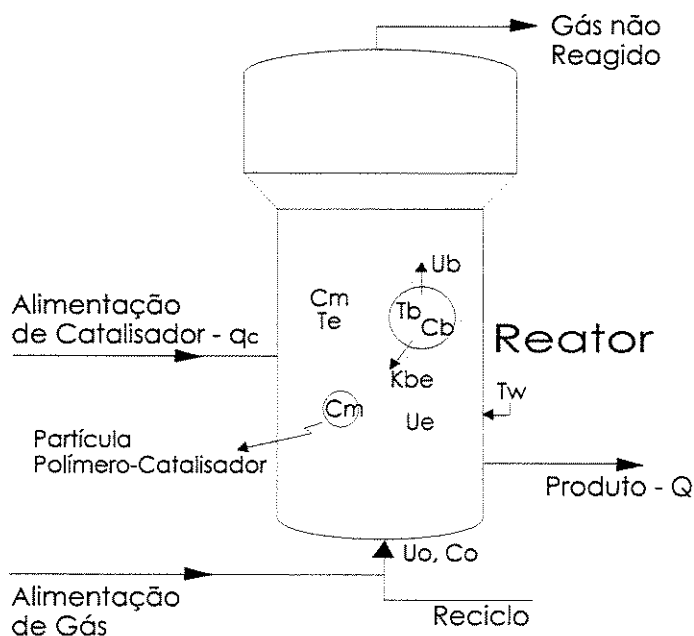


Figura 3.1. Ilustração Esquemática do modelo de reator em fase gasosa

Modelo para Fase Bolha - Balanço de Massa e de Energia

$$\frac{dC_b}{dz} = \frac{K_m}{U_b} \cdot (C_e - C_b)$$

[E3.1]

$$\frac{dT_b}{dz} = \frac{H_m}{U_b \cdot C_b \cdot c_{pg}} \cdot (T_b - T_e)$$

[E3.2]

onde:

C_i concentração média de etileno na fase i
 c_{pg} capacidade calorífica de etileno molar
 H_m coeficiente de transferência térmica
 K_m coeficiente de transferência de massa
 T_i temperatura média da fase i
 U_b velocidade da bolha

Modelo para a Fase Emulsão - Balanço de Massa e de Energia

As equações propostas são algébricas devido à não existência de mudança ao longo do reator e ao fato da perfeita homogeneização. No modelo de Choi & Ray (1985) estas equações são diferenciais, pois assumem a variação no tempo (modelo dinâmico), porém ao se retirar a relação com o tempo as equações tornam-se como mostradas abaixo.

$$\frac{U_e}{H} (C_0 - C_e) - \frac{Q \cdot C_e}{V_e} - \frac{R_p}{M_W \cdot V_e \cdot \varepsilon_{mf}} + \frac{\delta \cdot K_m \cdot (\bar{C}_b - C_e)}{(1 - \delta) \cdot \varepsilon_{mf}} = 0$$

[E3.3]

- 1º termo - fluxo de etileno que entra e sai do reator
 2º termo - etileno que sai com o produto
 3º termo - etileno consumido na reação
 4º termo - transferência de massa bolha-emulsão

onde:

C_0	concentração inicial de etileno
H	altura do leito
Q	vazão retirada de polietileno
R_p	taxa de reação
V_e	volume da fase emulsão
ε_{mf}	porosidade de min. fluidização
δ	fração volumétrica das bolhas no leito

$$U_e \cdot A \cdot (1 - \delta) \cdot \varepsilon_{mf} \cdot c_{pg} \cdot C_e \cdot (T_0 - T_e) + H_m \cdot V_b \cdot (\bar{T}_b - T_e) + R_p \cdot [-\Delta H] - Q \left[(1 - \varepsilon_{mf}) \cdot \rho_s \cdot c_{ps} + \varepsilon_{mf} \cdot c_{pg} \cdot C_e \right] \cdot (T_e - T_{ref}) - \pi \cdot D \cdot H \cdot U_h \cdot (T_e - T_\infty) = 0$$

[E3.4]

- 1º termo - entalpia que entra e sai do reator
 2º termo - entalpia via convecção e condução entre fases bolha-emulsão
 3,4º termo - calor gerado pela reação
 5º termo - calor perdido para a vizinhança via parede do reator

onde:

A	área do reator (seção transversal)
c_{ps}	capacidade calorífica do polietileno
D	diâmetro do reator
T_{inf}	temperatura ambiental
T_{ref}	temperatura de referência
U_h	coeficiente de transferência de calor da parede

Correlações Utilizadas [unidades: CGS]

- volume da fase emulsão

$$V_e = A \cdot H \cdot (1 - \delta) \quad [E3.5]$$

- volume da fase bolha

$$V_b = A \cdot H \cdot \delta \quad [E3.6]$$

- velocidade superficial nas condições de mínima fluidização

$$\frac{1,75}{\varepsilon_{mf}^3} Re_{mf}^3 + \frac{150 \cdot (1 - \varepsilon_{mf})}{\varepsilon_{mf}^3} Re_m - Ar = 0 \quad [Kunii \& Levenspiel (1969)] \quad [E3.7]$$

$$Re_{mf} = (29,5^2 + 0,0357 \cdot Ar)^{0,5} - 29,5 \quad [\text{Kunii \& Levenspiel (1969)}] \quad [\text{E3.8}]$$

$$Ar = \frac{d_p^3 \cdot \rho_g \cdot (\rho_s - \rho_g) \cdot g}{\mu_g^2} \quad [\text{Kunii \& Levenspiel (1969)}] \quad [\text{E3.9}]$$

- velocidade do gás da emulsão

$$U_e = \frac{U_{mf}}{\varepsilon_{mf} \cdot (1 - \delta)} \quad [\text{Bukur et al. (1974)}] \quad [\text{E3.10}]$$

- velocidade de ascensão da bolha

$$U_b = U_0 - U_{mf} + 0,711 \cdot \sqrt{g \cdot d_b} \quad [\text{Davidson \& Harrison (1963)}] \quad [\text{E3.11}]$$

- fração relativa da fase bolha

$$\delta = \frac{U_0 - U_{mf}}{U_b} \quad [\text{Kunii \& Levenspiel (1969)}] \quad [\text{E3.12}]$$

- coeficiente de transferência de massa bolha-emulsão

$$\frac{1}{K_m} = \frac{6}{d_b} \left(\frac{1}{K_{bc}} + \frac{1}{K_{ce}} \right) \quad [\text{E3.13}]$$

$$K_{bc} = 4,5 \cdot \frac{U_{mf}}{d_b} + 10,4 \cdot \left(\frac{D^{0,5}}{d_b^{1,5}} \right) \quad [\text{E3.14}]$$

$$K_{ce} = 6,78 \cdot \left(\frac{\varepsilon_{mf} \cdot D \cdot U_b}{d_b^3} \right)^{0,5} \quad [\text{Kunii \& Levenspiel (1969)}] \quad [\text{E3.15}]$$

- coeficiente de transferência de calor bolha-emulsão

$$\frac{1}{H_m} = \frac{6}{d_b} \left(\frac{1}{H_{bc}} + \frac{1}{H_{ce}} \right) \quad [\text{E3.16}]$$

$$H_{bc} = 4,5 \cdot \frac{U_{mf} \cdot \rho_g \cdot c_{pg}}{d_b} + 10,4 \cdot \left(\frac{k_g \cdot \rho_g \cdot c_{pg}}{d_b^{2,5}} \right)^{0,5} \quad [\text{E3.17}]$$

$$H_{ce} = 6,78 \cdot (\rho_g \cdot c_{pg}^* \cdot k_g)^{0,5} \cdot \left(\frac{\varepsilon_{mf} \cdot U_b}{d_b} \right)^{0,5} \quad [\text{Kunii \& Levenspiel (1969)}] \quad [\text{E3.18}]$$

- porosidade do leito nas condições de mínima fluidização

$$\varepsilon_{mf} = 0,586 \cdot \phi^{-0,72} \cdot \frac{1}{Ar^{0,029}} \cdot \left(\frac{\rho_g}{\rho_s} \right)^{0,021} \quad [\text{Broadhurst \& Becker (1975)}] \quad [\text{E3.19}]$$

- diâmetro da bolha

$$d_b = d_{bm} - (d_{bm} - d_{bo}).e^{-0,3.H/2D} \quad [E3.20]$$

$$d_{bm} = 0,652 \cdot \left[A(U_0 - U_{mf}) \right]^{0,4} \quad [E3.21]$$

$$d_{bo} = 0,00376 \cdot (U_0 - U_{mf})^2 \quad [Mori \& Wen (1975)] \quad [E3.22]$$

Condições Operacionais

viscosidade do gás	0,000116 P	Conc.alimentação de etileno	0,029 mol/L
densidade do gás	0,029 g/cm ³	Temperatura alimentação	330 K
densidade do polímero	0,95 g/cm ³	Temperatura ambiente	340 K
densidade do catalisador	2,37 g/cm ³	Temperatura de referência	300 K
cap.calorífica do sólido	1,906 J/g.K	ϵ_{mf}	0,38
Kp_0	$1,50 \cdot 10^{10} \text{ cm}^3/\text{g}_{\text{cat}}.\text{h}$	diâmetro da partícula	0,05 cm
Energia de Ativação	37620 J/mol	diâmetro da bolha	50 cm
ΔH	-3829 J/g	altura do reator	600 cm
k_p	$7,6 \cdot 10^{-5} \text{ cal/cm.s.K}$	diâmetro do reator	250 cm
δ	0,115	t_c	30 h
U_0/U_{mf}	5	alimentação de catalisador	150 g/h
U_{mf}	26 cm/s	U_c	15,4 cm/s
U_b	180 cm/s		

3.2. Modelo de McAuley et al. (1994)

McAuley et al. (1994) por sua vez propôs uma modelagem do reator de leito fluidizado para a produção de polietileno derivada do modelo proposto por Choi & Ray (1985), porém referencia somente ao estado estacionário. Neste modelo é proposto que há um tamanho máximo para a bolha, e também é feito uma revisão dos mecanismos de troca térmica e mássica bolha-emulsão que tinham sido proposto por Choi & Ray (1985), sendo que o trabalho busca verificar a importância de se considerar a resistência térmica e de transferência de massa entre as fases bolha-emulsão.

O modelo proposto assume todas as considerações feitas por Choi & Ray (1985), mais as seguintes:

- as bolhas crescem até atingir o tamanho máximo para a bolha, o que é atingido logo no início do leito, e portanto o tamanho das bolhas é considerado constante ao longo do reator.
- a fase gás é composta apenas de etileno

Modelo para Fase Bolha - Balanço de Massa e de Energia (Etileno)

McAuley et al. (1994) assume que como uma bolha não interfere nas outras, e portanto uma bolha pode ser usada para inferir o comportamento de toda a fase bolha. No modelo se considera que a transferência de massa entre bolha-emulsão se dá via difusão, e a transferência de energia ocorre devido ao gradiente de temperatura entre as fases bolha-emulsão e através do gás difundido. Esta modelagem é idêntica à proposta por Choi & Ray (1985).

$$\frac{dC_b}{dz} = \frac{K_m}{U_b} \cdot (C_e - C_b)$$

[E3.23]

$$\frac{dT_b}{dz} = \frac{H_m}{U_b \cdot C_b \cdot c_{pg}^*} \cdot (T_b - T_e)$$

[E3.24]

onde:

C_i	concentração média de etileno na fase i
c_{pg}^*	capacidade calorífica de etileno molar
H_m	coeficiente de transferência térmica
K_m	coeficiente de transferência de massa
T_i	temperatura média da fase i
U_b	velocidade da bolha

Modelo para a Fase Emulsão - Balanço de Massa e de Energia (Etileno)

As equações propostas são algébricas devido à não existência de mudança ao longo do reator e ao fato da perfeita homogeneização. Com relação ao modelo de Choi & Ray (1985) temos que o balanço de massa é idêntico, mas o balanço de energia sofre certas modificações e agora também considera a entalpia devido à difusão do gás entre bolha-emulsão

$$\frac{U_e}{H} (C_0 - C_e) - \frac{Q \cdot C_e}{V_e} - \frac{R_p}{M_W \cdot V_e \cdot \varepsilon_{mf}} + \frac{\delta \cdot K_m \cdot (\overline{C_b} - C_e)}{(1 - \delta) \cdot \varepsilon_{mf}} = 0$$

[E3.25]

- 1º termo - fluxo de etileno que entra e sai do reator
 2º termo - etileno que sai com o produto
 3º termo - etileno consumido na reação
 4º termo - transferência de massa bolha-emulsão

onde:

C_0	concentração inicial de etileno
H	altura do leito
Q	vazão retirada de polietileno
R_p	taxa de reação
V_e	volume da fase emulsão
ε_{mf}	porosidade de min. fluidização
δ	fração volumétrica das bolhas no leito

$$U_e \cdot A \cdot (1 - \delta) \cdot \varepsilon \cdot c_{pg}^* \cdot C_0 \cdot (T_0 - T_e) + c_{pg}^* \cdot K_m \cdot (\bar{C}_b - C_e) \cdot V_b \cdot (\bar{T}_b - T_e) + H_m \cdot V_b \cdot (\bar{T}_b - T_e) + R_p \cdot [-\Delta H - (c_{ps} - c_{pg}) \cdot (T_e - T_{ref})] - \pi \cdot D \cdot H \cdot U_h \cdot (T_e - T_\infty) = 0 \quad [E3.26]$$

- 1º termo - entalpia que entra e sai do reator
 2º termo - entalpia de difusão do gás entre bolha-emulsão
 3º termo - entalpia via convecção e condução entre fases bolha-emulsão
 4º termo - calor gerado pela reação
 5º termo - calor perdido para a vizinhança via parede do reator

onde:

- A área do reator (seção transversal)
 c_{ps} capacidade calorífica do polietileno
 D diâmetro do reator
 T_{inf} temperatura ambiental
 T_{ref} temperatura de referência
 U_h coeficiente de transferência de calor da parede

Modelo para o Polietileno - Balanço de Massa (Sólido)

$$R_p + q_{cat} - Q \cdot (1 - \varepsilon_{mf}) \cdot \rho_s = 0 \quad [E3.27]$$

- 1º termo - polietileno produzido
 2º termo - catalisador alimentado
 3º termo - saída de polietileno

onde:

- q_{cat} fluxo mássico de catalisador alimentado
 ρ_s densidade do polietileno (média)

Modelo para o Catalisador - Balanço de Massa

$$q_{cat} - X_{cat} \cdot Q \cdot (1 - \varepsilon_{mf}) \cdot \rho_s = 0 \quad [E3.28]$$

- 1º termo - catalisador alimentado
 2º termo - catalisador que sai junto ao polietileno

onde:

- X_{cat} fração mássica de catalisador no peso total do polietileno

Modelo Cinético

$$R_p = K_p \cdot C_e \cdot X_{cat} \cdot \rho_s \cdot A \cdot H \cdot (1 - \delta) \cdot (1 - \bar{\varepsilon}_{mf}) \cdot M_W \quad [E3.29]$$

Tamanho Máximo das Bolhas

$$d_{bmax} = \frac{2 \cdot U_T^2}{g} \quad [E3.30]$$

onde:

- U_T velocidade terminal de partícula de diâmetro d_p [Davidson & Harrison, 1963] ou $2,7 \cdot d_p$ [Grace et al 1986a]

Correlações Utilizadas [unidades: CGS]

Estão listadas aqui as correlações que se diferem do modelo proposto por Choi & Ray (1985).

- coeficiente de transferência de massa bolha-emulsão

$$\frac{1}{K_m} = \frac{1}{K_{bc}} + \frac{1}{K_{ce}} \quad [\text{Kunii \& Levenspiel (1969)}] \quad [\text{E3.31}]$$

$$K_{bc} = 4,5 \cdot \frac{U_{mf}}{d_b} + 5,85 \cdot \left(\frac{g^{0,5} \cdot D}{d_b^{2,5}} \right)^{0,5} \quad [\text{Kunii \& Levenspiel (1969)}] \quad [\text{E3.32}]$$

$$K_{ce} = 6,78 \cdot \left(\frac{\varepsilon_{mf} \cdot D \cdot U_b}{d_b^3} \right)^{0,5} \quad [\text{Kunii \& Levenspiel (1969)}] \quad [\text{E3.33}]$$

- coeficiente de transferência de calor bolha-emulsão

$$H_m = H_{bc} = 4,5 \cdot \frac{U_{mf} \cdot \rho_g \cdot c_{pg}}{d_b} + 5,85 \cdot \left(\frac{g^{0,5} \cdot k_g \cdot \rho_g \cdot c_{pg}}{d_b^{2,5}} \right)^{0,5} \quad [\text{Kunii \& Levenspiel (1969)}] \quad [\text{E3.34}]$$

Condições Operacionais

viscosidade do gás	0,000115 P	Conc.alimentação de etileno	0,00085 mol/cm ³
densidade do gás	0,024 g/cm ³	Temperatura alimentação	316 K
densidade do polímero	0,95 g/cm ³	Temperatura ambiente	293 K
densidade do catalisador	2,37 g/cm ³	Temperatura de referência	273,15 K
cap.calorífica do sólido	4,004 J/g.K	ε_{mf}	0,5
Kp_0	$4,16 \cdot 10^6 \text{ cm}^3/\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{s}$	diâmetro da partícula	0,05 cm
Energia de Ativação	37260 J/mol	diâmetro da bolha	15 cm
ΔH	- 3829 J/g	altura do reator	1097 cm
pressão	20,42 atm	diâmetro do reator	396 cm
U_0	34,8 cm/s	diâmetro da bolha	15 cm

Obs: a ε_{mf} para o polietileno pode variar de 0,46 a 0,65 [Wagner et al., 1985]

Estudos Paramétricos

Os estudos paramétricos conduzidos por McAuley et al., testaram a influência da velocidade superficial do gás (de 3 a 6 vezes a velocidade de mínima fluidização U_{mf}) e também a influência do tamanho da bolha.

Os testes com a velocidade superficial do gás apontaram que um aumento da velocidade implica num menor tempo de residência do gás no reator, fazendo com que a taxa de reação diminua, baixando também a temperatura de emulsão e consequentemente a conversão por passe (para uma dada quantidade de catalisador alimentada). Porém se a velocidade superficial é diminuída, a temperatura de emulsão tende a aumentar, uma vez que a troca de calor é menos efetiva, o que aumenta a probabilidade de derretimento das partículas de polietileno que por sua vez pode provocar a formação de aglomerados de partículas e por fim a paralisação do reator. Como conclusão temos que a velocidade superficial do gás é vital para retirar o calor gerado pela reação.

Por sua vez, a diminuição do tamanho da bolha reduz a área interfacial bolha-emulsão, diminuindo também a resistência à transferência de massa e calor, o que provoca um menor gradiente de temperatura e concentração entre fases bolha e emulsão. Além disto, a diminuição no diâmetro das bolhas, reduz a velocidade das bolhas, aumenta o número de bolhas e consequentemente a fração de bolhas (δ) no reator, reduzindo o volume da fase emulsão o que torna menor o tempo de residência do polímero e do catalisador dentro do reator e portanto a taxa de reação é menor e menor também fica a conversão por passe e a temperatura de emulsão.

3.3. Modelo Simplificado de McAuley et al. (1994)

O modelo desenvolvido por McAuley et al. (1994) pode ser simplificado no caso limite em que as bolhas são pequenas ou que as taxas de transferência de massa e energia entre as duas fases (bolha e emulsão) são altas, o modelo é simplificado de forma a considerar que $C_e = C_b$ e $T_e = T_b$, desaparecendo-se com as equações diferenciais.

Todas as simplificações e considerações do modelo de McAuley *et al.* (1994) continuam válidas e a elas são acrescentadas as seguintes:

- Transferência de gás e energia irrestrita entre as fases bolha e emulsão
- Composição e temperatura uniformes ao longo do reator
- Tamanho pequeno das bolhas

Desta forma as equações apresentadas no modelos de McAuley *et al.* (1994) são modificadas e a resolução de todo o sistema recai em 5 equações algébricas.

Modelo para Fase Emulsão - Balanço de Massa

$$A \cdot U_0 \cdot (C_0 - C) - Q \cdot C \cdot \varepsilon_{mf} - \frac{R_p}{M_w} = 0 \quad [\text{E3.35}]$$

Modelo para Fase Emulsão - Balanço de Energia

$$U_0 \cdot A \cdot c_{pg}^* \cdot C_0 \cdot (T_0 - T) + R_p \cdot [-\Delta H - (c_{ps} - c_{pg}) \cdot (T - T_{ref})] - \pi \cdot D \cdot H \cdot U_h \cdot (T - T_\infty) = 0 \quad [\text{E3.36}]$$

Modelo para o Polietileno - Balanço de Massa

$$R_p - Q \cdot (1 - \varepsilon_{mf}) \cdot \rho_s = 0 \quad [\text{E3.37}]$$

Obs: embora as equações E3.27 e E3.37 pareçam incoerentes, devido à falta do termo q_{cat} (fluxo de catalisador), este termo foi removido da equação E3.37 por causa que seu valor é bem menor em ordem de magnitude do que os outros dois termos, e portanto tem pouca influência no resultado final do sistema matemático do modelo simplificado.

Modelo para o Catalisador - Balanço de Massa

$$q_{cat} - X_{cat} \cdot Q \cdot (1 - \varepsilon_{mf}) \cdot \rho_s = 0 \quad [\text{E3.38}]$$

Modelo Cinético - Produção de Polímero

$$R_P = K_P \cdot C_e \cdot X_{cat} \cdot \rho_s \cdot A \cdot H \cdot (1 - \delta) \cdot (1 - \bar{\varepsilon}_{mf}) \cdot M_W \quad [\text{E3.39}]$$

3.3.1. Resolução do Modelo

A resolução do sistema de equações simplificadas é obtida de forma algébrica, rearranjando-se para tanto as equações dos balanços de massa e energia.

Estas cinco equações (E3.35 a E3.39) contém 6 variáveis incógnitas: C , T , Q , X_{cat} , R_P e q_{cat} , e portanto, inicialmente fixa-se a temperatura de operação do reator entre 325 a 400 K, o que corresponde respectivamente às temperaturas a qual a reação começa a se processar e a temperatura a qual o polímero derrete.

Uma vez tendo-se a temperatura de operação, obtêm-se a taxa de produção de polímero (R_P) a partir do balanço de energia para o monômero (E3.36). Na sequência, a vazão volumétrica de polímero saindo do reator (Q) é obtido a partir do balanço de massa para o polímero (E3.37), a concentração (C) é obtida a partir do balanço de massa para o monômero (E3.35), e a fração de catalisador no polímero (X_{cat}) a partir da equação de produção de polímero (E3.39) e finalmente o fluxo de catalisador alimentado ao reator (q_{cat}) é obtido via balanço de massa para o catalisador (E3.38). Os valores da porosidade de mínima fluidização (ε_{mf}) e da fração volumétrica das bolhas no reator (δ) devem ser os mesmo usados nos modelos de duas fases a fim de que se tenha sempre o mesmo tempo de residência do sólido no reator.

3.3.2. Resultados e Discussões

Resultados típicos para o modelo podem ser observados na figura 3.2. As condições operacionais do reator foram iguais as dos Dados Padrões usados para todas as simulações desta tese (veja Apêndice 1).

Os gráficos obtidos a partir da resolução do sistema de equações são função da temperatura de operação do reator, uma vez que as demais variáveis são obtidas pela imposição inicial do valor da temperatura de operação do reator. Os gráficos devem ser interpretados de forma que quando a temperatura no interior do reator for de X graus, a concentração de etileno no reator terá um valor Y_1 , a fração mássica de catalisador no polímero formado será Y_2 , a produção de polímero será de Y_3 , e para tanto Y_4 g/s de catalisador deve ser alimentado no reator para a obtenção de tal temperatura de operação.

Fazendo-se uma comparação entre o modelo simplificado e o modelo de McAuley et al. (1994) (Figura 3.3) pode-se observar que o modelo simplificado faz uma boa aproximação do modelo mais complexo.

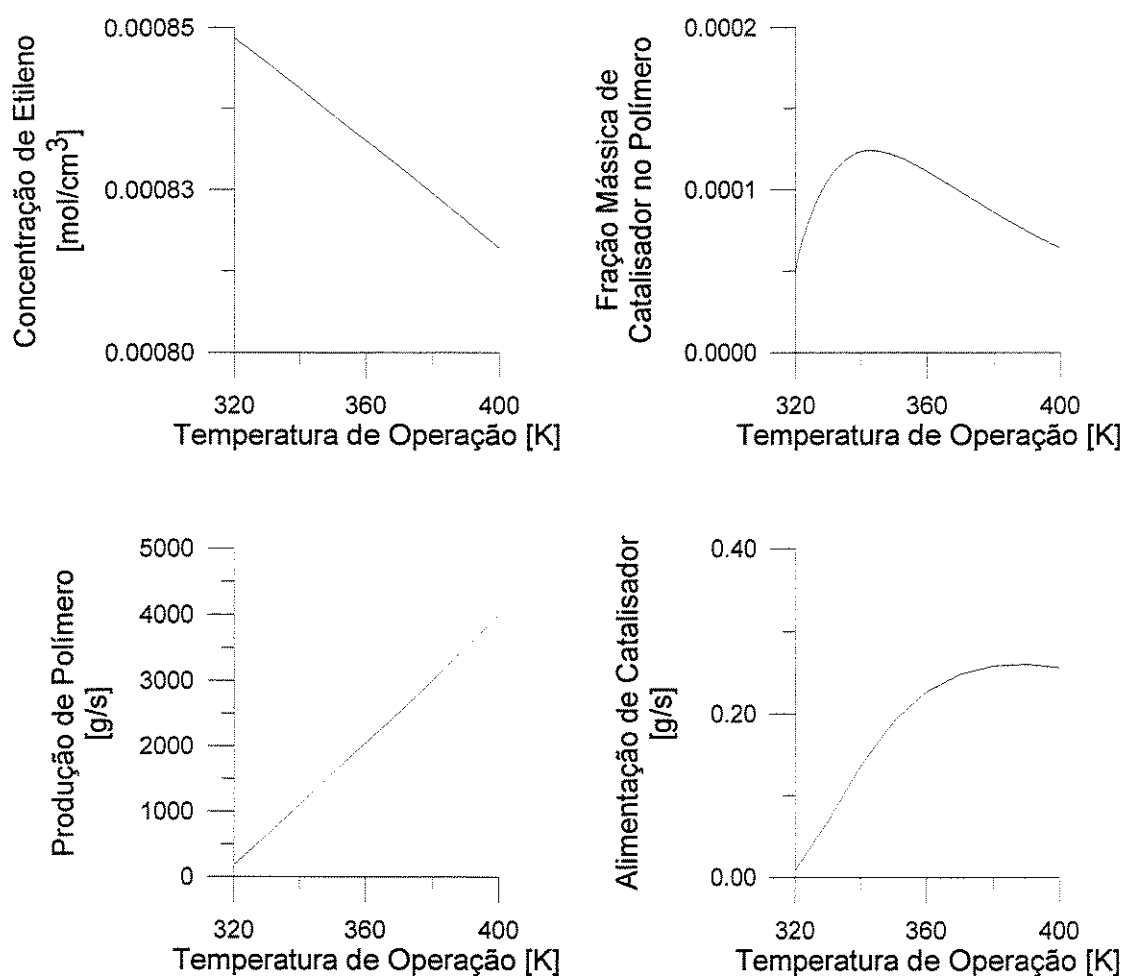


Figura 3.2. Resultados obtidos pelo Modelos Simplificado de McAuley et al., 1994 para concentração de etileno no reator, fração mássica de catalisador no polímero formado, taxa de produção de polietileno e alimentação de catalisador no reator, em função da temperatura de operação.

[Simulações feitas com base nos Dados Padrões - ver Apêndice 1].

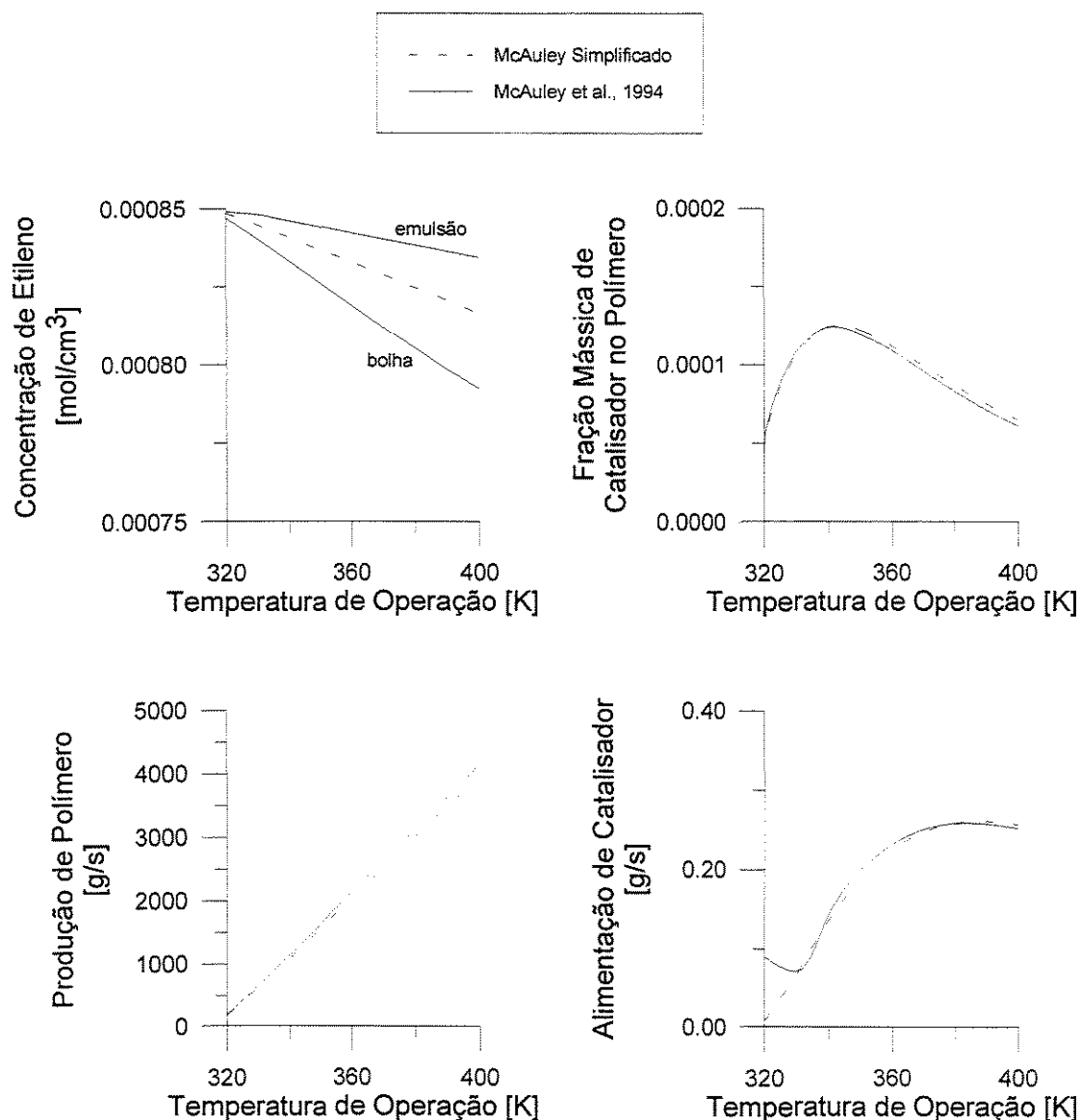


Figura 3.3. Comparação entre os resultados obtidos pelo Modelos Simplificado de McAuley et al., 1994 e o Modelo Completo de McAuley et al, 1994. [Simulações feitas com os Dados Padrões - ver Apêndice 1].

Porém ao se analisar mais profundamente as equações do modelo simplificado e sua forma de resolução, pode-se observar que, segundo o modelo simplificado, a produção de polietileno se deve basicamente à diferença de temperatura entre o gás de eteno que entra no reator e a temperatura de operação do reator, sendo pouco dependente da altura do reator. Este fato advém da forma de resolução do sistema, que calcula a taxa

de produção de polímero (R_p) não pela própria equação da taxa (que é função do volume do leito), mas sim pelo balanço de energia do etileno. Desta forma, a altura do reator tem pouca influência no processo de polimerização.

A figura 3.4 mostra como seria a produção de polietileno em um reator de 10.9 m se o reator fosse dividido em regiões de 2 m de altura. Para realizar o cálculo da produção por região, o sistema de equações foi resolvido independentemente para cada uma das regiões, resultando na produção de polímero específica para cada região do reator. A conexão das 5 regiões simuladas, obedeceu ao seguinte procedimento: após a resolução do sistema matemático para a primeira região (0 a 2 m) conforme descrito na seção 3.3.1., os valores obtidos para concentração (C) e temperatura (T) nesta região eram utilizados como condição inicial para a região seguinte (C_0 e T_0). Após resolução do modelo para a segunda região (2 a 4 m) obtinham-se novos valores de C, T, Q_{cat} , X_{cat} e R_p para a esta região. O mesmo procedimento foi realizado para as terceira, quarta e quinta regiões.

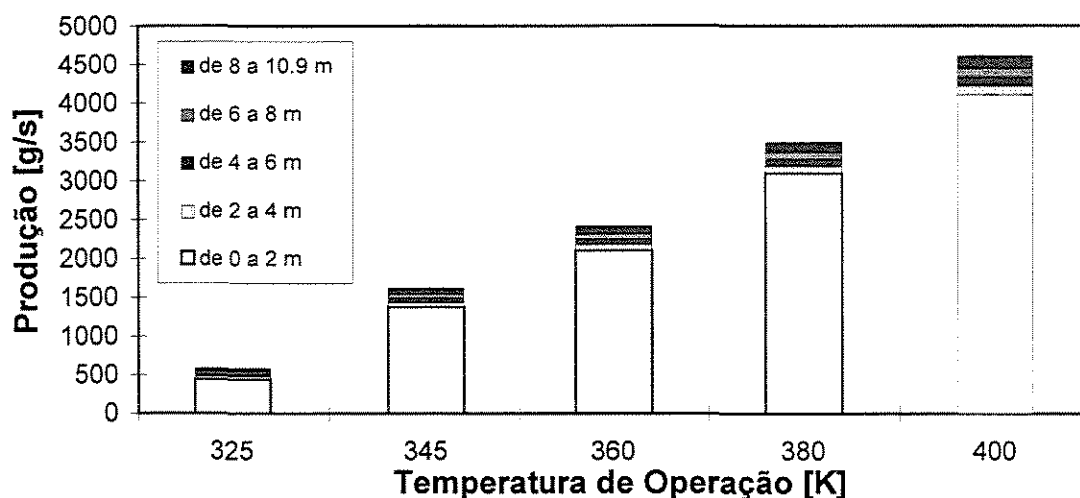


Figura 3.4. Produção de Polietileno em função da Região do Reator segundo o Modelo Simplificado de McAuley et al., 1994. [Simulações feitas com os Dados Padrões - ver Apêndice 1].

Este problema pode implicar na ocorrência de erros graves na utilização do modelo simplificado, pois um reator de 2 m de altura em que o eteno entra a uma

temperatura baixa (< 300 K), teria segundo o modelo uma taxa de produção maior do que um reator de 11 m de altura em que o eteno entra a uma temperatura de 316 K. O que não se reflete numa realidade prática.

Este fato nos mostra que a utilização de um modelo simplificado deve ser feita com extremo cuidado somente para se ter uma noção das ordens de grandeza e valores aproximados das condições operacionais dos reatores de polimerização em leito fluidizado, especialmente em termos da concentração média da fase emulsão, vazão de polímero saindo do reator, fração de catalisador presente no polímero, taxa de produção de polímero e alimentação de catalisador. Informações que são importantes para a simulação dos reatores, mas que não são divulgadas pela literatura especializada.

Segundo o próprio McAuley et al (1994), este modelo peca quando se tem temperaturas altas (acima de 370 K) e o diâmetro da bolha é maior do que 10 cm, sendo que as previsões entre este tipo de modelo simplificado e o modelo mais completo de McAuley apresentam diferença de até 20% (para os casos mais graves - 400K e bolhas de 40 cm).

Modelo Diferencial para o Reator em Fase Gasosa**4.1. Introdução**

A teoria de duas fases tem se provado uma hipótese consistente para descrever o comportamento de reatores de leito fluidizado. Esta teoria é obviamente uma primeira aproximação, pois se baseia na suposição que um leito fluidizado se comporta como um líquido de viscosidade moderada e tensão superficial nula. O objetivo do desenvolvimento de um novo modelo para o reator de leito fluidizado é a de redefinir o comportamento da fase emulsão.

No capítulo 3 foram discutidos três modelos para o reator de leito fluidizado, sendo que uma característica comum entre eles é o fato que a fase bolha ascende em fluxo pistonado (“plug-flow”). Geralmente se assume que a fase emulsão se comporta como um reator de tanque agitado contínuo (CSTR), isto é, como um reator perfeitamente agitado. Essa consideração é boa para leitos fluidizados em escala laboratorial, que são pequenos e fluidizados vigorosamente e tem razão altura/diâmetro próxima à unidade.

Porém para reatores em escala industrial e de planta piloto, a razão altura/diâmetro é geralmente alta e o leito é fluidizado menos vigorosamente. O diâmetro da unidade industrial ou piloto tem de ser pequeno para economizar no uso dos gases de fluidização, mas a altura do reator tem de ser grande para haver um tempo de contato apropriado entre as fases. Neste caso a consideração de que a fase bolha segue em fluxo pistonado é perfeitamente válida para este regime de operação, porém a consideração de que a fase emulsão é perfeitamente homogênea se torna bastante duvidosa (Davidson, 1990).

Para reatores fluidizados em escala piloto ou industrial, é muito mais plausível assumir que tanto a fase bolha quanto a fase emulsão estão em regime de fluxo pistonado,

e portanto o desenvolvimento do novo modelo para o reator de leito fluidizado será baseado no fato de que a fase emulsão atravessa o reator em fluxo pistonado.

Os modelos desenvolvidos por Choi & Ray (1985) e por McAuley et al. (1994) por considerarem a fase emulsão como sendo perfeitamente agitada e homogênea, conseguem simplificar grandemente os cálculos envolvidos na simulação do modelo do reator de leito fluidizado, porém restringem muito a validade de seus modelos, para o caso de processos de polimerização com pré-polimerizadores antecedendo o reator de leito fluidizado principal.

Quando a alimentação do reator não consiste de partículas de polímero pré-polimerizadas, ocorrerá o aparecimento de uma zona no reator com uma alta taxa de reação. Isto porque o período inicial do processo de polimerização tem uma taxa de reação alta e conseqüentemente há uma produção de calor alta. Os modelos descritos no capítulo 3 não conseguem simular esta condição crítica, onde a região superior do reator estará a uma maior temperatura e haverá um maior consumo de reagentes.

Sendo assim, se faz necessário o desenvolvimento de um modelo mais complexo que preveja e garanta a simulação do reator nestas condições operacionais.

4.2. Desenvolvimento do Modelo Diferencial

Um modelo em estado estacionário para o leito fluidizado que leva em consideração a variação de concentração e temperatura nas fases bolha e emulsão do reator foi desenvolvido. Todos os balanços de energia e massa são dados na forma diferencial, de forma a considerar o gradiente axial de temperatura e concentração de ambas fases (bolha e emulsão), assim como definir, ainda que de forma simplificada, o crescimento do polímero ao longo do reator.

O novo modelo proposto assume as seguintes considerações:

- presença de duas fases: bolha e emulsão
- a reação ocorre só na fase emulsão
- a fase emulsão esta nas condições de mínima fluidização

- o gás em excesso passa na forma de bolhas, para manter o leito nas condições de mínima fluidização
- as bolhas são esféricas e de tamanho uniforme, havendo um tamanho máximo permitido
- a velocidade de ascensão das bolhas é constante e segue em “plug-flow”
- a velocidade de ascensão da fase emulsão é constante e segue em “plug-flow”
- a distribuição das bolhas é uniforme
- não há gradiente radial de concentração e temperatura, devido à agitação do leito produzida pelo gás.
- não há resistência à transferência de massa e de calor entre gás-sólido na fase emulsão
- não há aglomeração entre as partículas do polímero

O modelo relaxa, num primeiro momento com as seguintes considerações, em relação aos modelos propostos por Choi & Ray, 1985 e por McAuley et al., 1994:

- fase emulsão é perfeitamente agitada
- tamanho da partícula de polímero tem um valor médio no reator

Desta forma, a fase emulsão passa a ser considerada não perfeitamente agitada permitindo a determinação de um perfil de concentração e temperatura da fase emulsão no reator.

Para levar em consideração a variação axial das propriedades do leito na fase emulsão, as equações algébricas do balanço de massa e de energia da fase emulsão foram desenvolvidas na forma de equações diferenciais que podem ser integradas ao longo do comprimento do leito, junto às equações de produção de polímero e dos balanços de massa e energia da fase bolha.

Uma inovação do modelo consiste na nova abordagem dada ao balanço de massa do catalisador, que permite estimar o crescimento da partícula ao longo do reator.

As equações do modelo foram desenvolvidas da seguinte forma:

Balço de Massa e Energia da Fase Bolha - Etileno

$$\frac{dC_b}{dz} = \frac{K_m}{U_b} \cdot (C_e - C_b) \quad [\text{E4.1}]$$

$$\frac{dT_b}{dz} = \frac{H_m}{U_b \cdot C_b \cdot c_{pg}^*} \cdot (T_b - T_e) \quad [\text{E4.2}]$$

onde:

C_i concentração média de etileno na fase i
 c_{pg}^* capacidade calorífica de etileno molar
 H_m coeficiente de transferência térmica
 K_m coeficiente de transferência de massa
 T_i temperatura média da fase i
 U_b velocidade da bolha

Balço de Massa da Fase Emulsão - Etileno

$$\frac{dC_e}{dz} = \frac{Rp' \cdot (1 - \varepsilon_{mf})}{\varepsilon_{mf} \cdot A \cdot U_e} + \frac{K_m \cdot (C_b - C_e) \cdot \delta}{(1 - \delta) \cdot \varepsilon_{mf} \cdot U_e} \quad [\text{E4.3}]$$

1º termo - etileno consumido na reação

2º termo - transferência de massa bolha-emulsão

onde:

Rp' taxa de produção de polietileno
 δ fração volumétrica das bolhas
 ε_{mf} porosidade de mínima fluidização
 A área seccional do reator

Balço de Energia da Fase Emulsão - Etileno

$$\frac{dT_e}{dz} = \frac{[c_{pg}^* \cdot K_m \cdot (C_b - C_e) + H_m] \cdot (T_b - T_e) \cdot \delta}{U_e \cdot (1 - \delta) \cdot \varepsilon_{mf} \cdot c_{pg}^* \cdot C_e} - \frac{Rp' \cdot (1 - \varepsilon_{mf}) \cdot M_w \cdot [-\Delta H - (c_{ps} - c_{pg}) \cdot (T_e - T_{ref})] + \pi \cdot D \cdot U_h \cdot (T_e - T_\infty)}{U_e \cdot \varepsilon_{mf} \cdot c_{pg}^* \cdot C_e} \quad [\text{E4.4}]$$

1º termo - entalpia de difusão do gás entre bolha-emulsão e entalpia via convecção e condução entre fases bolha-emulsão

2º termo - calor gerado pela reação

3º termo - calor perdido para a vizinhança via parede do reator

onde:

cp_i capacidade calorífica do composto i
 M_w massa molecular do etileno
 ΔH variação da entalpia
 T_{ref} temperatura de referência

Balço de Massa - Polietileno Formado

$$\frac{d\chi}{dz} = \frac{kp \cdot C_e \cdot \rho_s \cdot A \cdot (1 - \delta) \cdot (1 - \varepsilon_{mf}) \cdot M_w}{\chi \cdot q_{cat}} \quad [\text{E4.5}]$$

onde:

A área da transversal do reator
 q_{cat} fluxo de catalisador alimentado
 χ proporção mássica de polímero formado em função catalisador alimentado

Cinética

$$Rp' = \frac{-kp \cdot C_e \cdot \rho_s}{\chi \cdot q_{cat}} \quad [E4.6] \quad \begin{array}{l} \text{onde:} \\ kp \quad \text{taxa de reação} \\ \rho_s \quad \text{densidade do polímero} \end{array}$$

Traçando um paralelo do modelo desenvolvido neste trabalho com o modelo de McAuley et al. (1994), existem diferenças significativas entre um e outro.

Em termos do equacionamento dos balanços de massa e energia não há diferenças entre as duas modelagens uma vez que as considerações sobre a transferência de massa e energia entre as fases bolha e emulsão não sofreram nenhum tipo de modificação.

O balanço de massa e energia do etileno na fase emulsão passou por modificações na modelagem. O modelo de McAuley et al. (1994) faz uma abordagem global quando trata os balanços de massa e energia da fase emulsão, devido a consideração de mistura perfeita (e portanto inexistência de perfis de temperatura e concentração de reagentes ao longo do reator).

No balanço de massa de etileno na fase emulsão do reator, temos no equacionamento termos que refletem a entrada e saída de etileno no reator, o consumo de etileno para a produção de polietileno, a saída de etileno junto ao produto e a transferência de massa entre as fases bolha-emulsão. Sendo que estes valores são válidos independentemente do posicionamento de entradas e saídas no reator.

Já no modelo desenvolvido neste trabalho, o termo relacionado com a entrada e saída de etileno no reator foi transformado na própria diferencial (dC_e/dz). Os termos de consumo de etileno e transferência de etileno entre as fases bolha-emulsão continuam sem modificações na modelagem. Porém o termo relacionado com a quantidade de etileno que sai com o polímero foi suprimida, uma vez que durante a retirada de polímero, a quantidade de etileno que é carregada junto ao polímero tem uma concentração igual ao do ponto de retirada de produto. Desta forma, a concentração de etileno no ponto de retirada do polímero não sofre nenhuma alteração.

Quanto ao balanço de energia da fase emulsão os termos da equação continuam iguais, porém foram rearranjados de forma a transformar a equação numa equação diferencial da temperatura em função da posição no reator.

No novo modelo, não é necessário o uso de uma temperatura e concentração média da fase bolha nos balanços de massa e energia da fase emulsão, pois como todos os balanços estão sendo integrados ao mesmo tempo, passou-se a usar o valor da temperatura e concentração da bolha no mesmo ponto de integração.

Os balanços de massa do polietileno e do catalisador no reator foram totalmente modificados. No modelo de McAuley et al (1994), havia um balanço de massa para o polímero formado e um balanço de massa para o catalisador. No novo modelo desenvolvido, estes dois balanços são transformados num único balanço através da variável χ que indica a proporção mássica de polímero em função da massa de catalisador alimentado.

A taxa cinética proposta por McAuley et al. (1994) e utilizada no modelo deste trabalho possui como uma de suas variáveis a fração mássica de catalisador presente no polímero, que é prefixada no início da resolução do sistema, e é uma variável fundamental na definição da taxa cinética. O fluxo de catalisador, por sua vez, é uma variável secundária que é calculada após a resolução do sistema de equações.

Como o fluxo de catalisador alimentado ao reator é uma variável de operação em plantas industriais e tem um valor predefinido e fixo para o grau de polímero a ser produzido, então propôs-se utilizar esta, como variável operacional e não mais como um resultado secundário. Para tanto, a equação da taxa cinética teve de ser modificada para a incorporação do fluxo de catalisador como variável operacional. A modificação veio pela definição da variável χ .

Esta variável χ é integrada ao longo do reator, possibilitando-se ter o balanço do polímero produzido em função da quantidade de catalisador alimentado. O valor de χ acumula a produção de polietileno ao longo do reator e tem seu valor aumentado na direção do topo para a base do reator.

O modelo desenvolvido neste trabalho é mais completo do que os modelos encontrados até hoje na literatura, pois prevê os perfis de temperatura e concentração da fase emulsão, a produção acumulada de polietileno e o crescimento da partícula polimérica no reator. Este avanço na modelagem do reator em leito fluidizado para produção de polietileno poderá levar à previsão do comportamento da construção das

características físico-química do polietileno em nível de reator, estudo este que não é relatado na literatura até o presente momento.

4.3. Resolução do Modelo

A resolução do problema foi obtida de forma numérica. Para tanto, um programa em linguagem Fortran foi construído para a solução do problema. A integração numérica das equações diferenciais ao longo da altura do reator foi feita usando-se a subrotina DDASSL (Petzold, 1982), pacote de domínio público que integra sistemas de equações diferenciais e algébricas através da teoria de diferenciação retroativa de quinta ordem. A escolha da subrotina DDASSL como integrador numérico se deve principalmente pelo fato da mesma suportar sistemas algébricos-diferenciais e resolver problemas de difícil integração ("stiff"), que podem ser encontrados nos sistemas equacionais a serem resolvidos mais adiante. Além disto a subrotina DDASSL tem a vantagem de ter um processamento mais rápido do que subrotinas baseadas no método de Runge-Kutta.

No reator de leito fluidizado, apresentado esquematicamente na figura 4.1, o catalisador entra pela parte superior, local onde se processa a inicialização do catalisador e as partículas de polímero iniciam seu crescimento.

Conforme as partículas de polietileno aumentam em peso, elas vão descendo para alturas menores, até que atingem o ponto onde se faz a retirada de polímero (na região inferior do reator). Sendo que este crescimento é acompanhado por um aumento no valor numérico da variável χ , que tem seu valor inicial no topo do reator conhecido e igual a 1.0, significando a proporção mássica de um monômero frente à massa do catalisador (catalisador inicializado).

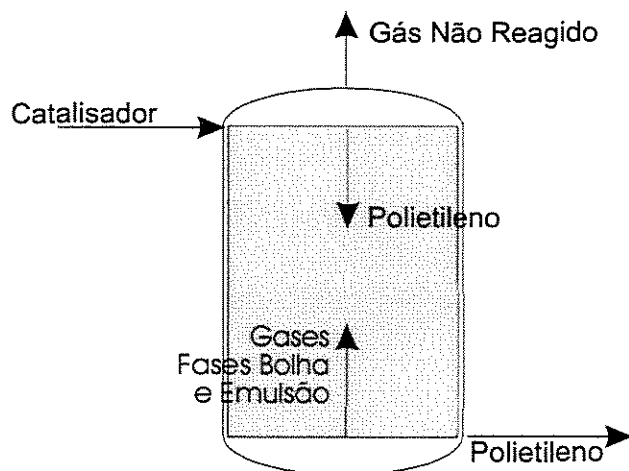


Figura 4.1. Esquema da direção e sentido de fluxo dos componentes no reator.

Por outro lado temos que a entrada de reagentes ocorre pela base do reator, onde a concentração e temperatura inicial do gás entrando no reator é conhecida.

Este fato faz com que tenhamos condições de contorno localizadas na base e no topo do reator, ou seja, respectivamente nos pontos $z = 0$ e $z = L$ (Tabela 4.1).

Tabela 4.1. Condições de Contorno para o Modelo Diferencial

Posição	Condição de Contorno	Descrição
$z = H$	$\chi = \text{grau de pré-polymerização}$	No topo do reator, a fração mássica de catalisador junto a partícula de polímero é dada pelo grau de pré-polymerização do catalisador sendo alimentado ao reator. Este valor pode ser 0 para catalisador virgem ou algum valor em gramas de catalisador por gramas de polímero.
$z = 0$	$T_e = T_b = T_0$	Na base do reator o gás que é alimentado se divide nas fase bolha e emulsão, tendo elas a mesma temperatura inicial
$z = 0$	$C_e = C_b = C_0$	Na base do reator o gás que é alimentado se divide nas fase bolha e emulsão, tendo elas a mesma concentração inicial

Para contornar este problema, ou seja do processo de integração não ser de valor inicial (o que facilitaria a resolução do sistema); um algoritmo iterativo foi desenvolvido

de forma a buscar uma estimativa dos valores da variável χ e da produção de polímero acumulada no reator (R_p) na base do reator ($z = 0$), parâmetros não conhecidos na base do reator (ponto inicial de integração).

Para obter os valores reais de χ e R_p na base do reator, o método da bisseção foi utilizado.

Uma estimativa inicial para as variáveis χ e R_p foi obtida integrando-se as equações diferenciais do sistema como se fosse um problema de valor inicial. Este procedimento, porém, acaba gerando valores subestimados para a variável χ e superestimados para a variável R_p . O valor obtido para a variável χ foi usada como limite inferior para iniciar a bisseção e como limite superior foi utilizado 2χ .

O método da bisseção modificava os valores de χ e R_p e realizava a simulação do reator até que fossem obtidos χ e R_p em $z = 0$ que reproduzissem $\chi = 1.0$ e $R_p = 0.0$ em $z = H$.

A figura 4.2. mostra um diagrama simplificado do algoritmo desenvolvido neste trabalho.

Se o sistema matemático for simplificado, de forma a não obedecer as condições de contorno em acordo com o design físico do reator, ou seja, se o sistema for resolvido como sendo um problema de valor inicial, os resultados retornados apresentarão incoerências nos perfis das diversas variáveis. Uma análise mais detalhada deste problema será visto na seção 4.6.

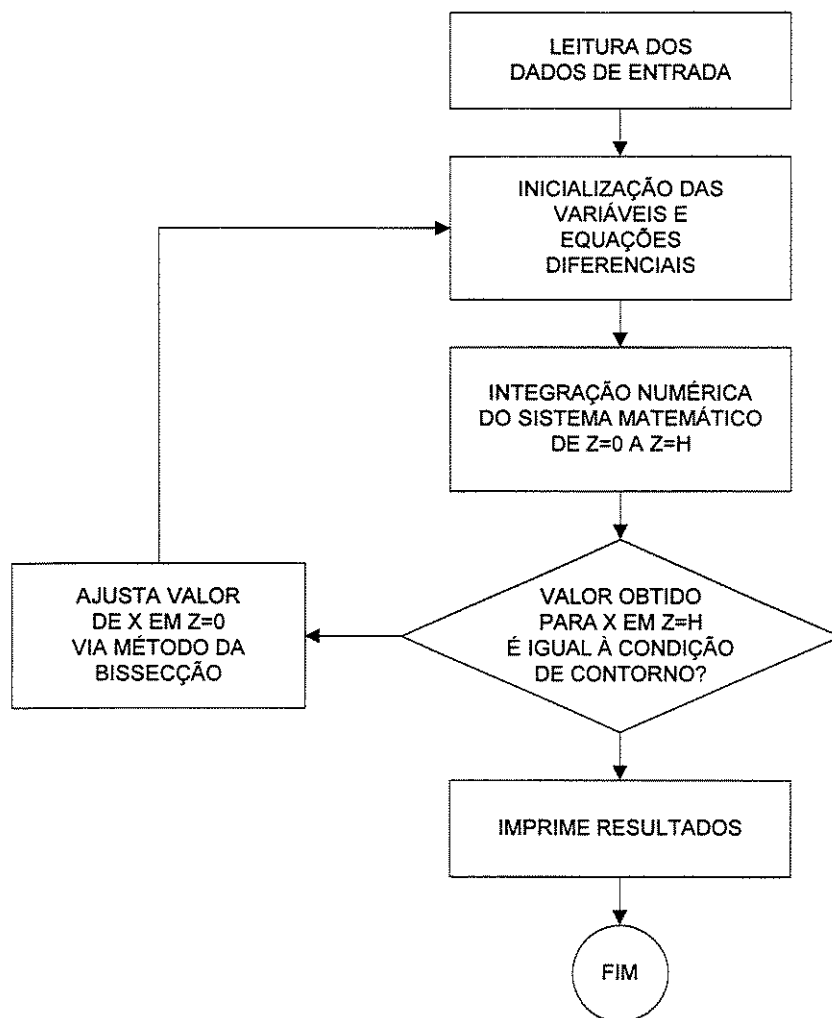


Figura 4.2. Diagrama de blocos simplificado do algoritmo para resolução do modelo fluido-dinâmico do reator de leito fluidizado.

4.4. Resultados e Discussões

Os resultados obtidos com este modelo mostraram resultados interessantes a respeito da predição dos gradientes de temperatura e concentração no reator, especialmente na região de alimentação do catalisador, onde a taxa de reação observada é maior devido a maior temperatura, aliada a maior influência do catalisador na formação das partículas poliméricas jovens. Um resultado típico do comportamento no interior do reator pode ser visto na figura 4.3.

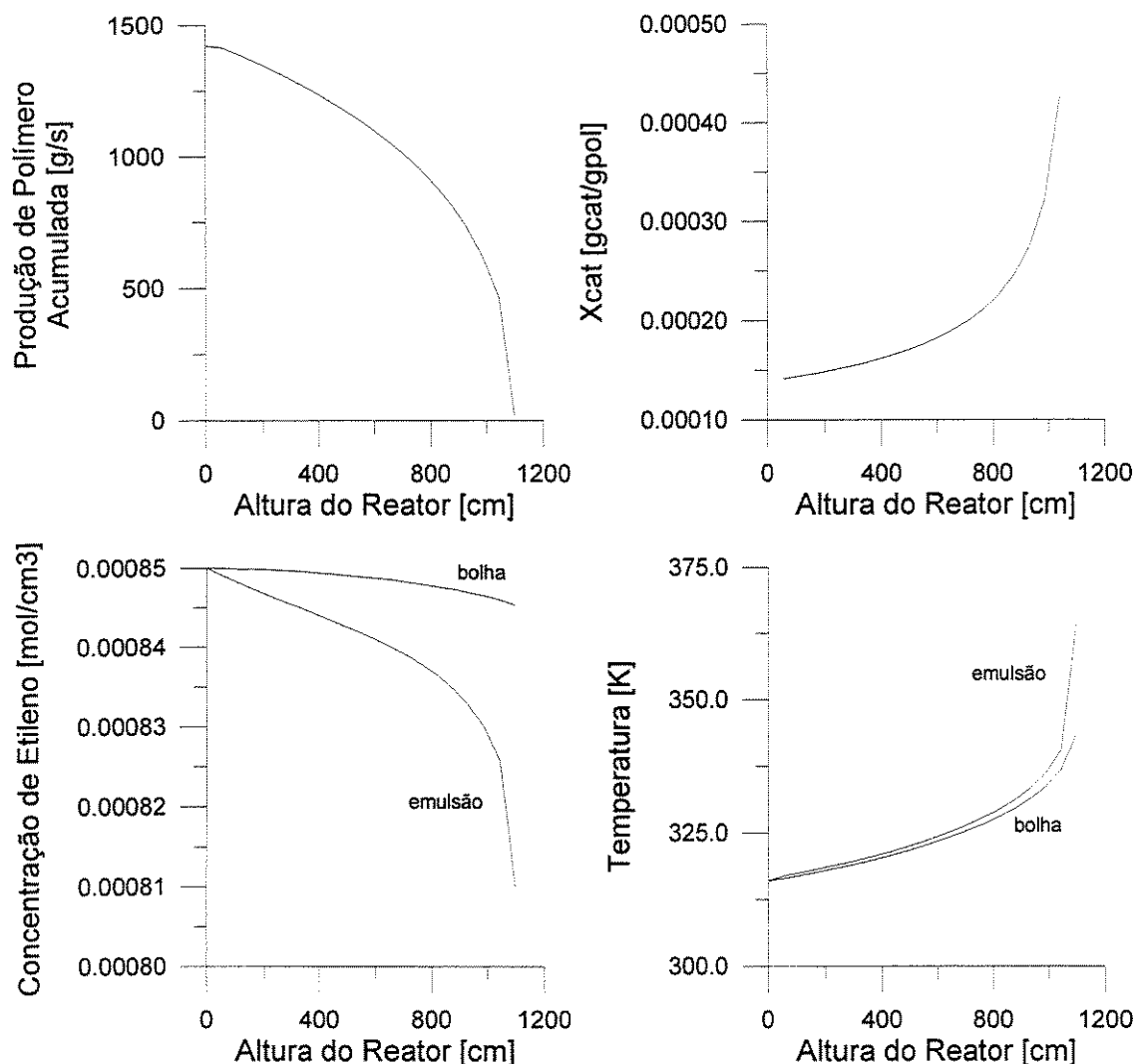


Figura 4.3. Resultado típico do comportamento dos perfis de produção de polietileno acumulada, fração mássica de catalisador, concentração de etileno e temperatura das fases bolha e emulsão. Simulação feita com os dados padrões [ver apêndice 1].

Como pode ser observado pela figura há na região superior do reator, uma produção mais acentuada de polietileno. Esta maior produção é influenciada em parte pela maior atividade do catalisador em formar novas partícula de polímero jovens e em parte pela maior temperatura na região decorrente da liberação de energia pela reação exotérmica decorrente desta maior atividade (Xie et al., 1990), o que pode ser

comprovado pela alta taxa de formação e iniciação dos sítios do catalisador (McAuley et al., 1994).

O aumento de temperatura na parte superior do reator é responsável, em muitos casos, pelo aparecimento de pontos quentes no interior do reator, provocando o derretimento do polímero e sua consequente aglomeração. No caso da formação de aglomerados de polímero, o reator deve ter suas operações suspensas até que os aglomerados sejam retirados, isto para que não haja o entupimento dos pontos de entrada e saída do reator, o que causaria piores danos.

Devido à maior taxa de reação no topo do reator, há um maior consumo de monômero na parte superior do reator, o que faz com que a concentração de etileno decaia mais acentuadamente a partir dos 8 m de reator (para um reator de 10.9 m de altura).

Um resultado interessante, é a possibilidade de se acompanhar o crescimento da partícula de polímero ao longo do reator através da variável X_{cat} . Esta variável representa a fração mássica de catalisador presente no polímero formado. Se a quantidade molar de catalisador alimentado no reator é conhecida, pode-se ter uma previsão do peso molecular médio do polímero que está sendo formado. Esta previsão não é possível nas modelagens hoje existentes.

A produção de polímero acumulado também pode ser interpretado como o fluxo de polímero que atravessa uma determinada altura do reator.

4.5. Análise Paramétrica do Modelo

Foram estudados 2 parâmetros do modelo (diâmetro da bolha e porosidade do leito), 1 característica física do polímero (densidade do polímero) e 4 condições operacionais do reator (alimentação de catalisador, temperatura de alimentação do gás, concentração de alimentação do gás e velocidade de alimentação do gás).

Estes parâmetros do modelo foram escolhidos por já serem conhecidos como grandes modificadores das condições no interior do reator, e por serem parâmetros que podem variar dependendo das condições operacionais do reator.

As quatro condições operacionais foram escolhidas pois uma otimização do reator consistirá principalmente na manipulação destas variáveis. Desta forma um conhecimento prévio da influência destas condições no comportamento do reator é de extrema importância para o desenvolvimento de uma futura política de otimização.

A densidade do polímero é um parâmetro dependente da composição química do polímero mas que pode vir a afetar os perfis de temperatura e concentração no interior reator.

Alimentação de Catalisador

Uma das principais condições operacionais, em se tratando de reação de polietileno, é o fluxo de catalisador sendo alimentado no reator. O aumento da massa de catalisador alimentada influencia diretamente na taxa de reação, resultando num aumento da produção de polietileno, da temperatura e numa redução da concentração de etileno do meio reacional. A tabela 4.2 mostra percentualmente a influência do fluxo de catalisador na temperatura, concentração, fração mássica de catalisador no polímero formado e na produção de polímero. Este resultado na forma gráfica é mostrado na figura 4.4. Os dados usados para gerar estes resultados foram os Dados Padrões (veja no Apêndice 1).

Tabela 4.2. Modificação percentual nas variáveis do processo em função do aumento na alimentação de catalisador.

	Variável de Processo	Modificação Percentual
Alimentação de Catalisador Faixa de 0.10 a 0.40 g/s (300 %)	Produção de Polímero [g/s]	+ 137 %
	Temperatura no Final do Reator [K]	bolha + 6.6 % emulsão + 15.8 %
	Concentração de Etileno no Final do Reator [mol/cm ³]	bolha - 0.4 % emulsão - 4.8 %
	Fração Mássica de Catalisador no Polímero	+ 40.7 %

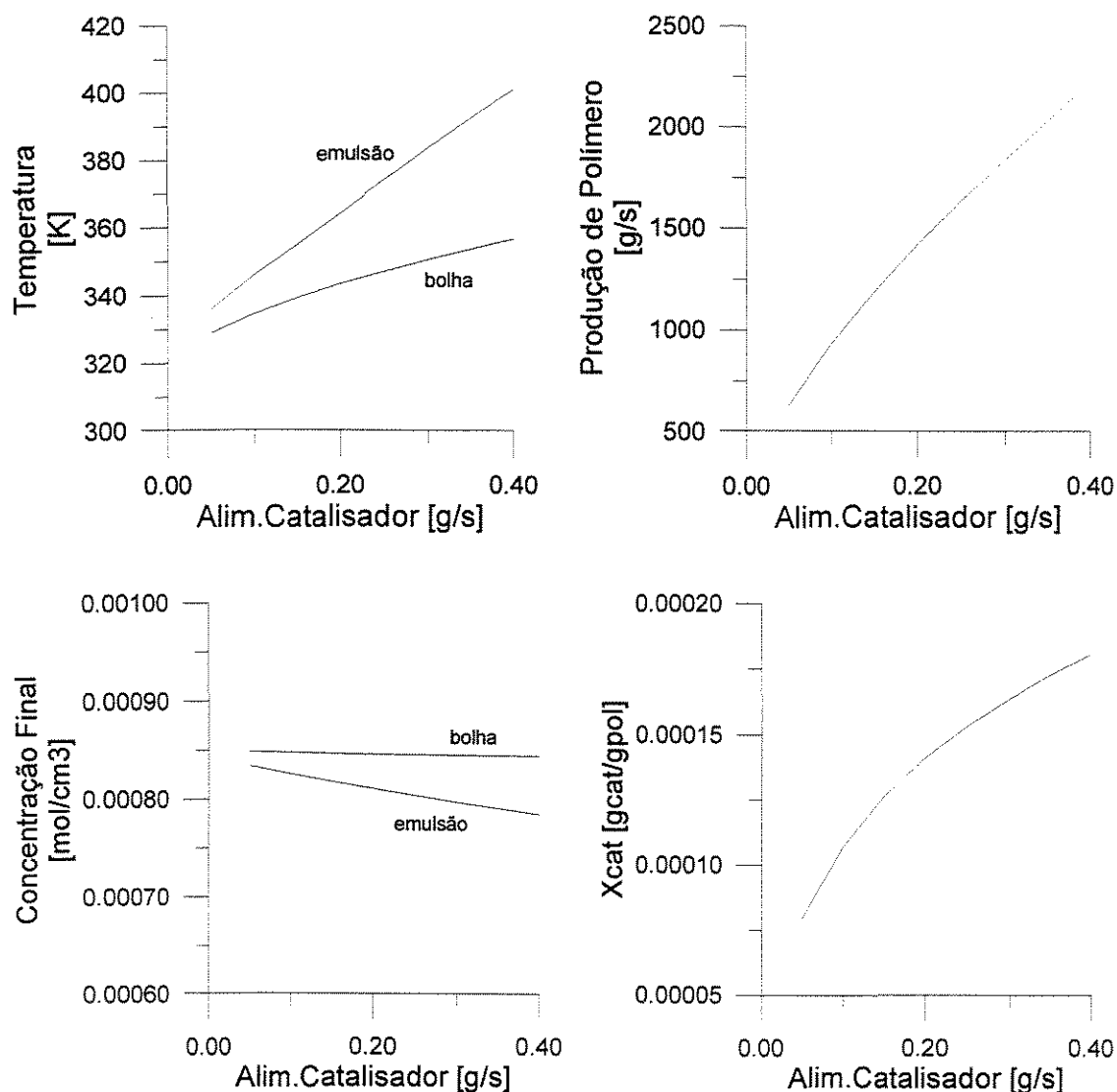


Figura 4.4. Perfil das variáveis de produção em função do fluxo mássico de catalisador na alimentação. Simulação realizada com os Dados Padrões

[ver Apêndice 1]

Como pode ser observado pela figura 4.4 e tabela 4.2, a alimentação de catalisador tem forte influência na taxa de produção de polietileno, e influência moderada na fração mássica de catalisador no polímero e nas temperaturas finais (em $z = H$) das fases bolha e

emulsão. A concentração de etileno final (em $z = H$), em ambas as fases, é fracamente afetada pela variação da alimentação do catalisador.

Velocidade Inicial do Gás na Entrada do Reator (U_0)

O estudo do efeito da velocidade inicial do gás na entrada do reator foi feito pois esta é uma variável operacional crítica para o sistema. Comercialmente, os reatores de leito fluidizado operam entre 3 a 6 vezes a velocidade de mínima fluidização (Wagner et al., 1985).

Uma das principais funções do gás passando pelo leito é a de remover o calor gerado pela reação exotérmica do polietileno. A baixa velocidade de entrada do gás afeta diretamente no tempo de residência do gás passando pelo reator e consequentemente na transferência de calor entre as fases bolha e emulsão. Como pode ser verificado através da figura 4.5, a deficiência na remoção do calor gerado pela reação é preocupante, pois a temperatura atingida pela fase emulsão é maior do que a temperatura de derretimento do polietileno (420 K), ou seja, haveria o comprometimento do reator e do produto operando o reator com velocidades iniciais (U_0) entre 1 a 4 vezes a velocidade de mínima fluidização. Acima de 5 vezes a velocidade de mínima fluidização, a temperatura da fase emulsão não chega a atingir o temperatura de derretimento do polietileno em todo o espectro de fluxo mássico de alimentação de catalisador (de 0.05 a 0.40 g/s).

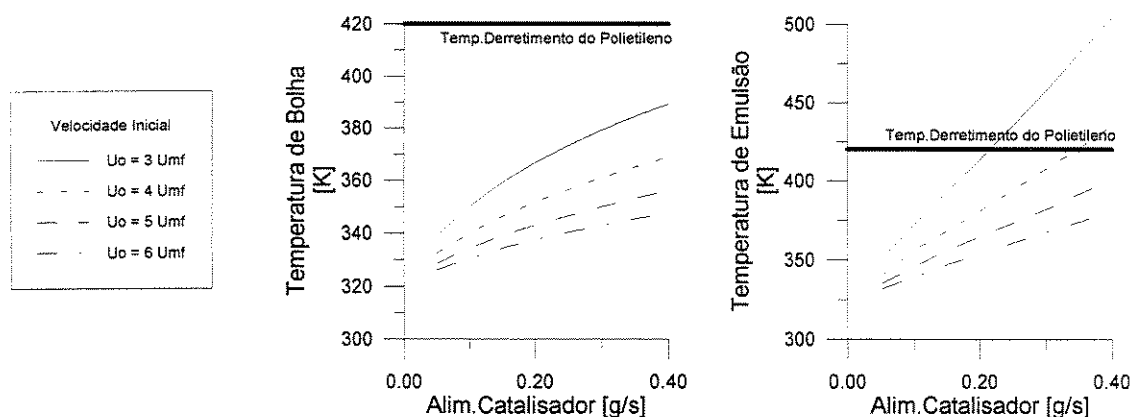


Figura 4.5. Influência da velocidade inicial de gás na temperatura das fases bolha e emulsão

Desta forma, velocidades de entrada do gás no reator mais elevadas são necessárias para reduzir o risco de derretimento das partículas, aglomeração e consequentemente o desligamento do reator. Porém, velocidades maiores resultam num maior arraste de partículas pequenas para fora do reator. Neste caso, um sistema mais eficiente de recolhimento destas partículas (filtros e ciclones) deve ser adicionado em série ao reator.

Em termos das demais variáveis de produção, o aumento da velocidade inicial de entrada do gás no reator resulta numa maior concentração de etileno no meio reacional, uma vez que a maior remoção de calor do meio reduz a taxa de reação, reduzindo o consumo de eteno. A produção de polímero é reduzida também devido à menor taxa de reação (figura 4.6).

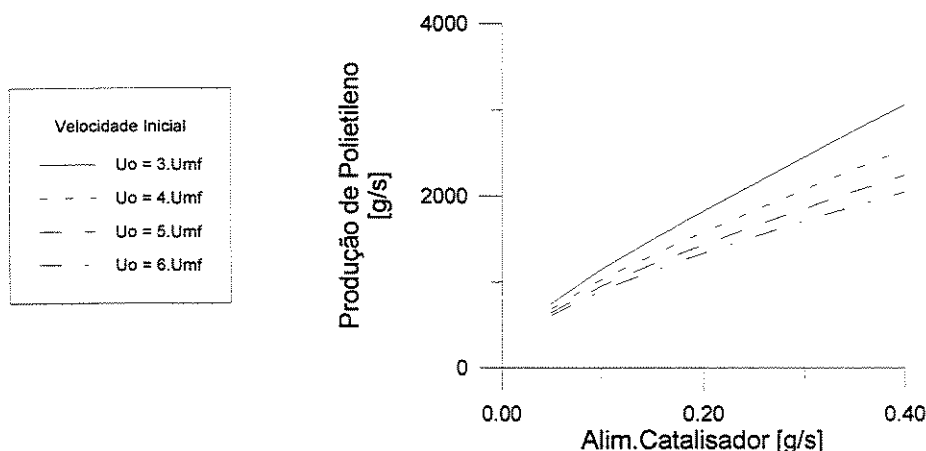


Figura 4.6. Influência da velocidade inicial de gás na produção de polietileno

A tabela 4.3 mostra a influência percentual da velocidade inicial nas variáveis de operação.

Tabela 4.3. Modificação percentual nas variáveis do processo em função do aumento da velocidade inicial do gás

	Variável de Processo	Alim.Cat. 0.20 g/s	Alim.Cat. 0.40 g/s
		Modificação Percentual	
Velocidade Inicial do gás Faixa de 4 a 6 U_{mf} (67 %)	Produção de Polímero [g/s]	- 15.5 %	- 19.4 %
	Temperatura no Final do Reator [K]	- 4.1 % - 7.1 %	bolha - 5.7 % emulsão - 12.4 %
	Concentração de Etileno no Final do Reator [mol/cm ³]	+ 0.1 % + 1.8 %	bolha + 0.2 % emulsão + 3.5 %

Como pode ser visto na tabela 4.3 e figuras 4.5 e 4.6, a velocidade de alimentação do gás no reator tem influência moderada na taxa de produção de polímero e na temperatura da fase emulsão. Porém pode ser diretamente responsável pela chegada da temperatura de emulsão no nível da temperatura de derretimento do polímero, podendo desta forma ser considerada uma variável crítica para o processo de polimerização em leito fluidizado.

Diâmetro da Bolha

O diâmetro da bolha atua na transferência de energia e massa entre as fases bolha e emulsão. O aumento do diâmetro da bolha diminui a área interfacial total entre as fases bolha e emulsão (isto porque tem-se menor número de bolhas no leito), levando a um menor fluxo de massa e calor entre as fases. Este fato resulta numa temperatura de emulsão mais elevada, pois a energia gerada pela reação de polimerização não consegue ser removida pelo gás passando na forma de bolhas. Esta deficiência resulta na possibilidade da temperatura de emulsão atingir a temperatura de derretimento do polietileno, isto para bolha maiores que 35 cm de diâmetro e fluxo de catalisador superior a 0.30 g/s. A temperatura de bolha parece sofrer pouco a influência do tamanho da bolha tendo um desvio máximo de 2.1% em relação à simulação feita com os Dados Padrões.

Com isto, a diferença entre as temperatura da fase emulsão e da fase bolhas aumenta significativamente. A figura 4.7 mostra a influência do diâmetro das bolhas na temperatura do reator.

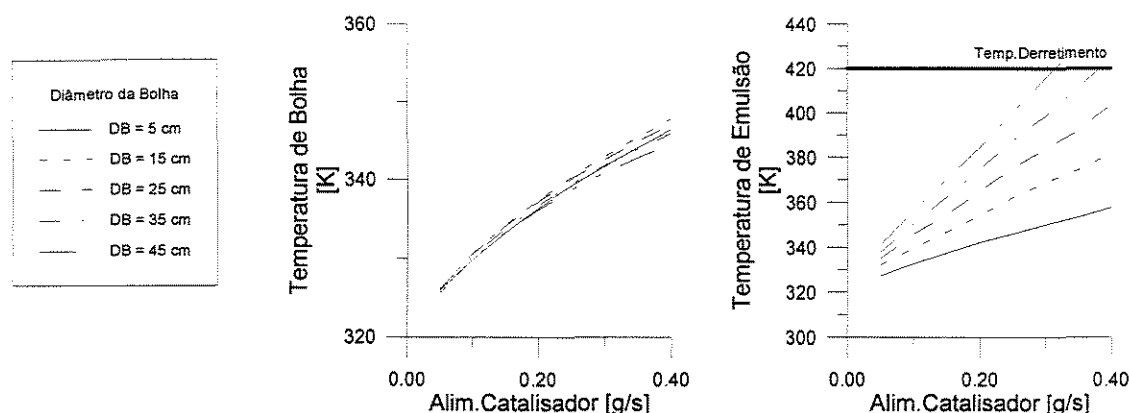


Figura 4.7. Influência do diâmetro das bolhas na temperatura das fases bolha e emulsão

A influência do diâmetro das bolhas sobre a produção de polietileno não se resume somente pela relação com a transferência de massa e calor. Bolhas de diâmetros pequenos tem menores velocidade de ascensão no leito se comparado com bolhas de tamanho maiores. Esta menor velocidade reflete numa maior fração de bolhas no leito (δ) e consequentemente na redução do volume da fase emulsão. Portanto, o tempo de residência das partículas sólidas diminui, levando consigo a relação mássica polímero/catalisador, que a partir daí tende a reduzir ainda mais a taxa de polimerização. A figura 4.8 mostra a influência do diâmetro das bolhas na produção de polietileno.

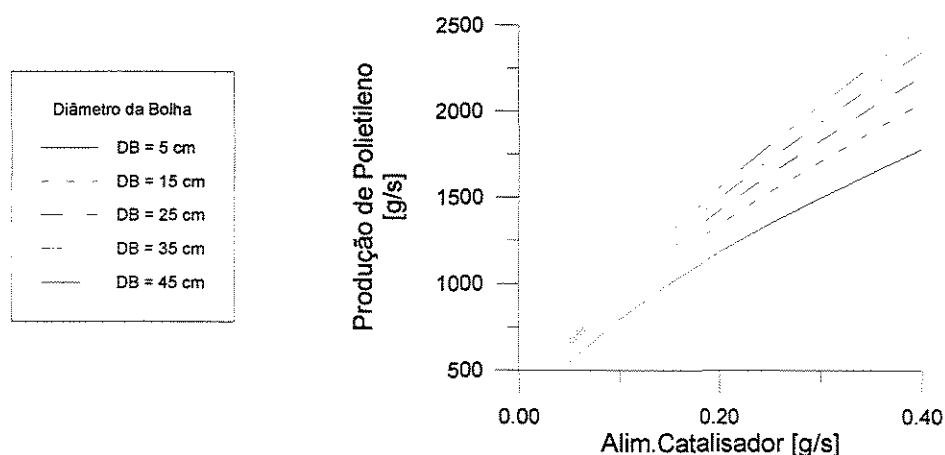


Figura 4.8. Influência do diâmetro das bolhas na produção de polietileno.

A tabela 4.4 mostra de forma percentual a influência do diâmetro das bolhas nas principais variáveis do reator.

Tabela 4.4. Modificação percentual nas variáveis do processo em função do aumento do diâmetro das bolhas.

	Variável de Processo	Alim.Cat. 0.20 g/s	Alim.Cat. 0.40 g/s
		Modificação Percentual	
Diâmetro das Bolhas Faixa de 15 a 45 cm (200 %)	Produção de Polímero [g/s]	+ 16.3 %	+ 21.5 %
	Temperatura no Final do Reator [K]	- 0.4 %	- 0.9 %
	Concentração no Final do Reator [mol/cm ³]	+ 8.5 %	+ 16.9 %
		+ 0.3 %	+ 0.5 %
		- 2.9 %	- 4.8 %

Como pode ser visto através da tabela 4.4 e figuras 4.7 e 4.8, o diâmetro das bolhas tem uma influência moderada em relação à produção de polímero e à temperatura da fase emulsão. E afeta pouco a temperatura da fase bolha e a concentração do etileno em ambas as fases. Porém, assim como a velocidade de alimentação do gás, o diâmetro da bolha pode se tornar uma variável crítica quando seu diâmetro se tornar muito grande (acima de 40 cm), o que faz com que a temperatura da fase emulsão saia de controle atingindo a temperatura de derretimento do polietileno.

Concentração Inicial de Etileno no Gás de Alimentação

A concentração inicial de etileno no gás de alimentação não tem muita influência no que tange à produção de polietileno, em termos quantitativos. A relação entre concentração de gás e produção quantitativa é direta, mas percentualmente ela equivale a uma mudança máxima de 6.5% ao longo de toda a faixa de concentrações de etileno usadas comercialmente (entre 0.70 a 1.00 mol/L). O controle da concentração de etileno no interior do reator é feito adicionando-se, à corrente de alimentação, gases inertes à

reação, como o nitrogênio. Ar não é usado como inerte devido a presença de hidrogênio no reator, usado como controlador de peso molecular, e que explodiria em contato com o oxigênio contido no ar. Outro empecilho ao uso de ar, mesmo quando hidrogênio não é usado como controlador de peso molecular é o fato do ar conter pequenas quantidades de monóxido de carbono que poderia agir como veneno para o catalisador Ziegler-Natta.

A figura 4.9 mostra que não há nenhuma mudança no processo devido às diferenças na concentração do gás de alimentação.

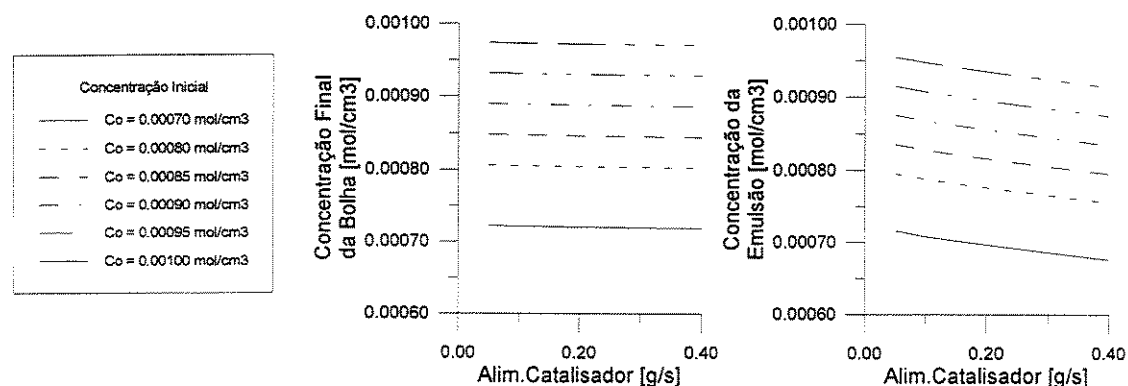


Figura 4.9. Influência da concentração de etileno na concentração de etileno na saída do reator (parte superior).

A figura 4.10 mostra a baixa influência da concentração inicial de gás na produção de polietileno no reator de leito fluidizado.

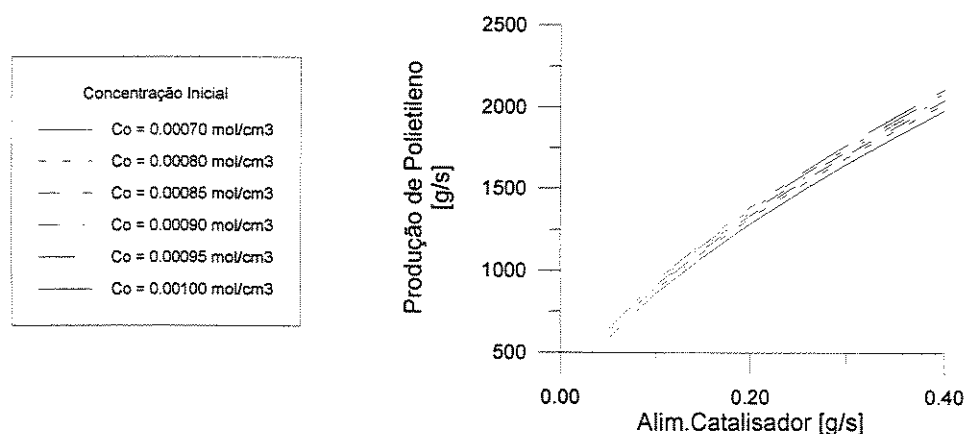


Figura 4.10. Influência da concentração de eteno na produção de polietileno.

A tabela 4.5 mostra de forma percentual a influência desta variável operacional nas demais variáveis do reator.

Tabela 4.5. Modificação percentual nas variáveis do processo em função do aumento da concentração de gás eteno.

	Variável de Processo	Alim.Cat. 0.20 g/s	Alim.Cat. 0.40 g/s
		Modificação Percentual	
Concentração de Eteno na Alimentação Faixa de 0.7 a 1.0 mol/L (42.8 %)	Produção de Polímero [g/s]	+ 9.4 %	+ 6.5 %
	Temperatura no Final do Reator [K]	- 1.5 %	bolha - 2.2 %
		- 2.2 %	emulsão - 3.2 %
	Concentração de Etileno no Final do Reator [mol/cm ³]	+ 34.9 %	bolha + 35.0 %
		+ 34.2 %	emulsão + 35.1 %

Como pode ser observado pelas figuras 4.9 e 4.10 e pela tabela 4.5, a concentração de etileno na alimentação se reflete proporcionalmente na concentração final de etileno no reator, mas em termos das demais variáveis analisadas (produção de polietileno e temperatura das fases bolha e emulsão), seu impacto é pequeno. Entretanto, esta condição operacional é de extrema importância na formulação dos diversos graus de polietilenos, como será visto no Capítulo 5.

Temperatura do Gás de Alimentação

A temperatura inicial do reator (denominação dada à temperatura do gás na entrada de alimentação do reator) tem uma influência grande, especialmente em se tratando da produção quantitativa de polietileno, como pode ser observado na figura 4.11.

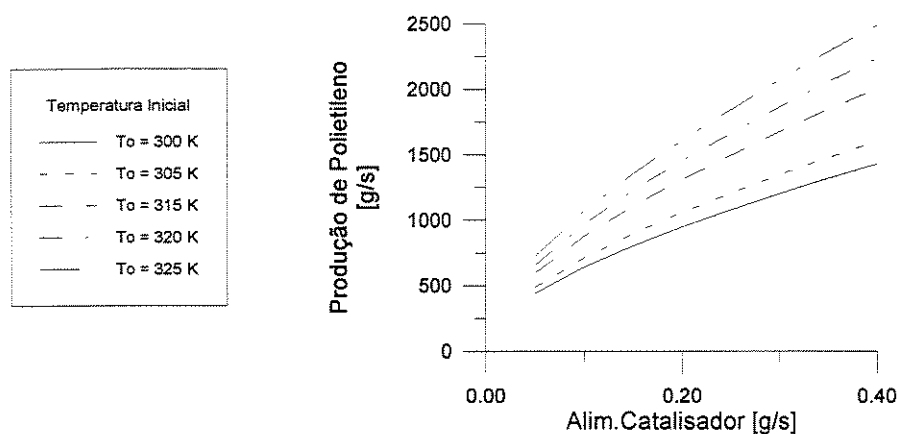


Figura 4.11. Influência da temperatura inicial na produção de polietileno.

Como pode ser observado, uma mudança de 15 K na temperatura de alimentação do gás pode resultar numa produção de polímero até 40% maior. A temperatura no topo do reator não se elevou a ponto de atingir a temperatura de derretimento do polímero, como pode ser visto na figura 4.12.

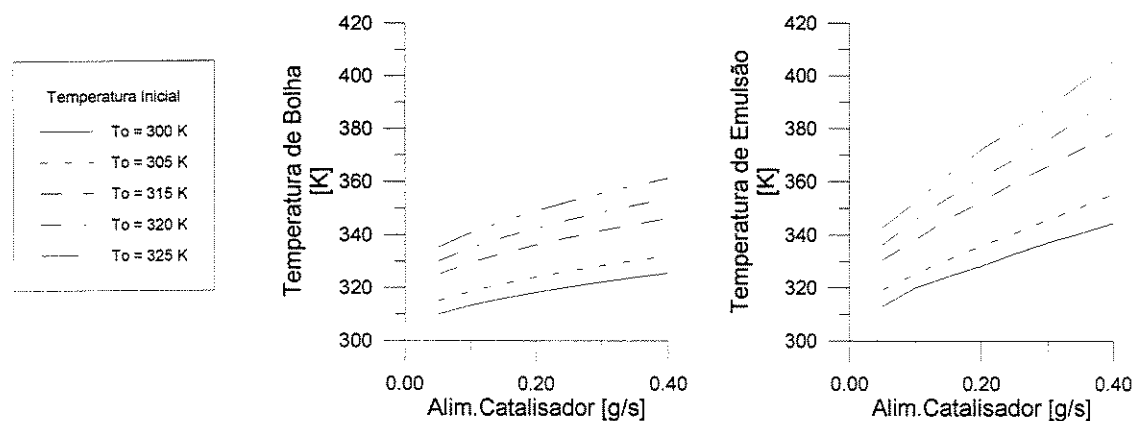


Figura 4.12. Influência da temperatura inicial na temperatura das fases bolha e emulsão no topo do reator.

A tabela 4.6 mostra de forma percentual a influência da temperatura de alimentação do gás nas demais variáveis do reator.

Tabela 4.6. Modificação percentual nas variáveis do processo em função do aumento da temperatura do gás na entrada do reator.

	Variável de Processo	Alim.Cat. 0.20 g/s	Alim.Cat. 0.40 g/s
		Modificação Percentual	
Temperatura de Alimentação Faixa de 300 a 325 K (8.3 %)	Produção de Polímero [g/s]	+ 69.7 %	+ 74.1 %
	Temperatura no Final do Reator [K]	+ 9.7 % + 13.1 %	bolha + 11.0 % emulsão + 17.7 %
	Concentração de Etileno no Final do Reator [mol/cm ³]	- 0.2 % - 2.3 %	bolha - 0.2 % emulsão - 3.9 %

A temperatura de alimentação, como pode ser verificada pela tabela 4.6 e pelas figuras 4.11 e 4.12, tem grande influência na produção de polietileno e na temperatura final das fases bolha e emulsão (em $z = L$), porém não afeta a concentração de etileno no reator, uma vez que o reator é alimentado com etileno em grande excesso (de 30 a 50 vezes mais do que o consumido pela polimerização). Embora tenha grande influência na temperatura das fases, durante as simulações não se observa que a temperatura de nenhuma das fases ultrapassa a temperatura de derretimento do polímero.

Densidade do Polietileno

A densidade do polietileno tem influência mínima em qualquer uma das variáveis estudadas. A tabela 4.7 mostra de forma percentual a influência da densidade do polímero nas variáveis estudadas do reator.

Tabela 4.7. Modificação percentual nas variáveis do processo em função do aumento da densidade do polietileno formado.

	Variável de Processo	Alim.Cat. 0.20 g/s	Alim.Cat. 0.40 g/s
		Modificação Percentual	
Densidade do Polietileno Faixa de 0.91 a 0.97 g/cm ³ (6.6 %)	Produção de Polímero [g/s]	+ 3.8 %	+ 4.1 %
	Temperatura no Final do Reator [K]	+ 0.2 % + 0.3 %	bolha + 0.3 % emulsão + 0.8 %
	Concentração de Etileno no Final do Reator [mol/cm ³]	- 0.0 % - 0.2 %	bolha - 0.0 % emulsão - 0.3 %

Como pode ser visto, a densidade não tem muita influência nas variáveis sendo analisadas, sendo que o maior efeito é na produção de polímero.

Porosidade de Mínima Fluidização

Assim como para a associação feita com o diâmetro das bolhas, uma maior porosidade do leito implica na redução do volume de sólidos na fase emulsão para uma mesma altura do leito. Portanto, o tempo de residência das partículas sólidas diminui, levando consigo a relação mássica polímero/catalisador, que a partir daí tende a reduzir a taxa de polimerização. A menor taxa de reação reflete diretamente também na temperatura da fase emulsão que se torna mais baixa, e na concentração das fases que passam a ter um menor consumo de etileno. A figura 4.13 mostra a influência da porosidade de mínima fluidização na produção de polietileno.

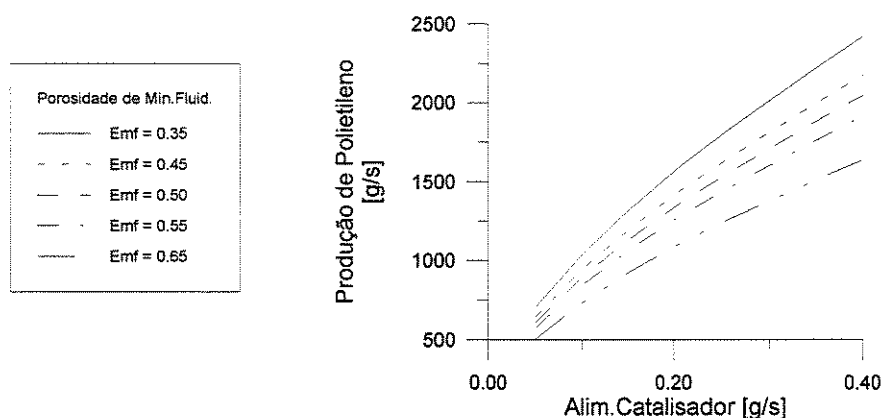


Figura 4.13. Influência da porosidade na produção de polietileno.

A tabela 4.8 mostra de forma percentual a influência da porosidade nas variáveis estudadas do reator.

Tabela 4.8. Modificação percentual nas variáveis do processo em função do aumento da porosidade.

	Variável de Processo	Alim.Cat. 0.20 g/s	Alim.Cat. 0.40 g/s
		Modificação Percentual	
Porosidade do Leito Faixa de 0.35 a 0.65 (85.7 %)	Produção de Polímero [g/s]	- 30.6 %	- 32.4
	Temperatura no Final do Reator [K]	- 2.1 % - 4.3 %	bolha emulsão
	Concentração de Etileno no Final do Reator [mol/cm ³]	+ 0.0 % + 2.0 %	bolha emulsão

A porosidade de mínima fluidização afeta moderadamente a produção de polietileno, mas não tem influência significativa nas demais variáveis estudadas (temperatura e concentração), como pode ser visto na tabela 4.8 e na figura 4.13.

4.5.1. Análise Comparativa

As tabelas 4.9 e 4.10 resumizam o estudo paramétrico realizado, mostrando de forma percentual a influência de 3 parâmetros e 3 condições operacionais nas variáveis estudadas do reator.

Uma primeira análise comparativa que será feita nesta seção se refere à todo o espectro da faixa de validade das variáveis analisadas. Ou seja, foi comparado o que pode ser obtido com a modificação numa variável de seu valor limite inferior ao superior, na faixa utilizada industrialmente. Esta análise serve para mostrar a potencialidade de uma variável quanto a influência máxima que tem sobre o processo.

Tabela 4.9. Modificação percentual nas variáveis do processo em função da modificação nos parâmetros e condições operacionais do sistema.

Alimentação de Catalisador = 0.20 g/s

Variável de Processo	Condição ou Parâmetro e sua respectiva Modificação Percentual						
	U_0 +67.0%	C_0 +42.8%	T_0 +8.3%	ρ +6.6%	ε_{mf} +85.7%	d_0 +200%	
Produção de Polímero [g/s]	- 15.5	+ 9.4	+ 69.7	+ 3.8	- 30.6	+ 16.3	
Temp.no Final do Reator [K]	- 4.1	- 1.5	+ 9.7	+ 0.2	- 2.1	- 0.4	
	- 7.1	- 2.2	+ 13.1	+ 0.3	- 4.3	+ 8.5	
Conc.no Final do Reator [mol/cm ³]	+ 0.1	+ 34.9	- 0.2	- 0.0	+ 0.0	+ 0.3	
	+ 1.8	+ 34.2	- 2.3	- 0.2	+ 2.0	- 2.9	

Tabela 4.10. Modificação percentual nas variáveis do processo em função da modificação nos parâmetros e condições operacionais do sistema.

Alimentação de Catalisador = 0.40 g/s

Variável de Processo	Condição ou Parâmetro e sua respectiva Modificação Percentual						
	U_0 +67.0%	C_0 +42.8%	T_0 +8.3%	ρ +6.6%	ε_{mf} +85.7%	d_0 +200%	
Produção de Polímero [g/s]	- 19.4	+ 6.5	+ 74.1	+ 4.1	- 32.4	+ 21.5	
Temp.no Final do Reator [K]	- 5.7	- 2.2	+ 11.0	+ 0.3	- 3.1	- 0.9	
	- 12.4	- 3.2	+ 17.7	+ 0.8	- 7.9	+ 16.9	
Conc.no Final do Reator [mol/cm ³]	+ 0.2	+ 35.0	- 0.2	- 0.0	+ 0.0	+ 0.5	
	+ 3.5	+ 35.1	- 3.9	- 0.3	+ 3.6	- 4.8	

Através das tabelas comparativas 4.9 e 4.10 pode-se afirmar, que em termos de aumento na produção de polietileno em reatores comerciais de leito fluidizado, a variável mais efetiva é a temperatura de alimentação do gás, sendo que um aumento de 15 K na temperatura de alimentação do gás resulta num aumento da ordem de 50% na produção. Porém o aumento da temperatura de alimentação deve ser feito com o cuidado da temperatura de emulsão não atingir a temperatura de derretimento do polímero pois esta variável sofre um aumento na ordem de 15%, e a temperatura da bolha sobe proporcionalmente à temperatura de alimentação do gás.

A diminuição da porosidade resulta também num aumento razoável na produção de polietileno, porém esta é uma variável secundária que necessariamente depende de outras variáveis (como a vazão de gás ou sólido), sendo necessário uma análise mais detalhada de interdependência entre as variáveis numa tentativa de otimização da mesma.

O aumento do tamanho das bolhas e a diminuição da velocidade de alimentação do gás produzem um aumento semelhante na taxa de produção do polímero. Ambas variáveis estão relacionadas e portanto a mudança em uma delas implica na modificação da outra, mas são variáveis de fácil manipulação e portanto passíveis de otimização. Entretanto deve-se ter o cuidado em sua manipulação pois em certas condições operacionais podem ser responsáveis pelo derretimento e/ou aglomeração das partículas de polietileno.

A concentração de alimentação do gás, embora tenha influência decisiva no grau de polietileno formado, ou seja, composição e propriedades físicas do polímero produzido (como será mostrado no Capítulo 5), apresenta somente efeito moderado na produção quantitativa de polietileno, assim como a densidade do polímero em questão.

A concentração de etileno no meio reacional mostrou-se pouco sensível às alterações das variáveis estudadas. Sua ordem de grandeza não se altera, exceto para a própria concentração de alimentação que tem um efeito proporcional a sua modificação.

As tabelas 4.11 e 4.12 mostram uma análise comparativa mais convencional, impondo uma modificação percentual de +5% sobre o valor médio da faixa de validade de todas as variáveis.

Tabela 4.11. Modificação percentual nas variáveis do processo em função da modificação nos parâmetros e condições operacionais do sistema.

Alimentação de Catalisador = 0.20 g/s

Variável de Processo	Condição ou Parâmetro 5% de Modificação Percentual						
	U_0	C_0	T_0	ρ	ϵ_{mf}	d_b	
Produção de Polímero [g/s]	- 1.2	+ 1.1	+ 42.0	+ 2.9	- 1.8	+ 0.4	
Temp.no Final do Reator [K]	- 0.3	- 0.17	+ 5.8	+ 0.15	- 0.12	- 0.0	
	- 0.5	- 0.26	+ 7.9	+ 0.22	- 0.25	+ 0.21	
Conc.no Final do Reator [mol/cm ³]	+ 0.0	+ 4.1	- 0.0	- 0.0	+ 0.0	+ 0.0	
	+ 0.1	+ 4.1	- 1.4	- 0.15	+ 0.12	- 0.07	

Tabela 4.12. Modificação percentual nas variáveis do processo em função da modificação nos parâmetros e condições operacionais do sistema.

Alimentação de Catalisador = 0.40 g/s

Variável de Processo	Condição ou Parâmetro 5% de Modificação Percentual						
	U_0	C_0	T_0	ρ	ϵ_{mf}	d_b	
Produção de Polímero [g/s]	- 1.4	+ 0.75	+ 41.2	+ 2.9	- 1.9	+ 0.5	
Temp.no Final do Reator [K]	- 0.42	- 0.26	+ 6.2	+ 0.2	- 0.18	- 0.03	
	- 0.93	- 0.37	+ 9.8	+ 0.6	- 0.46	+ 0.42	
Conc.no Final do Reator [mol/cm ³]	+ 0.01	+ 4.1	- 0.1	- 0.0	+ 0.00	+ 0.01	
	+ 0.26	+ 4.1	- 2.2	- 0.2	+ 0.21	- 0.12	

4.6. O Problema das Condições de Contorno

Devido a um design único, em termos de reatores em leito fluidizado, computacionalmente este reator proporciona grande dificuldade em sua simulação.

Em geral os reatores em leito fluidizado mais comuns apresentam um design em que as matérias primas (gás, catalisador, etc.) entram no reator pela parte inferior e os produtos e gás não reagido saem pela parte superior (Kunii & Levenspiel, 1969). Entretanto, o reator em leito fluidizado para produção de polietileno e polipropileno, tem a característica singular do produto sair pela parte inferior do reator, e do catalisador ser adicionado pela parte superior do leito, pouco abaixo da zona de desacoplamento de partículas (veja o esquema da figura 4.1).

Esta configuração faz com que o problema computacional de simulação do reator não possa ser encarado como um problema de valor inicial.

No entanto alguns pesquisadores resolvem o problema como sendo um problema de valor inicial quando a modificação no valor das variáveis principais é pequena ao longo do reator. A justificativa dada para este procedimento é que o erro gerado pela abordagem incorreta do problema é menor do que o erro do próprio modelo fenomenológico.

Para verificar o comportamento do sistema usando esta técnica de resolução, um programa em linguagem Fortran foi desenvolvido para a solução do problema. A integração numérica das equações diferenciais ao longo da altura do reator foi feita usando-se a subrotina DDASSL (Petzold, 1982).

A diferença, em relação à simulação feita anteriormente, é que neste caso, assume-se que todas as correntes internas do reator (gás e polímero) fluem da base para o topo do reator. Para o reator de polimerização de polietileno, as condições iniciais ficariam de acordo com o que mostra a tabela 4.13.

Tabela 4.13. Condições de Contorno para o Modelo Diferencial

Posição	Condição de Contorno	Descrição
$z = 0$	$\chi = \text{grau de pré-polimerização}$	A fração mássica de catalisador junto a partícula de polímero é dada pelo grau de pré-polimerização do catalisador sendo alimentado ao reator. Este valor pode ser 0 para catalisador virgem ou algum valor em gramas de catalisador por gramas de polímero.
$z = 0$	$T_e = T_b = T_0$	Na base do reator o gás que é alimentado se divide nas fase bolha e emulsão, tendo elas a mesma temperatura inicial
$z = 0$	$C_e = C_b = C_0$	Na base do reator o gás que é alimentado se divide nas fase bolha e emulsão, tendo elas a mesma concentração inicial

Ocorre que na polimerização do etileno há uma forte atividade do catalisador na formação de partículas jovens de polímero, o que faz com que a reação de polimerização seja intensa na zona de alimentação de catalisador. A reação por ser exotérmica faz com que a temperatura da fase emulsão, nesta região, seja mais elevada do que no restante do reator. Este aumento na temperatura é acompanhada por uma forte queda na concentração de etileno nesta região do reator, devido ao maior consumo de monômero e comonômeros. Estas variações fazem com que a abordagem via problema de valor inicial produza resultados desconexos com a realidade.

As figuras 4.13 e 4.14 mostram a diferença entre as simulações realizadas de acordo com o design do reator (Caso 01) e as simulações realizadas como problema de valor inicial (Caso 02).

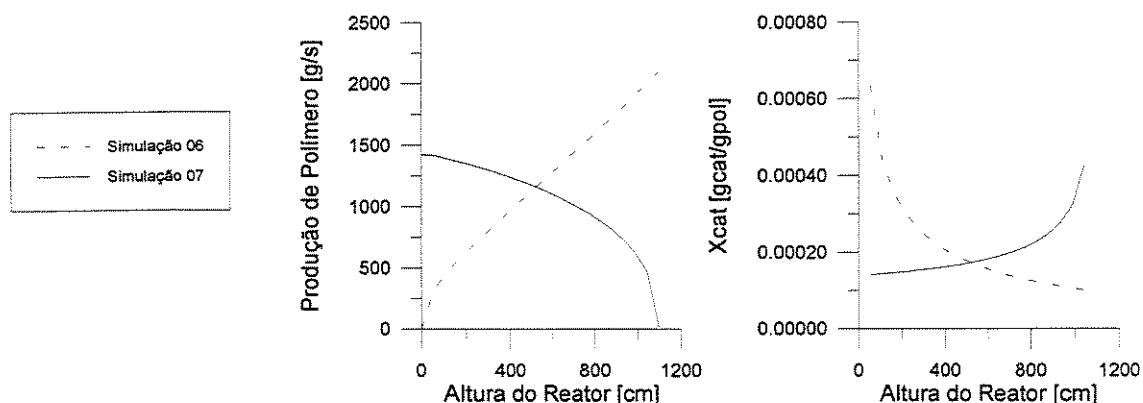


Figura 4.13. Produção de polímero e Fração Mássica de Catalisador no Polietileno em função da Altura do Reator

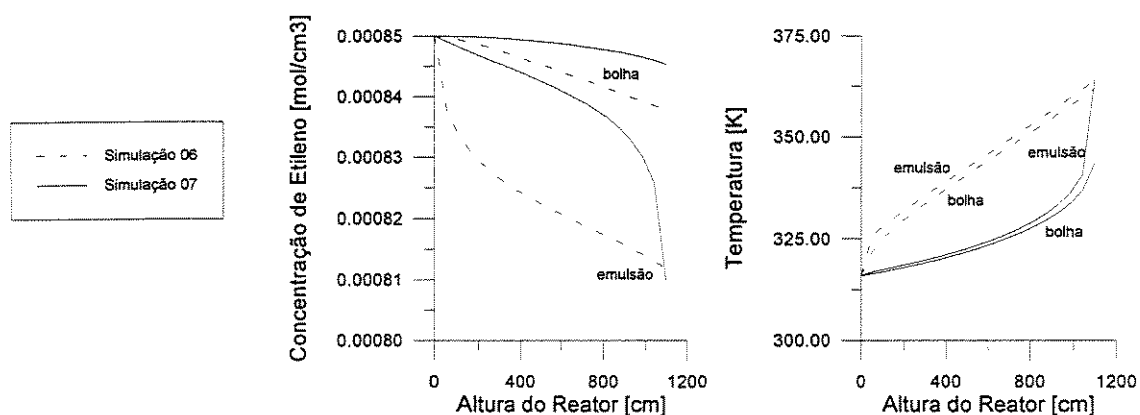


Figura 4.14. Concentração de Etileno e Temperatura das Fases em função da Altura do Reator

Se os casos 01 e 02 forem comparados apenas pelos valores iniciais (valor na zona de alimentação de gás) e pelos valores finais (valores na zona de alimentação de catalisador) de concentração e temperatura, tem-se que estes valores serão muito parecidos, porém o perfil ao longo do reator é muito diferente e é causado pela maior atividade na produção de polímero jovens. Como a produção de polietileno é dependente destas variáveis, dois valores distintos de produção de polímero serão obtidos, pois as condições de produção ao longo do reator foram diferentes. No caso do problema ser considerado como de valor inicial, tem-se uma maior produção de polímero do que no caso das condições de contorno seguindo o design do reator, porém esta maior produção é

fictícia e derivada de um erro de interpretação computacional do problema das condições de contorno no reator.

No caso de uma comparação com dados industriais, se somente estivessem disponíveis dados de concentração e temperatura do reator em $z = 0$ e $z = L$ (caso que industrialmente é bastante comum), poderia haver uma validação errônea do modelo de valor inicial, uma vez que quantitativamente a concentração e a temperatura em $z = L$ são muito próximas nos dois casos, porém os perfis destas duas variáveis divergem bastante.

Capítulo 5**Predição de Parâmetros de Qualidade****5.1. Introdução**

Um conhecimento preciso das propriedades do polietileno é de grande importância, devido ao maior número de graus de polímero necessários para atender a aplicações específicas na indústria. De forma a prever as propriedades físicas de uma resina, o conhecimento das propriedades moleculares do polímero é indispensável. Por esta razão, propriedades moleculares tais como distribuição de peso molecular e frequência de ramificações se tornaram cálculos importantes a serem incorporados ao modelo comportamental do reator.

Do ponto de vista industrial, um modelo confiável de copolimerização é capaz de simular condições de síntese, assim como permitir estudos de novos copolímeros antes mesmo da realização de testes industriais. Desta forma, novos graus de polímeros podem ser desenvolvidos mais facilmente, e os já existentes podem ser otimizados de forma a produzir resinas de alta qualidade de forma permanente (Zabisky et al., 1992).

Neste trabalho, o modelo cinético proposto por McAuley et al. (1990) será usado junto ao método dos momentos (Zabisky et al., 1992) para criar um novo modelo matemático capaz de prever a distribuição de pesos moleculares, polidispersidade, índice de fluidez e densidade do polímero formado no reator ao longo do leito.

Até hoje, os trabalhos publicados na literatura especializada não se ativeram à predição das propriedades físico-químicas do polietileno ao longo do reator, somente fazendo a modelagem do crescimento do polímero sem a correlacionar com dados operacionais do reator (McAuley et al., 1990). Portanto o modelo que está sendo desenvolvido neste trabalho irá auxiliar na predição não só das características do

polímero, mas também trará subsídios para determinação das condições operacionais do reator para produção de um determinado grau de polietileno.

Deve-se ressaltar que a escolha do modelo cinético proposto por McAuley et al. (1990) se deve ao fato de ser o modelo mais completo encontrado na literatura, para a polimerização de etileno por coordenação usando catalisador do tipo Ziegler-Natta.

5.2. Cinética de Copolimerização de Polietileno

O modelo cinético usado neste trabalho tenta levar em conta as reações elementares importantes que ocorrem no reator de leito fluidizado quando se utiliza catalisador do tipo Ziegler-Natta. (McAuley et al., 1990). Este modelo descreve a copolimerização de etileno e alfa-olefinas em reator de leito fluidizado. A alimentação do reator, de acordo com o modelo pode ser composto de etileno, comonômeros (1-butenos e 1-hexenos), hidrogênio, nitrogênio, catalisador e cocatalisador $[AlEt_3]$.

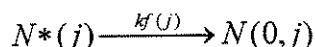
Uma das características marcantes do uso de catalisadores Ziegler-Natta na produção de polietileno é que o produto resultante apresenta uma distribuição de peso molecular ampla e uma não homogeneidade da composição do polímero. A explicação para tal fenômeno é a existência de mais de um tipo de sítio ativo na superfície do catalisador (Floyd et al., 1988). Experimentos conduzidos por Usami et al. (1986) mostraram a existência de dois tipos de sítios, um que produz polietileno de baixo peso molecular rico em buteno, e outro que produz polímero de alto peso molecular com uma carga menor em buteno e com menos ramificações curtas.

5.2.1. Mecanismo de Reação

O mecanismo de reação é similar aos descritos por Kissin (1987) e por deCarvalho et al. (1989), sendo que a cada sítio são associadas diferentes constantes de formação, iniciação, propagação e transferência.

É considerado no mecanismo de reação o efeito do monômero terminal nas taxas de reação, ou seja a taxa de reação é também função do último monômero ligado ao polietileno. O efeito do penúltimo monômero é negligenciado.

Os sítios ativos potenciais do tipo j sofrem uma reação de formação com o cocatalisador organometálico (Kissin, 1987). Se a concentração do cocatalisador for constante e em excesso, a reação é descrita como:



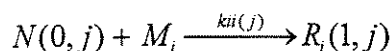
onde:

$k_f(j)$ pseudo taxa de reação de formação

$N^*(j)$ sítio ativo potencial do tipo j

$N(0,j)$ sítio ativo do tipo j sem ligação com monômero

Os novos sítios formados passam por uma reação de iniciação com os monômeros:



onde:

$k_{ii}(j)$ pseudo taxa da reação de iniciação

$R_i(1,j)$ polímero de cadeia de comprimento unitário

M_i monômero do tipo i

$i = 1$ etileno

$i = 2$ 1-buteno

$i = 3$ 1-hexeno

A partir de então as cadeias poliméricas crescem pela seguinte reação de propagação:



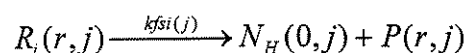
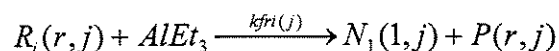
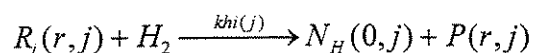
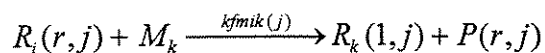
onde:

$k_{pik}(j)$ pseudo taxa da reação de propagação de um monômero M_k com centro ativo do tipo j

$R_i(r,j)$ polímero de cadeia de comprimento r com monômero terminal i ligado à sítio do tipo j

A maioria das cadeias mortas de polietileno (cadeias as quais não sofrem mais o processo de polimerização) são produzidas por reações de transferência de cadeias. Estas

reações podem ocorrer com os monômeros, hidrogênio, cocatalisador organometálico e também espontaneamente.

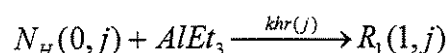
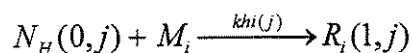


onde:

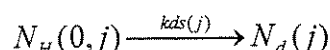
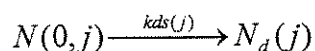
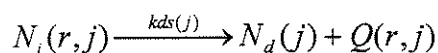
$P(r,j)$ polímero morto de cadeia com comprimento r

$N_H(0,j)$ sítio ativo sem ligação com monômero

Os sítios do tipo $N_H(0,j)$ podem ser reiniciados de acordo com as seguintes equações:



Os sítios ativos também podem se desativar espontaneamente, formando cadeias mortas de polímero:

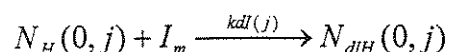
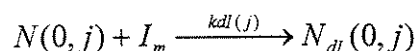
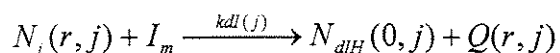


onde:

$k_{ds}(j)$ constante da taxa de decomposição

$N_d(j)$ sítio inativo do tipo j

Impurezas, como monóxido de carbono e outras, mesmo em concentrações baixas, podem causar quedas instantâneas nas taxas de propagação, sendo que a adsorção de impurezas no sítio catalítico torna o sítio inativo.



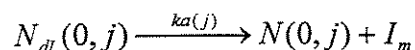
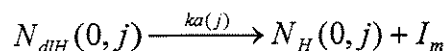
onde:

I_m impureza

$k_{dl}(j)$ constante da taxa de decomposição via impurezas

$N_{dlH}(j)$ sítio deativado por impurezas

Para alguns tipos de impurezas, as reações de deativação do catalisador podem ser reversíveis. Neste caso, a desorção das impurezas fazem com que o sítio possa passar por nova reação de iniciação.



A tabela 5.1 mostra os valores numéricos dos parâmetros cinéticos da produção de polietileno por coordenação com catalisador do tipo Ziegler-Natta para cada sítio catalítico.

Tabela 5.1. Parâmetros Cinéticos

Reação		Sítio Catalítico Tipo 1	Sítio Catalítico Tipo 2
formação [s ⁻¹]	kf	1	1
iniciação [L.mol ⁻¹ .s ⁻¹]	ki ₁	1	1
	ki ₂	0.14	0.14
	kh ₁	1	1
	kh ₂	0.1	0.1
	kh _r	20	20
propagação [L.mol ⁻¹ .s ⁻¹]	kp ₁₁	85	85
	kp ₁₂	2	15
	kp ₂₁	64	64
	kp ₂₂	1.5	6.2
transferência [L.mol ⁻¹ .s ⁻¹]	kf ₁₁	0.0021	0.0021
	kf ₁₂	0.006	0.11
	kf ₂₁	0.0021	0.001
	kf ₂₂	0.006	0.11
	kfh ₁	0.088	0.37
	kfh ₂	0.088	0.37
	kfr ₁	0.024	0.12
	kfr ₂	0.048	0.24
	kfs ₁	0.0001	0.0001
	kfs ₂	0.0001	0.0001
deativação [s ⁻¹]	kds	0.0001	0.0001
[L.mol ⁻¹ .s ⁻¹]	kdI	2000	2000
desorção de impurezas [s ⁻¹]	ka	0.0003	0.0003

5.3. Desenvolvimento do Modelo de Predição da Distribuição de Peso Molecular

Num modelo cinético complexo como o de polimerização, não é possível prever a distribuição de pesos moleculares inteira de forma totalmente precisa, sem o uso de um massivo recurso computacional.

O método dos momentos é um método estatístico eficaz para calcular as médias mais importantes em termos de distribuição de pesos moleculares de polímeros.

Os momentos da distribuição de pesos moleculares são obtidos através dos balanços materiais das moléculas em crescimento e mortas. Os balanços são então multiplicados por potências de r (tamanho da cadeia) e somados de $r = 0$ a $r = \infty$.

O momento da distribuição de tamanho do polímero coordenado (em crescimento via reações de coordenação com o catalisador) é definido como:

$$Y_i = \sum_{r=1}^{\infty} r^i \cdot [R(r)] \quad [\text{E5.1}]$$

onde:

Y_i	momento i do polímero coordenado
r	tamanho da cadeia polimérica
$R(r)$	polímero coordenado com cadeia de tamanho r

e o momento da distribuição de pesos do polímero morto (que não passa mais por reações de polimerização) é definido como:

$$Q_i = \sum_{r=2}^{\infty} r^i \cdot [P(r)] \quad [\text{E5.2}]$$

onde:

Q_i	momento i do polímero morto
r	tamanho da cadeia polimérica
$P(r)$	polímero morto com cadeia de tamanho r

O fato da somatória do polímero morto começar com $r = 2$ se deve ao fato de que não existe cadeia poliméricas com menos de dois monômeros interligados.

5.3.1. Balanço Molares das Espécies

Para a execução do método dos momentos foi desenvolvido o balanço de massa para as quinze espécies envolvidas na cinética de polimerização do etileno, de acordo com o funcionamento do reator de leito fluidizado.

O balanço do número de moles de sítios ativos potenciais $N^*(j)$ no reator é:

$$\frac{dN^*(j)}{dt} = -kf(j) \cdot N^*(j) \quad [\text{E5.3}] \quad \begin{array}{l} \text{com } N^*(j)_{t=0} = F^*_{in}(j) \\ \text{onde:} \\ F^*_{in}(j) \text{ fluxo molar de sítios ativos} \\ \text{alimentados no reator} \end{array}$$

Similarmente, o balanço para o número de moles de sítios iniciados $N(0,j)$ é dado por:

$$\frac{dN(0,j)}{dt} = kf \cdot N^* - N \cdot \{ki_1(j) \cdot [M_1] + ki_2(j) \cdot [M_2] + ki_3(j) \cdot [M_3] + kds\} \quad [\text{E5.4}] \quad \text{com } N(0,j)_{t=0} = 0.0$$

Como as reações de formação e iniciação de sítios ativos se processam de forma muito rápida e se concentram na região superior do reator onde o catalisador é alimentado, podemos propor que as reações de formação e iniciação de sítios ativos são instantâneas. Desta forma teremos que todo sítio potencial alimentado $[F^*_{in}(j)]$ se transforma em sítios ativos $[N(0,j)]$. E igualmente, todo sítio ativo se converte em polímeros de cadeia de comprimento unitário com monômero terminal dos tipos 1, 2 e 3; e também em sítios inativos devido à desativação espontânea dos sítios ativos.

Isto faz com que a concentração inicial de polímeros com cadeia de tamanho unitário na parte superior do reator (ou seja em $z = H$) seja dado por:

$$R_i(1,j)_{z=H} = ki_i \cdot M_i \cdot \left(\frac{F^*_{in}/kf}{ki_1 \cdot M_1 + ki_2 \cdot M_2 + ki_3 \cdot M_3 + kds} \right) \quad \text{para } i = 1, 2, 3 \quad [\text{E5.5}]$$

Por sua vez o balanço molar dos polímeros vivos de cadeia de comprimento unitário é calculado por:

$$\begin{aligned} \text{para } i = 1 \quad \frac{dR_i(1,j)}{dt} = & -R_i(1,j) \cdot \left\{ \sum_k kp_{k1} \cdot M_1 + \sum_k kfh_k \cdot H_2 + kfs \right\} \\ & + \{Y_0 - R_i(1,j)\} \cdot \left\{ \sum_k kfm_{k1} \cdot M_1 + kfr \cdot C \right\} \end{aligned} \quad [\text{E5.6}]$$

$$\begin{aligned} \text{para } i = 2, 3 \quad \frac{dR_i(1,j)}{dt} = & -R_i(1,j) \cdot \left\{ \sum_k kp_{ki} \cdot M_i + kfs \right\} \\ & + \{Y_0 - R_i(1,j)\} \cdot \left\{ \sum_k kfm_{ki} \cdot M_i \right\} \end{aligned} \quad [\text{E5.7}]$$

Deve-se ressaltar que as diferenças entre os polímeros unitários em função do monômero de iniciação se deve pois a reação de transferência de cadeia ao cocatalisador e a reação de reiniciação de sítios do tipo $N_H(0,j)$ com cocatalisador resultam somente em polímeros unitários com monômero etileno terminal, não havendo a possibilidade de formação de polímeros com buteno ou hexeno terminal.

Para comprimentos de cadeia iguais ou superiores a 2 ($r \geq 2$) o balanço é descrito como sendo:

$$\begin{aligned} \frac{dR_i(r,j)}{dt} = & \sum_k kp_{ki} \cdot M_i \cdot R_k(r-1,j) \\ & - R_i(r,j) \cdot \left\{ \sum_k (kp_{ik} \cdot M_k + kfm_{ik} \cdot M_k) + kfh_i \cdot H_2 + kfr_i \cdot C + kfs \right\} \end{aligned} \quad [\text{E5.8}]$$

Balanços de molares dos monômeros presentes no reator:

$$\frac{dM_i}{dt} = -M_i \cdot Y_0 \cdot \left\{ \sum_k kp_{ik} + \sum_k kfm_{ik} \right\} - M_i \cdot N_H \quad \text{para } i = 1, 2, 3 \quad [\text{E5.9}]$$

Os balanços das demais espécies são:

$$\frac{dC}{dt} = -C \cdot \left\{ khr(j) \cdot N_H + \sum_i kfr_i(j) \cdot R_i(r, j) \right\} \quad [\text{E5.10}]$$

$$\frac{dH_2}{dt} = -\sum_i kfh_i(j) \cdot H_2 \cdot R_i(r, j) \quad [\text{E5.11}]$$

$$\begin{aligned} \frac{dN_H}{dt} = & \sum_i \{ Y_0 - R_i(1, j) \} \cdot \{ kfh_i(j) \cdot H_2 + kfs_i(j) \} \\ & - N_H \cdot \sum_i \{ khr_i(j) \cdot C + kh_i(j) \cdot M_i \} - N_H \cdot kds(j) \end{aligned} \quad [\text{E5.12}]$$

$$\frac{dNd}{dt} = kds(j) \cdot \{ N_H + Y_0 \} \quad [\text{E5.13}]$$

onde:

C conc. cocatalisador
H₂ conc. hidrogênio
N_d conc. de sítios
desativados

N_H conc. de sítios
ativos não ligados a
monômero

com:

$$C_{t=0} = C_0$$

$$(H_2)_{t=0} = (H_2)_0$$

$$(N_d)_{t=0} = 0.0$$

$$(N_H)_{t=0} = 0.0$$

5.3.2. Aplicação do Método dos Momentos

Como já citado anteriormente, a definição dos momentos do comprimento da cadeia dos polímeros vivos é dada por:

$$Y_i = \sum_{r=1}^{\infty} r^i \cdot [R(r)] \quad [\text{E5.1}]$$

Na forma diferencial em função do tempo, a equação fica na forma:

$$\frac{dY_k}{dt} = \sum_j \left[\sum_i \frac{dR_i(1, j)}{dt} + \sum_{r=1}^{\infty} \sum_i r^k \cdot \frac{dR_i(r, j)}{dt} \right] \quad [\text{E5.14}]$$

Após substituição das equações do balanço dos polímeros de comprimento r e unitário tem-se:

$$\frac{dY_0}{dt} = \sum_j \left[N_H \cdot \sum_i \{ kh_i(j) \cdot M_i + khr_i(j) \cdot C \} - Y_0 \cdot \sum_i \{ kfs_i(j) + kfh_i(j) \cdot H_2 \} - Y_0 \cdot kds(j) \right] \quad [\text{E5.15}]$$

$$\frac{dY_1}{dt} = \sum_j \left[\begin{aligned} & N_H \cdot \sum_i \{ kh_i(j) \cdot M_i + khr_i(j) \cdot C \} - Y_1 \cdot \sum_i \{ kfs_i(j) + kfh_i(j) \cdot H_2 \} - Y_1 \cdot kds(j) \\ & + Y_0 \cdot \sum_i kp_i(j) \cdot M_i + (Y_0 - Y_1) \cdot \sum_i \left\{ kfr_i(j) \cdot C + \sum_k kfm_{i,k}(j) \cdot M_k \right\} \end{aligned} \right] \quad [\text{E5.16}]$$

$$\frac{dY_2}{dt} = \sum_j \left[\begin{aligned} & N_H \cdot \sum_i \{ kh_i(j) \cdot M_i + khr_i(j) \cdot C \} - Y_2 \cdot \sum_i \{ kfs_i(j) + kfh_i(j) \cdot H_2 \} - Y_2 \cdot kds(j) \\ & + (Y_0 + 2 \cdot Y_1) \cdot \sum_i kp_i(j) \cdot M_i + (Y_0 - Y_2) \cdot \sum_i \left\{ kfr_i(j) \cdot C + \sum_k kfm_{i,k}(j) \cdot M_k \right\} \end{aligned} \right] \quad [\text{E5.17}]$$

$$\frac{dY_3}{dt} = \sum_j \left[\begin{aligned} & N_H \cdot \sum_i \{ kh_i(j) \cdot M_i + khr_i(j) \cdot C \} - Y_3 \cdot \sum_i \{ kfs_i(j) + kfh_i(j) \cdot H_2 \} - Y_3 \cdot kds(j) \\ & + (Y_0 + 3Y_1 + 3Y_2) \cdot \sum_i kp_i(j) \cdot M_i + (Y_0 - Y_3) \cdot \sum_i \left\{ kfr_i(j) \cdot C + \sum_k kfm_{i,k}(j) \cdot M_k \right\} \end{aligned} \right] \quad [\text{E5.18}]$$

Da mesma forma, os momentos da distribuição de pesos moleculares dos polímeros mortos é dado por:

$$Q_i = \sum_{r=2}^{\infty} r^i \cdot [P(r)] \quad [\text{E5.19}]$$

ou na forma diferencial:

$$\frac{dQ_k}{dt} = \sum_j \left[\sum_{r=2}^{\infty} \sum_i r^k \cdot \frac{dP_i(r, j)}{dt} \right] \quad [\text{E5.20}]$$

Substituindo a equação do balanço dos polímeros mortos:

$$\frac{dQ_k}{dt} = \sum_j \left[\sum_i (Y_k - R_i(1, j)) \cdot \left\{ \sum_m kfm_{i,m}(j) \cdot M_m + kfh_i(j) \cdot H_2 \right\} \right] \quad \text{para } k = 0 \text{ a } 3 \quad [\text{E5.21}]$$

5.3.3. Predição dos Parâmetros de Qualidade via o Método dos Momentos

A partir da simulação dos métodos dos momentos, pode-se utilizar definições estatísticas derivadas deste método para gerar informações relevantes, em termos do grau de polímero que será gerado.

O número cumulativo (M_n) e os pesos moleculares médios do polímero produzido são definidos como:

$$\overline{M}_n = \overline{m} \cdot \frac{(Q_1 + Y_1)}{(Q_0 + Y_0)}$$

[E5.22]

onde:

$\overline{m}$ peso molecular médio dos monômeros

$$\overline{M}_w = \overline{m} \cdot \frac{(Q_2 + Y_2)}{(Q_1 + Y_1)}$$

[E5.23]

M_n peso molecular médio numérico

M_w peso molecular médio ponderal

M_z peso molecular médio z

$$\overline{M}_z = \overline{m} \cdot \frac{(Q_3 + Y_3)}{(Q_2 + Y_2)}$$

[E5.24]

A polidispersidade, por sua vez, é definida como a razão entre o peso molecular médio ponderal e o peso molecular médio numérico:

$$Z = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$$

[E5.25]

onde:

Z polidispersidade

O método usado prediz a taxa de reação; o peso molecular médio numérico, ponderal e z do polímero; e a composição de comonômeros a partir das condições de alimentação do reator. Propriedades derivadas da composição do polietileno (em termos da fração mássica de comonômeros) e do peso molecular médio, geralmente não são medidas nem “on-line”, nem nos laboratórios de controle de qualidade. Ao invés deles, somente o índice de fluidez (MI) (“melt flow index” ou simplesmente “melt index”) e a densidade são medidas em laboratório, devido a facilidade de sua determinação. Estas propriedades, porém, são correlacionadas com o peso molecular e com a composição molecular do polímero.

A partir de dados comerciais e de literatura, Sinclair (1983) construiu-se um gráfico de índice de fluidez (MI) em função do peso molecular médio ponderal de graus

de polietileno (M_w). Através do gráfico gerado, foi observado que MI e M_w são relacionados por uma lei de potências. A regressão linear aplicada aos dados determinou a seguinte correlação:

$$\overline{M}_w = 111525 \cdot MI^{-0,288} \quad \text{ou} \quad MI = \left(\frac{111525}{\overline{M}_w} \right)^{3,47} \quad [\text{E5.26}]$$

Como a viscosidade aparente do polietileno é inversamente proporcional ao seu índice de fluidez, sua viscosidade pode ser escrita como:

$$\eta = \overline{M}_w^{-3,47}$$

Esta relação corresponde à observação geral feita por Vinogradov & Malkin (1980) para polímeros lineares:

$$\eta = b \cdot M_w^{3,5} \quad [\text{E5.27}] \quad \text{para } M_w \geq M_c$$

onde:

M_c peso molecular crítico do polímero
para o polietileno - $M_c = 4000$

A relação entre a densidade e a estrutura do polímero é complexa. A densidade é influenciada pelo número, pelo comprimento de ramificações pequenas, e em menor escala pelo peso molecular do polímero (Sinclair, 1983). Uma correlação empírica foi desenvolvida para relacionar a densidade do polietileno linear com a incorporação de comonômeros ao polímero, uma vez que são os comonômeros (1-buteno e 1-hexeno) os principais responsáveis pela formação de ramificações na cadeia principal do polietileno:

$$\rho = 0,966 - A \cdot C_x^B \quad [\text{E5.28}] \quad \text{onde:}$$

ρ densidade [g/mL]
 C_x porcentagem de comonômeros no polietileno
 A, B parâmetros dependente do comonômero

A estrutura da correlação é desta forma para que quando a quantidade de comonômero tende a zero, a densidade do polímero tenda para a densidade do

homopolímero de etileno (0,966 g/mL). Para graus de polietileno tendo 1-butenos como comonômero, A e B são fixados em 0,02386 e 0,514 respectivamente.

5.4. Resolução do Modelo

A resolução deste modelo foi obtido através da integração numérica conjunta das equações dos momentos dos polímeros (E5.15 a E5.18 e E5.21) e dos balanços de massa (E5.6 a E5.13) desenvolvidos neste trabalho. Para realizar esta tarefa, um programa em linguagem Fortran foi desenvolvido, utilizando a subrotina DDASSL (Petzold, 1982) como integrador numérico das equações.

A cada passo de integração, as características físico-químicas do polietileno sendo formado eram calculadas, através das equações (E5.22 a E5.28), podendo-se desta forma gerar um perfil do desenvolvimento do polímero.

5.5. Predições do Modelo

As características físico-químicas do polietileno são influenciadas por uma série de fatores, como a concentração dos monômeros presentes no meio reacional, a concentração de hidrogênio e cocatalisador, a quantidade da catalisador sendo alimentada e as características do catalisador.

Nesta seção, um resultado típico do desenvolvimento do polietileno em reatores de leito fluidizado é apresentado. Em seguida será discutido individualmente os fatores que influenciam as características do polímero.

Para apresentar um resultado típico do desenvolvimento do polietileno, em função do tempo de polimerização, em um reator de leito fluidizado, as condições operacionais sumarizadas na tabela 5.2 foram utilizadas.

Tabela 5.2. Condições Operacionais do Reator de Leito Fluidizado usado nas Simulações para Predição das Características Físico-Químicas do Polietileno
(fonte: McAuley et al., 1990)

Espécies Alimentadas	
Etileno (Eteno)	0.555 mol/L
1-Buteno	0.111 mol/L
Fração 1-Buteno/Etileno	0.20
Hidrogênio	0.010 mol/L
Cocatalisador (AlEt_3)	0.010 mol/L
Nitrogênio	40% da alimentação de gás
Condições Operacionais	
Temperatura	373 K
Pressão	35 atm
Catalisador	
Fluxo de Catalisador	0.20 g/s
Quantidade de Sítios por grama	0.00001 sítios/g
Porcentagem de Sítios do Tipo I	50 %

Para um caso típico pode-se perceber que o peso molecular médio ponderal do polietileno aumenta em função do tempo de polimerização no reator, conforme pode ser visto na figura 5.1.

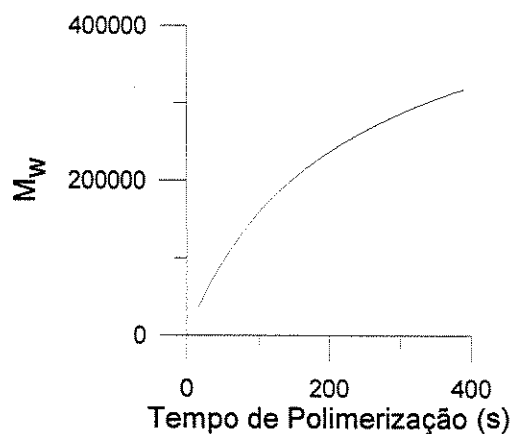


Figura 5.1. Peso molecular médio ponderal do polietileno em função do tempo de polimerização no reator.

Da mesma forma o peso molecular médio numérico (M_n) e peso molecular médio z (M_z) aumentam em função do tempo de polimerização, como pode ser visto na figura 5.2. O aumento nos valores de M_w , M_n e M_z refletem o crescimento da cadeia polimérica e também o aumento no número de partículas de polímero sendo formadas.

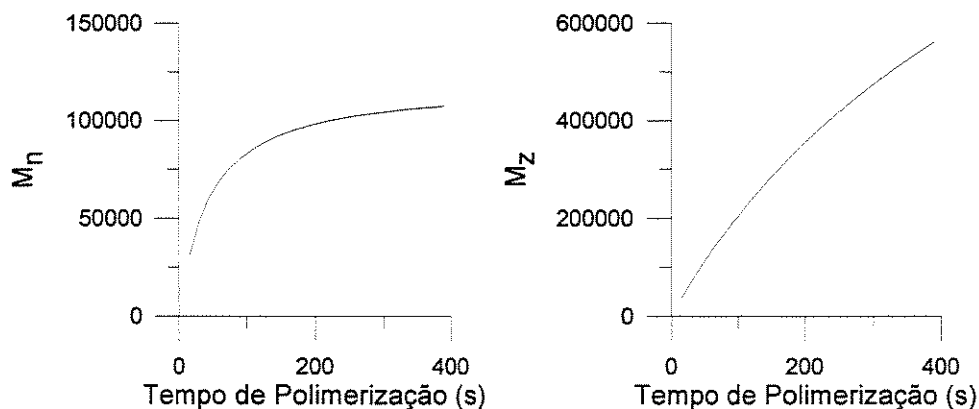


Figura 5.2. Peso molecular médio numérico (M_n) e peso molecular médio z (M_z) em função do tempo de polimerização.

O índice de fluidez do polímero (“melt index”), por ser uma função de potência inversa do peso molecular médio ponderal do polímero (E5.26), tem seu valor diminuído em função do aumento no tempo de polimerização (figura 5.3).

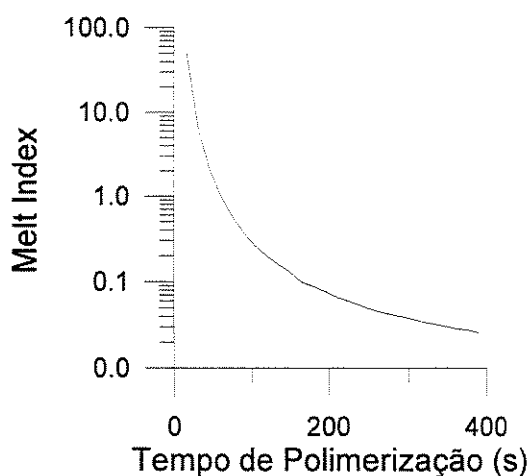


Figura 5.3. Índice de fluidez (melt index) do polietileno formado em função do tempo de polimerização

A densidade do polietileno é controlada pela incorporação de comonômeros na cadeia molecular do polímero, sendo que esta incorporação é basicamente função das concentrações de monômero e comonômeros no meio reacional, para uma dada cinética reacional. Durante a polimerização do etileno, as concentrações de etileno, buteno e/ou hexeno no meio reacional não apresentam uma variação brusca em nenhum momento, e as taxas de consumo de cada composto não é desigual a ponto de mudar muito a proporção destes compostos ao longo do período de polimerização, assim a densidade do polietileno e a fração de comonômero incorporado na cadeia polimérica é praticamente constante ao longo deste período, como pode ser visto na figura 5.4.

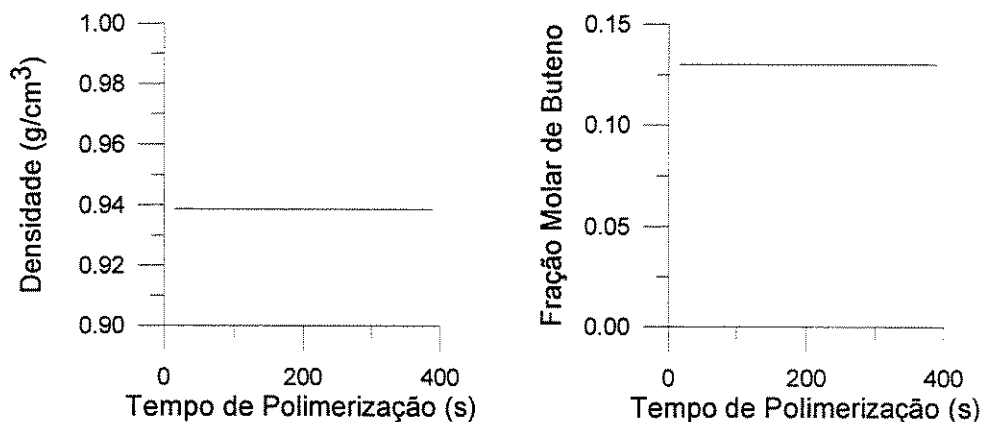


Figura 5.4. Densidade e incorporação de comonômero na cadeia polimérica para o polietileno formado em função do tempo de polimerização.

Em termos de polidispersidade, a polidispersidade aparente do polietileno formado aumenta conforme aumenta o tempo de polimerização, conforme indica a figura 5.5.

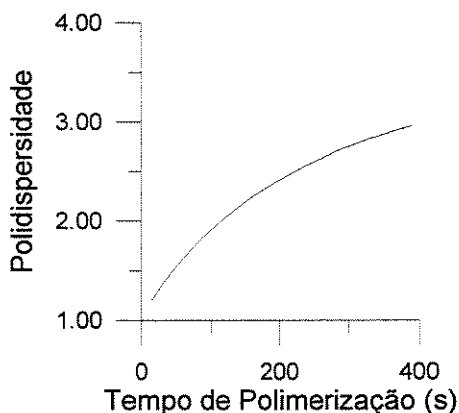


Figura 5.5. Polidispersidade do polímero em função do tempo de polimerização

De acordo com a cinética de polimerização apresentada por McAuley et al. (1990), cada tipo de sítio ativo do catalisador produz um grau de polietileno com polidispersidade que tende a ser igual a 2. Porém o polietileno formado no reator é uma mistura das partículas produzidas por dois tipos de sítios ativos diferentes, cada um produzindo um tipo específico de polímero com peso molecular médio e polidispersidade distintos, como esquematizado na figura 5.6. Como o polietileno produzido pelo reator é uma mistura dos dois tipos de polímeros formados, a característica aparente do polietileno produzido será a mescla das características das partículas formadas pelos dois tipos de sítios ativos. Em termos de polidispersidade, que está relacionada com a variância da distribuição do peso molecular do polímero, ela irá ter seu valor aumentado no caso de uma mistura de dois tipos de polímeros distintos se o peso molecular médios dos dois tipos de polímeros não forem iguais, ou seja a variância da distribuição de pesos molecular irá aumentar quando da mistura dos dois polímeros (Figura 5.6).

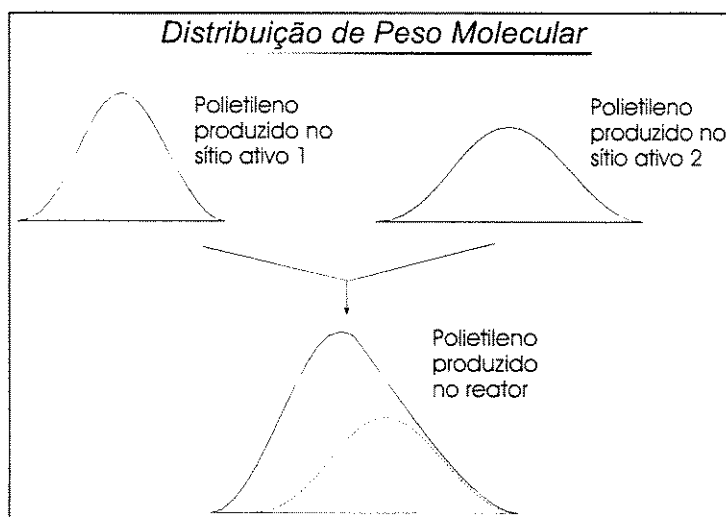


Figura 5.6. Distribuição de pesos moleculares a partir da distribuição de pesos moleculares de dois tipos de polímeros diferentes.

A figura 5.7 mostra as características do polietileno formado, em termos dos momentos do peso molecular e da polidispersidade, divididas por tipo de sítio ativo e a geral (ou aparente).

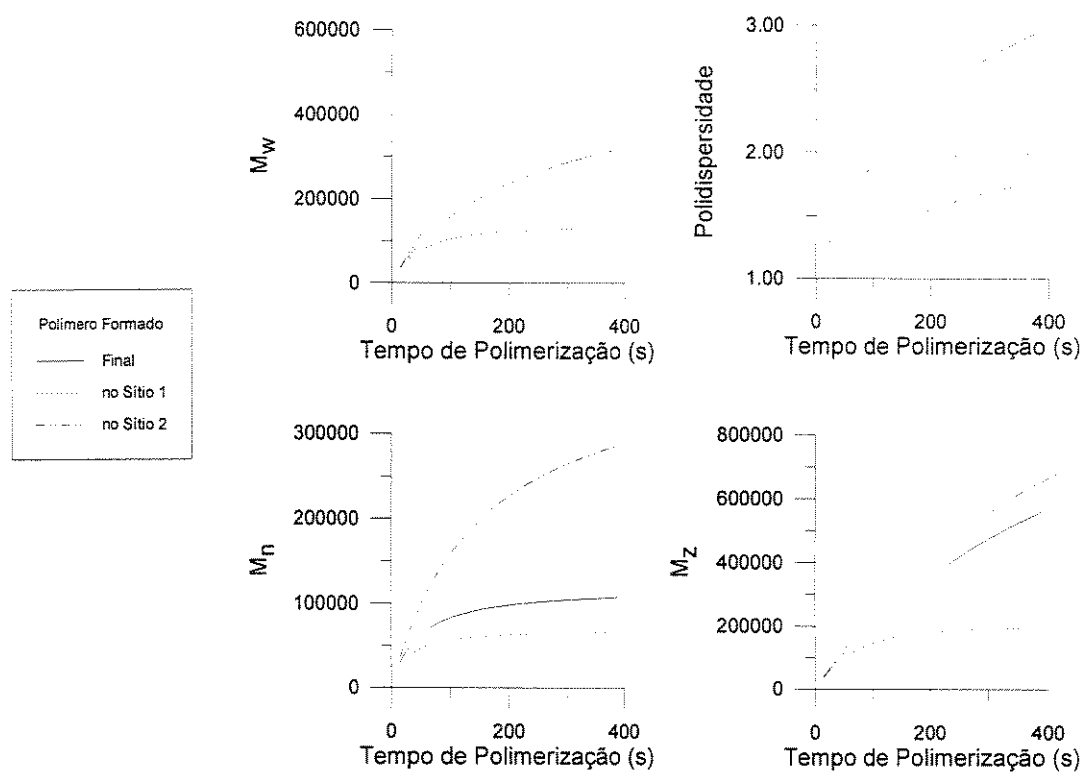


Figura 5.7. Momentos do peso molecular e polidispersidade do polietileno formado em função do tempo de polimerização.

Como pode ser observado pela figura 5.7 cada tipo de sítio ativo do catalisador produz um certo grau de polietileno devido às diferentes constantes cinéticas específicas para cada tipo de sítio. No caso, o sítio do tipo 1 produz polietileno de baixo peso molecular, e o sítio do tipo 2 produz polímero de alto peso, o que está de acordo com os experimentos conduzidos por Usami et al. (1986) que estudou a existência de dois tipos de sítios ativos no catalisador Ziegler-Natta e os tipos de polímeros produzidos nestes sítios.

5.5.1. Influência da Concentração das Espécies e do Catalisador no Grau de Polietileno Produzido

Nesta seção será analisada a influência das concentrações das espécies envolvidas na polimerização do etileno (etileno, 1-buteno, hidrogênio, cocatalisador e nitrogênio) e do catalisador (taxa de alimentação e distribuição dos tipos de sítios ativos) no grau de polietileno produzido.

As condições de reação utilizadas nestas simulações são iguais as descritas na tabela 5.2, exceto para a condição sendo analisada em cada item desta seção.

Relação Concentração de 1-Buteno / Concentração de Etileno

Como pode ser observado na figura 5.8, a maior presença de comonômero (1-buteno) em relação à mesma quantidade de etileno alimentado, faz com que os valores dos momentos do peso molecular (M_w , M_n e M_z) sejam reduzidos, o que se deve a uma maior incorporação de 1-buteno na cadeia polimérica (figura 5.9), responsável pela produção de cadeias polimérica menores (Usami et al, 1986; McAuley et al., 1990).

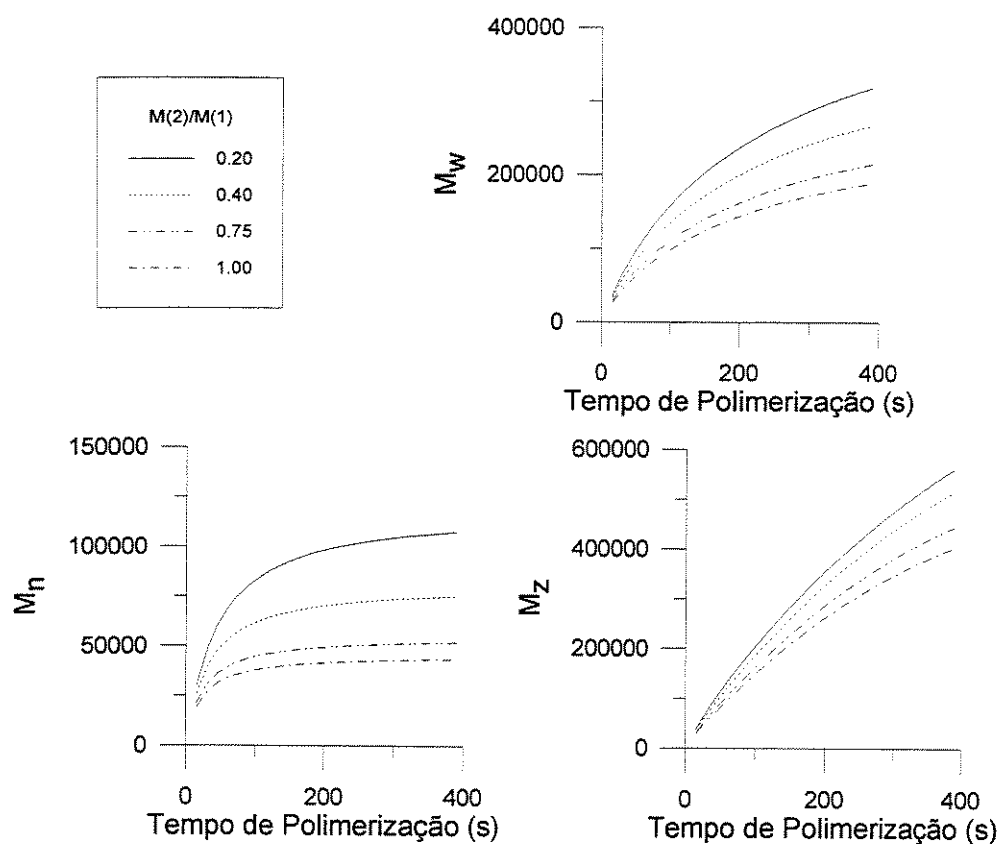


Figura 5.8. Momentos do peso molecular em função do tempo de polimerização e da relação 1-buteno/etileno presente no meio reacional. Nos gráficos, $M(1)$ e $M(2)$ representam respectivamente as concentrações de etileno e 1-buteno.

A maior incorporação de comonômero influencia diretamente na diminuição da densidade do polietileno formado, como pode ser visto na figura 5.9.

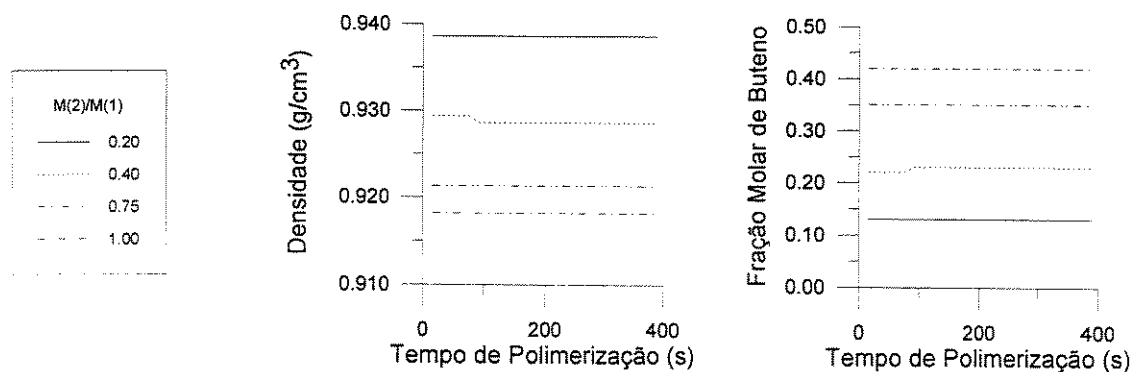


Figura 5.9. Densidade e fração molar de buteno incorporado ao polímero em função do tempo de polimerização e da relação 1-buteno($M(2)$)/etileno($M(1)$) na alimentação.

A polidispersidade e o índice de fluidez, por sua vez, aumentam com o aumento na concentração de comonômero presente no meio reacional (figura 5.10).

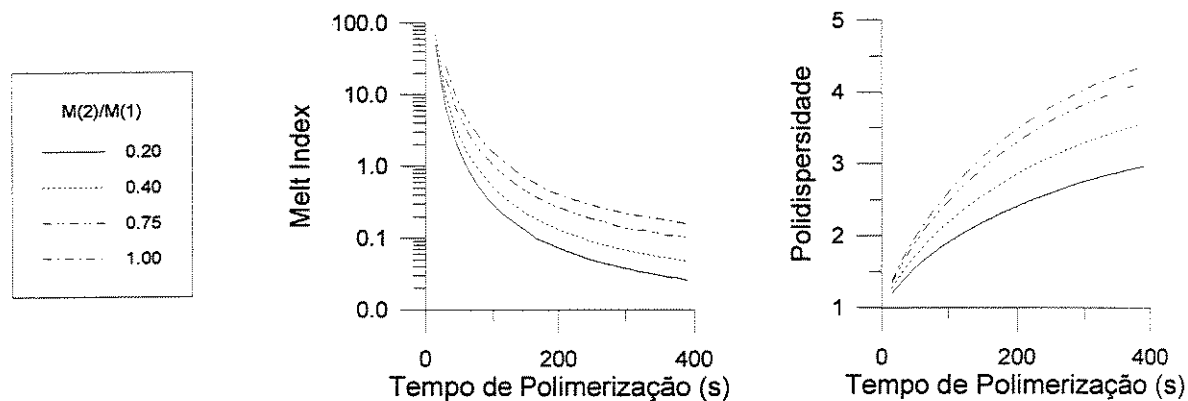


Figura 5.10. Índice de fluidez e polidispersidade em função do tempo de polimerização e da relação 1-butenos/etileno presente no meio reacional

Em resumo, a mudança na relação de buteno/etileno alimentado serve para diminuir o peso molecular do polietileno, aumentar a incorporação de buteno na cadeia polimérica, diminuir a densidade e aumentar a polidispersidade e o índice de fluidez.

Porcentagem de Inertes (Nitrogênio) no Gás de Alimentação

A porcentagem de inertes é importante no controle dos momentos do peso molecular do polietileno, índice de fluidez e da polidispersidade, quando não se deseja modificar a densidade e o grau de incorporação de comonômero na cadeia polimérica.

O aumento da porcentagem de inertes (nitrogênio) alimentada junto ao gás de síntese, faz com que os momentos do peso molecular diminuam, ou seja influencia diretamente num menor comprimento da cadeia polimérica (figura 5.11).

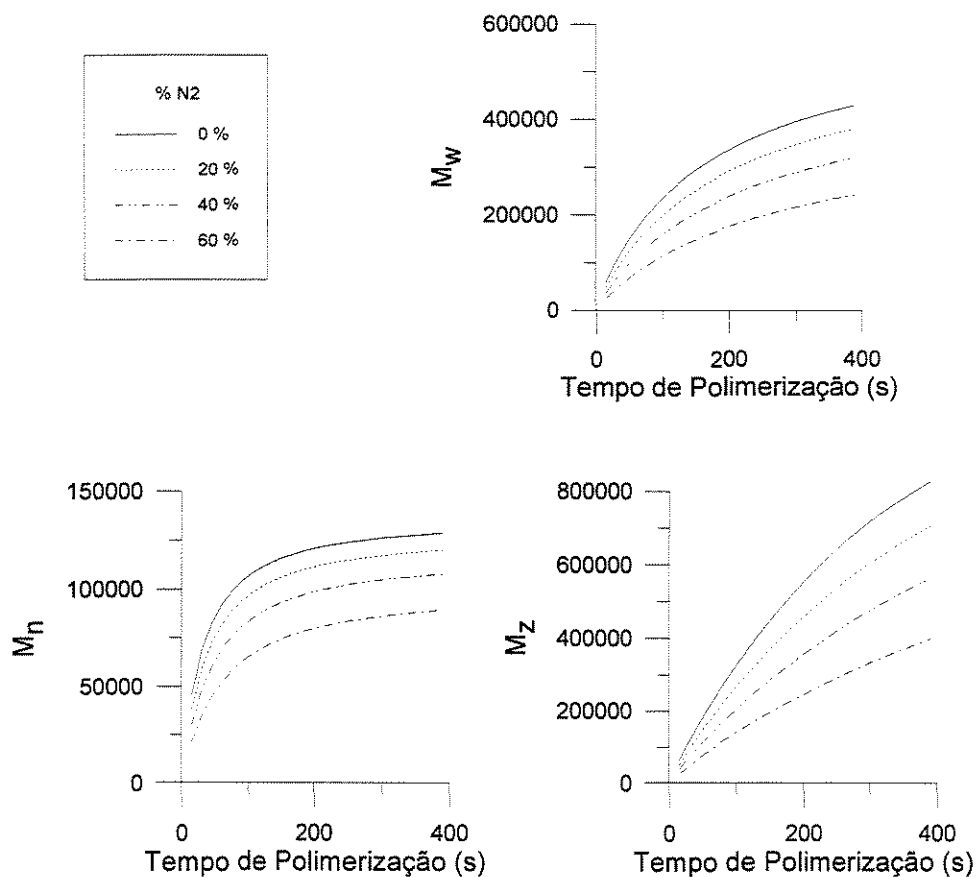


Figura 5.11. Momentos do peso molecular em função do tempo de polimerização e da porcentagem de inertes no gás de síntese.

O índice de fluidez aumenta, acompanhado a diminuição do peso molecular, em função do aumento de carga inerte (figura 5.12).

A polidispersidade por sua vez diminui com o aumento da quantidade de nitrogênio no meio reacional. O aumento de nitrogênio diminui a concentração de monômeros e comonômeros presente no reator havendo consequentemente uma diminuição nos pesos moleculares médios. Como os polímeros com comprimentos de cadeia menores são reacionamente mais ativos que polímeros de cadeias maiores, há uma maior replicação de cadeias menores e uma menor taxa de propagação de cadeias maiores, fazendo com que haja um maior número de polímeros com comprimentos de cadeia pequeno do que com comprimentos de cadeia grande. Com isto o valor do peso molecular médio ponderal é puxado para baixo, refletindo numa menor polidispersidade.

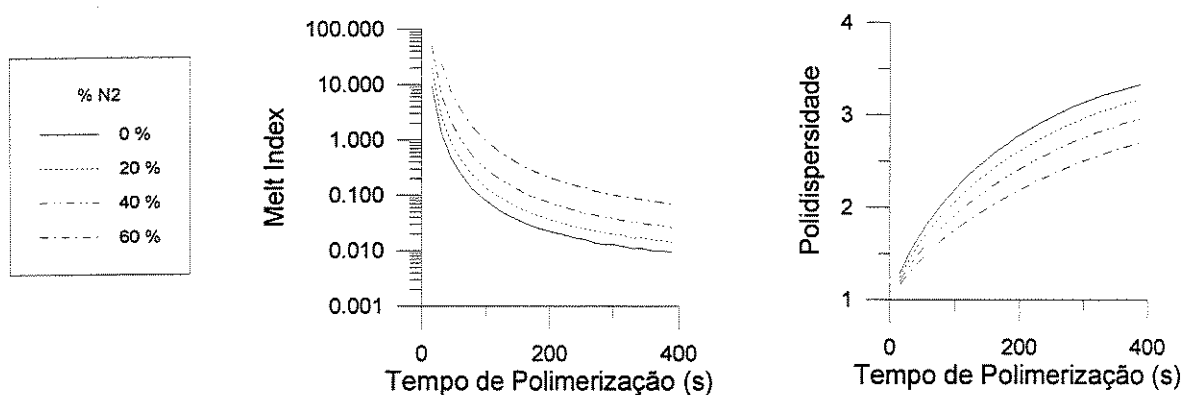


Figura 5.12. Índice de fluidez e polidispersidade em função do tempo de polimerização e da porcentagem de inertes no gás de síntese.

A densidade e a incorporação de comonômero não são afetados pela maior ou menor carga de inertes, permanecendo sempre no mesmo patamar. A produção de polietileno, por sua vez, é aumentada quando se diminui a carga de inertes. Isto se deve porque a quantidade de etileno e demais espécies participantes da reação aumentam consideravelmente, aumentando a produção final de polímero. A figura 5.13 mostra como a produção de polietileno varia com a porcentagem de nitrogênio alimentada.

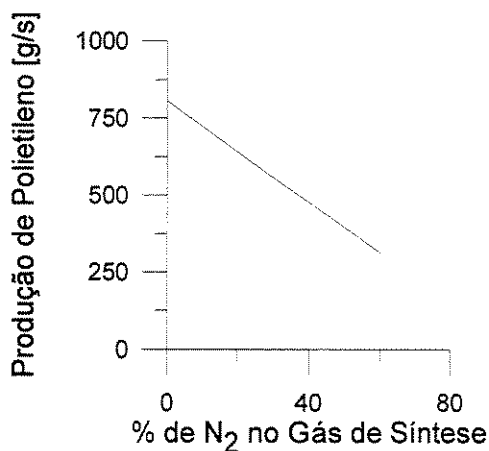


Figura 5.13. Produção de polietileno em função da porcentagem de nitrogênio no gás alimentado.

Em suma, o aumento da porcentagem de inertes no gás do meio reacional diminui os momentos do peso molecular, aumenta o índice de fluidez do polímero, diminui a polidispersidade, mas também diminui a taxa de produção de polietileno. O efeito na densidade e incorporação de comonômero é nulo.

Concentração de Hidrogênio

A principal função do hidrogênio é no controle do peso molecular do polietileno. Esta característica pode ser observada na figura 5.14.

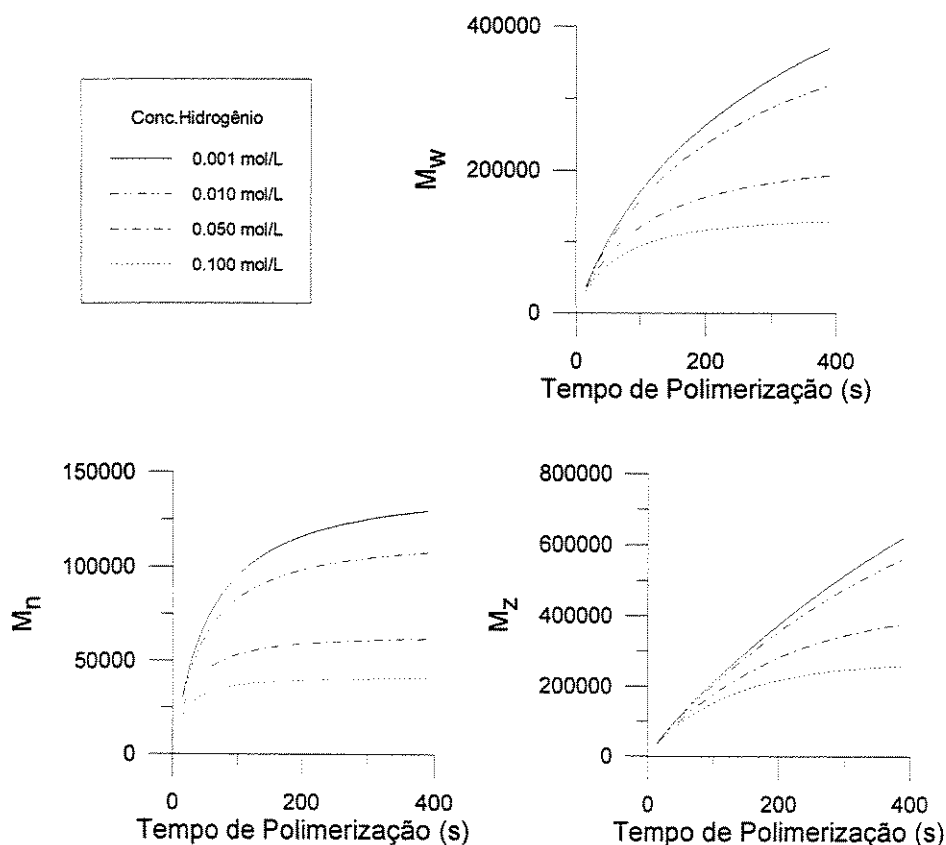


Figura 5.14. Momentos dos pesos moleculares do polietileno em função do tempo de polimerização e da concentração de hidrogênio no meio reacional.

Influenciada pelas menores cadeias poliméricas formadas, o índice de fluidez aumenta com o aumento da concentração de hidrogênio. A polidispersidade também

aumenta com o aumento da concentração de hidrogênio, mas tende a se fixar no patamar de 3 após 400 segundos de polimerização (figura 5.15). Embora o efeito global do hidrogênio seja a de controlar o peso molecular do polietileno, produzindo-se cadeias poliméricas menores, o ataque do hidrogênio à cadeia polimérica independe do tamanho da cadeia do polímero, e portanto haverá uma terminação de cadeias poliméricas de todo o espectro da distribuição, aumentando com isto a dispersão da distribuição de comprimentos de cadeia, refletindo numa maior polidispersidade.

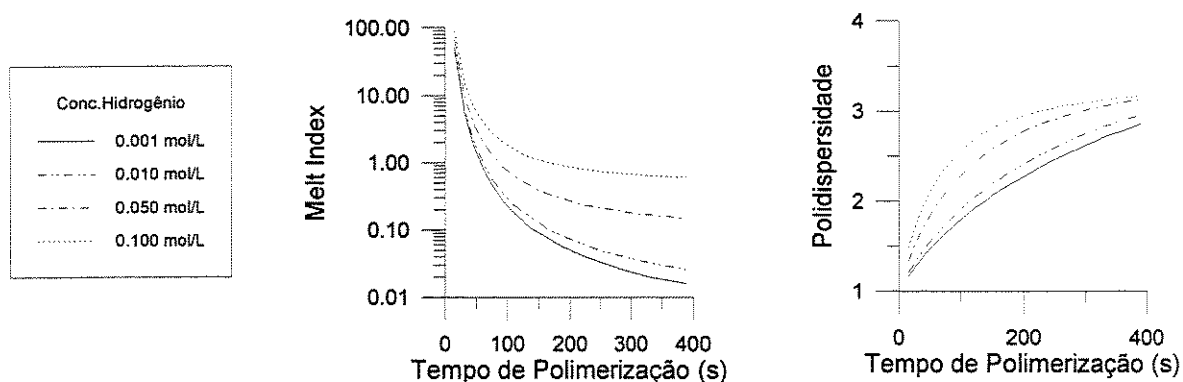


Figura 5.15. Índice de fluidez e polidispersidade em função do tempo de polimerização e da concentração de hidrogênio no meio reacional.

A densidade e a incorporação de comonômero não é afetado pela maior presença de hidrogênio no meio. A produção de polímero é pouco afetada com a mudança da concentração de hidrogênio.

Em resumo, o aumento na concentração de hidrogênio diminui os momentos do peso molecular, aumenta o índice de fluidez e também aumenta a polidispersidade.

Concentração de CoCatalisador

O cocatalisador é introduzido ao sistema para auxiliar no controle do peso molecular do polímero.

A maior concentração de cocatalisador no meio reacional faz com que os momentos do peso molecular diminuam, como pode ser visto na figura 5.16.

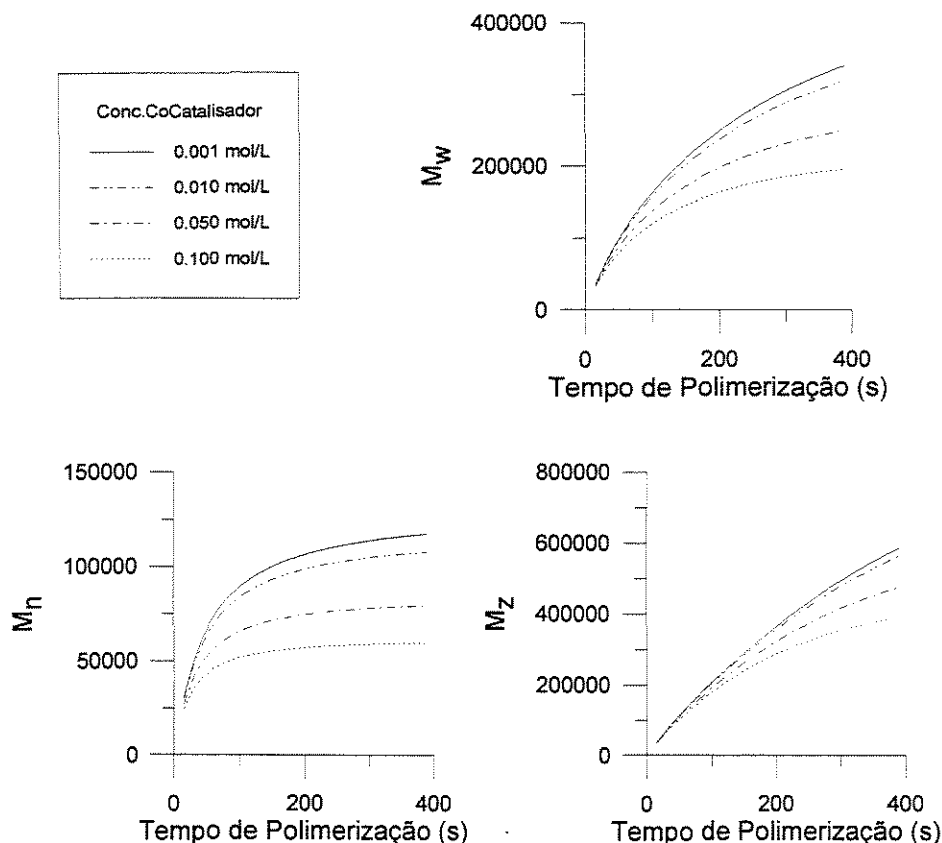


Figura 5.16 Momentos dos pesos moleculares do polietileno em função do tempo de polimerização e da concentração de cocatalisador no meio reacional.

A polidispersidade, como ocorreu para o hidrogênio, aumenta com o aumento da concentração de cocatalisador e tende a se estabilizar por volta da polidispersidade igual a 3. O índice de fluidez sofre menor influência com o aumento da quantidade de cocatalisador, tendendo a aumentar seu valor, mas não a níveis muito mais altos (figura 5.17).

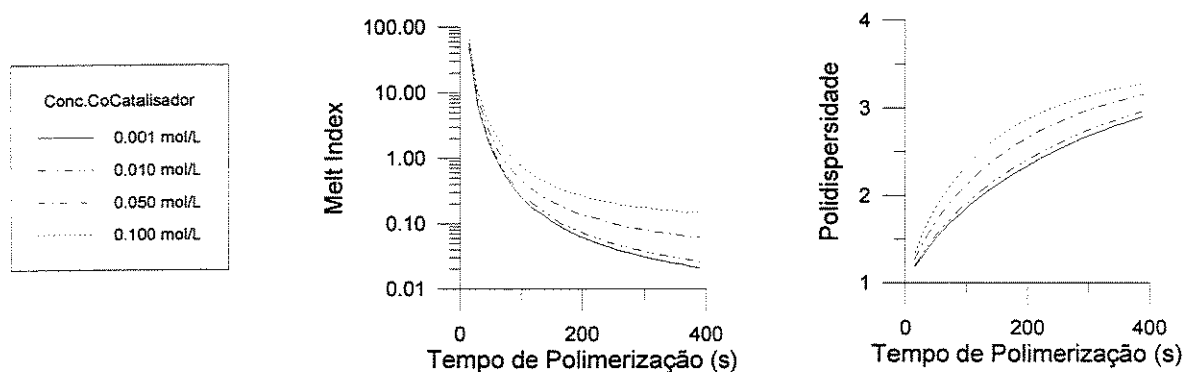


Figura 5.17. Índice de fluidez e polidispersidade em função do tempo de polimerização e da concentração de cocatalisador no meio reacional.

Alimentação de Catalisador

Uma maior alimentação de catalisador tende, principalmente, a aumentar a produção de polímero, não tendo muita influência nas características do grau de polietileno sendo formado em nível de cinética, isto porque a quantidade de catalisador não participa diretamente no equacionamento cinético da polimerização.

Porém é sabido que uma maior quantidade de catalisador irá aumentar a produção de polietileno e o calor produzido pela polimerização e portanto influenciar na temperatura do meio reacional devido ao calor de reação. Sendo que este aumento posterior na temperatura volta a influenciar as taxas cinéticas das reações de polimerização. Um estudo mais completo do reator e as características físico-químicas do polímero formado no interior do reator serão estudadas no Capítulo 6 desta tese.

Como pode ser visto pela figura 5.17, o efeito nos momentos do peso molecular é muito pequeno. A influência do fluxo de catalisador no índice de fluidez, polidispersidade e na densidade são ainda menores.

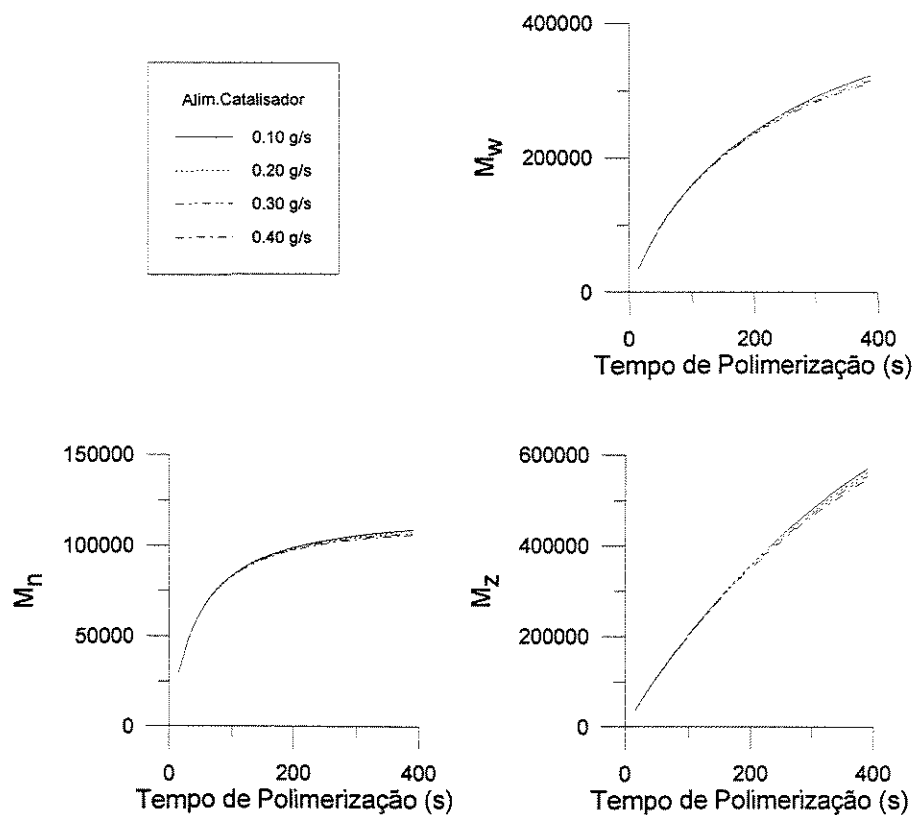


Figura 5.17. Momentos dos pesos moleculares do polietileno em função do tempo de polimerização e do fluxo de catalisador alimentado.

Já a taxa de produção é largamente afetada pelo fluxo de catalisador sendo alimentado (figura 5.18), como foi mostrado anteriormente no capítulo 4, e comprovado também pelo mecanismo cinético adotado neste trabalho, já que o número de moles de polímero formado é proporcional ao número de sítios ativos presentes no reator e este é diretamente proporcional à quantidade de catalisador alimentado.

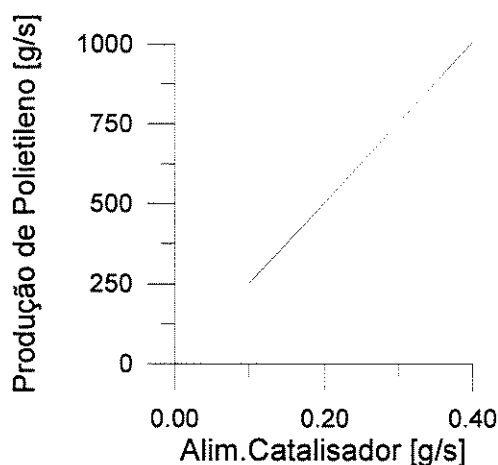


Figura 5.18. Produção de Polietileno em função da alimentação de catalisador.

Distribuição dos Tipos de Sítios Catalíticos

Os dois tipos de sítios catalíticos são responsáveis pela produção de dois graus de polímeros diferentes. O sítio do tipo 1 produz um polietileno de baixo peso molecular rico em buteno, e o sítio do tipo 2 produz polímero de alto peso molecular com uma carga menor de buteno e com menor número de pequenas ramificações.

Analisando-se a distribuição percentual dos sítios ativos presente no catalisador, podemos observar pela figura 5.19, que uma menor quantidade de sítios do tipo 1 resulta num maior peso molecular médio, o que já era esperado uma vez que a redução em sítios do tipo 1 reduziria também a produção de partículas de polietileno com baixo peso molecular.

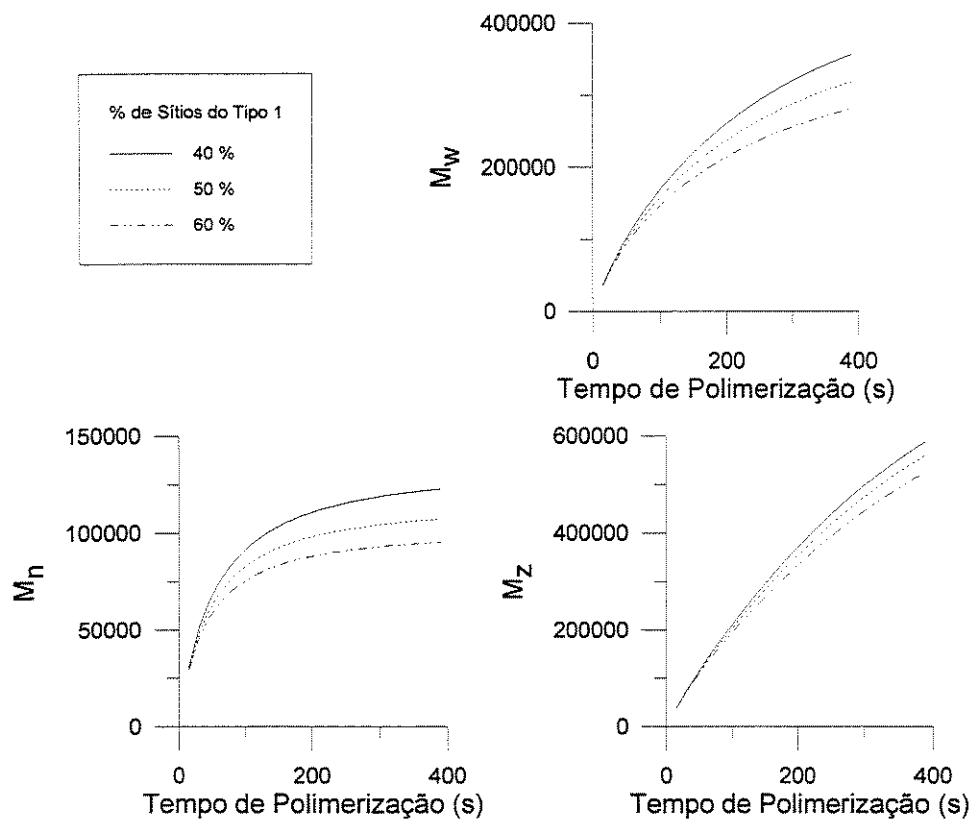


Figura 5.19. Momentos dos pesos moleculares do polietileno em função do tempo de polimerização e da distribuição percentual dos tipos de sítios ativos.

O índice de fluidez e a polidispersidade não são muito influenciados pela maior ou menor quantidade de sítios de um tipo em especial, como pode ser visto na figura 5.20. A densidade e a incorporação de comonômero na cadeia polimérica não são afetadas.

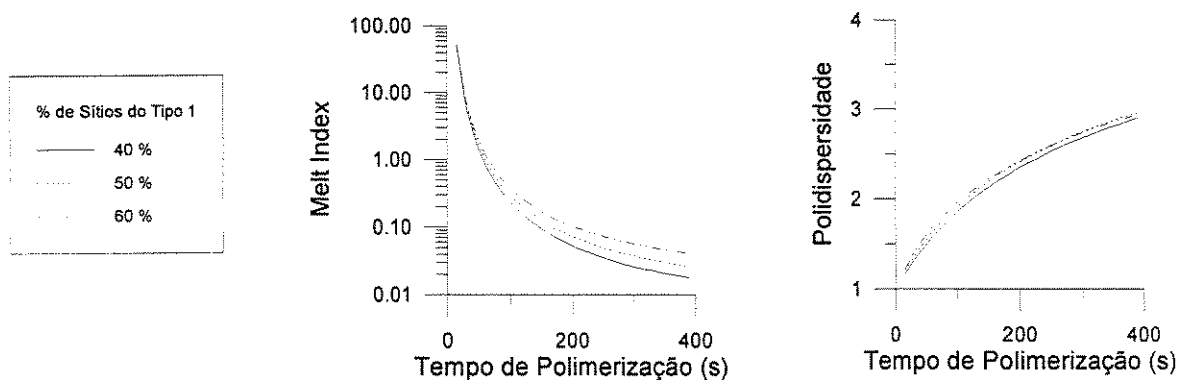


Figura 5.20. Índice de fluidez e polidispersidade em função do tempo de polimerização e da distribuição percentual dos tipos de sítios catalíticos.

Em resumo a maior quantidade de sítios ativos do tipo 1 reduz os momentos do peso molecular, aumenta de forma pouco significativa o índice de fluidez e a polidispersidade e não tem influência sobre a densidade e incorporação de comonômero.

5.5.2. Análise Comparativa da Influência da Concentração das Espécies e do Catalisador no Polietileno Formado

Na tabela 5.3, a influência das concentrações das espécies envolvidas na polimerização do etileno e também a influência do catalisador são apresentadas de forma resumida

Tabela 5.3. Análise comparativa da influência sobre as características do polietileno formado

	Aumento em					
	M_2/M_1	% N_2	H_2	CoCat	Q_{cat}	Sítios 1
M_w	↓	↓	↓	↓	--	↓
M_n	↓	↓	↓	↓	--	↓
M_z	↓	↓	↓	↓	--	↓
Índice de Fluidez	↑	↑	↑	↑	--	--
Polidispersidade	↑	↓	↑	↑	--	--
Densidade	↓	--	--	--	--	--
Incorporação de Comonômero	↑	--	--	--	--	--
Produção de Polietileno	↑	↓	--	--	↑	--

onde: ↑, ↓ aumento ou redução significativa no valor da característica analisada

↑, ↓ aumento ou redução moderada no valor da característica analisada

-- influência insignificante no valor da característica analisada

M_2/M_1 razão da alimentação de comonômero em função da alimentação de etileno

% N_2 porcentagem de nitrogênio no gás de síntese

H_2 concentração de hidrogênio alimentada

CoCat concentração de cocatalisador alimentada

Q_{cat} fluxo de catalisador sendo alimentado

Sítios1 porcentagem de sítios do tipo 1

Em suma, tem-se que os principais fatores que devem ser otimizados para adequar os momentos do peso molecular são a razão de comonômero/etileno, concentrações de nitrogênio e hidrogênio no gás de síntese e concentração de cocatalisador alimentado. É interessante observar a influência inversa da razão de comonômero/etileno e do nitrogênio na polidispersidade, que pode ser ajustada em um valor específico através da definição destas duas variáveis.

O efeito na densidade e incorporação de comonômero na cadeia polimérica se deve quase que exclusivamente às proporções de comonômero/etileno no meio reacional.

A tabela 5.3 fornece uma base de entendimento do comportamento das características físico-químicas do polietileno em função das variáveis operacionais que podem ser ajustadas para a reação. Esta maior compreensão é um passo extremamente útil para posteriormente gerar políticas de otimização para formação de graus diversos de polietileno. Uma política correta de otimização através da análise destas variáveis e suas respectivas influências nas características do polietileno podem reduzir dramaticamente o gasto com a grande quantidade de testes laboratoriais que hoje são necessários para o desenvolvimento de um grau específico de polietileno, reduzindo o número de testes necessários, uma vez que poderá se ter uma aproximação muito boa das condições operacionais requeridas para a produção de um grau de polietileno específico.

Capítulo 6**Associação dos Modelos do Reator e da Caracterização Físico-Química do Polietileno****6.1. Introdução**

O conhecimento completo do reator de leito fluidizado depende de dois fatores: a modelagem do reator e a modelagem da caracterização físico-química do polímero formado no reator. Estas duas modelagens foram feitas separadamente nos capítulos 4 e 5, porém deve ser observado que as variáveis independentes de integração das duas simulações não são as mesmas. A variável independente de integração do modelo do reator é a posição na altura do reator e a do modelo de caracterização físico-química do polietileno é o tempo de polimerização. Devido a esta diferença de variáveis independentes, não é possível incorporar diretamente o modelo de caracterização no modelo do reator, formando um modelo fenomenológico mais completo. Este capítulo irá tratar da associação destes dois modelos, desenvolvendo um método para tornar esta associação possível.

Algumas modificações foram feitas nos modelos do reator e de caracterização físico-química do polietileno para permitir esta associação. Estas modificações serão discutidas durante as próximas seções.

6.2. Modificações no Modelo do Reator

De modo geral, a concepção do modelo diferencial desenvolvido no capítulo 4 continuou inalterada. Modificações tiveram de ser feitas para acomodar um número maior de compostos que participam da reação (comonômeros, hidrogênio e inertes), e na

equação da taxa de reação que foi modificada para abrigar a copolimerização do etileno, através do mecanismo definido por Kissin (1987) e utilizado no modelo de caracterização do polietileno.

Balanços de Massa

O balanço de massa para a fase bolha se subdivide em quatro equações, para poder levar em conta os quatro componentes possíveis de estarem presentes na reação de copolimerização do etileno.

$$\frac{dC_b^j}{dz} = \frac{K_m^j}{U_b} \cdot (C_e^j - C_b^j) \quad [\text{E6.1}]$$

onde:

- C_i^j concentração molar de j na fase i
- K_m^j coeficiente de transferência de massa para substância j
- U_b velocidade da bolha
- j etileno, 1-butenos, 1-hexenos e H_2

O balanço de massa para os gases da fase emulsão acompanha a subdivisão em quatro equações distintas. Devendo observar que as taxas de consumo (R_p) de cada composto é diferente, assim como o coeficiente de transferência de massa.

$$\frac{dC_e^j}{dz} = \frac{R_p^j \cdot (1 - \varepsilon_{mf})}{\varepsilon_{mf} \cdot A \cdot U_e} + \frac{K_m^j \cdot (C_b^j - C_e^j) \cdot \delta}{(1 - \delta) \cdot \varepsilon_{mf} \cdot U_e} \quad [\text{E6.2}]$$

onde:

- R_p^j taxa de consumo de composto j [base: massa de polietileno produzido]
- δ fração volumétrica das bolhas
- ε_{mf} porosidade de mínima fluidização
- A área seccional do reator

1º termo - etileno consumido na reação
2º termo - transferência de massa bolha-emulsão

Balanços de Energia

No balanço de energia da fase bolha, a variável C_b (concentração na fase bolha) passa a ser C_b^T (concentração total dos gases na fase bolha). Analogamente a capacidade calorífica deixa de ser somente a do etileno para ser a capacidade calorífica da mistura dos gases presentes na bolha.

$$\frac{dT_b}{dz} = \frac{H_m}{U_b \cdot C_b^T \cdot c_{pg}^{*T}} \cdot (T_b - T_e) \quad [\text{E6.3}]$$

$$C_b^T = \sum_{j=1}^{NC} C_b^j \quad [\text{E6.4}]$$

onde:

C_b^T concentração total dos gases na fase bolha
 c_{pg}^{*T} capacidade calorífica molar da mistura
 H_m coeficiente de transferência térmica
 NC número de componentes
 T_i temperatura da fase i

O primeiro termo do balanço de energia da fase emulsão que corresponde à difusão do gás entre as fases bolha e emulsão se transforma numa somatória, pois a transferência de calor entre as fases passa a ser auxiliada por todos os componentes que atravessam a fronteira entre as fases.

O segundo termo, relativo ao calor gerado pela reação tem a troca da variável R_p por uma somatória da produção de polietileno resultante do consumo das substâncias participantes da copolimerização.

O termo de transferência de calor para o exterior do reator através da parede continua inalterado.

$$\frac{dT_e}{dz} = \frac{\left[\sum_{j=1}^{NC} c_{pg}^{*j} \cdot K_m^j \cdot (C_b^j - C_e^j) + H_m \right] \cdot (T_b - T_e) \cdot \delta}{U_e \cdot (1 - \delta) \cdot \varepsilon_{mf} \cdot c_{pg}^{*T} \cdot C_e^T} - \frac{\left(\sum_{j=1}^{NC} R_p^j \cdot M_w^j \right) \cdot (1 - \varepsilon_{mf}) \cdot \left[-\Delta H - (c_{ps} - c_{pg}) \cdot (T_e - T_{ref}) \right] + \pi \cdot D \cdot U_h \cdot (T_e - T_\infty)}{U_e \cdot \varepsilon_{mf} \cdot c_{pg}^{*T} \cdot C_e^T} \quad [\text{E6.5}]$$

- 1º termo - entalpia de difusão do gás entre bolha-emulsão e entalpia via convecção e condução entre fases bolha-emulsão
 2º termo - calor gerado pela reação
 3º termo - calor perdido para a vizinhança via parede do reator

onde:

cp_i capacidade calorífica do composto i
 M_w^i massa molecular do composto i
 ΔH variação da entalpia
 T_{ref} temperatura de referência

Taxa de Reação de Polimerização

A taxa de polimerização é a parte do modelo do reator que mais sofreu alterações. O modelo da taxa teve de ser adaptado para a reação de copolimerização proposta por

Kissin (1987) e McAuley et al (1990), de forma a estabelecer um padrão para ambos os modelos (reator e caracterização).

As equações da taxa se subdividiram em oito, relativas à produção de polietileno provindo do consumo de hidrogênio, etileno, 1-buteno e 1-hexeno nos dois tipos de sítios ativos presentes no catalisador Ziegler-Natta.

Taxa de reação para o etileno, 1-buteno e 1-hexeno

$$Rp^c(j) = \frac{\left[\sum_{i=1}^{NC} kp_{ci}(j) \cdot \alpha^i + \sum_{i=1}^{NC} kf_{ci}(j) \cdot \alpha^i \right] \cdot M_e^c \cdot \rho_s \cdot P_{SA}^j \cdot P_{CAT}^{SA}}{\chi} \quad [E6.6]$$

onde:

$kp_{ci}(j)$	taxa de propagação [L/mol.s]
$kf_{ci}(j)$	taxa de transferência de cadeia [L/mol.s]
M_e^c	concentração de monômero c na fase emulsão
P_{SA}^j	proporção de sítios ativos j no catalisador
P_{CAT}^{SA}	quantidade de sítios ativos no catalisador [mol _{SA} /g _{cat}]
Rp^c	taxa de produção de polietileno provindo do consumo do monômero c
α^i	porcentagem de cadeias poliméricas com monômero i terminal
ρ_s	densidade do polietileno
χ	proporção mássica de polímero formado em função catalisador alimentado

Taxa de reação para o hidrogênio

$$Rp^H(j) = \frac{\left[\sum_{i=1}^{NC} kf_{hi}(j) \cdot \alpha^i \right] \cdot M_e^H \cdot \rho_s \cdot P_{SA}^j \cdot P_{CAT}^{SA}}{\chi} \quad [E6.7]$$

$$\alpha^i = \frac{Rp^i(j)}{\sum_{i=1}^{NC} Rp^i(j)} \quad [E6.8]$$

onde:

$kf_{hi}(j)$	taxa de transferência de cadeia [L/mol.s]
M_e^H	concentração de hidrogênio na fase emulsão
Rp^H	taxa de produção de polietileno provindo do consumo de hidrogênio

Taxa de reação global

$$R_p^T = \sum_{j=1}^{NSA} \sum_{i=1}^{NC} R_p^i(j) \quad [E6.9]$$

onde:

NSA número de sítios ativos

O desenvolvimento do modelo do reator requer constantes cinéticas nas unidades [cm³/gcat.s], porém as constantes cinéticas desenvolvidas por Kissin (1987) são dadas em [L/mol.s], o que requer uma transformação das constantes definidas por Kissin para o requerido pelo modelo do reator. Esta transformação pode ser obtida multiplicando-se as constantes de Kissin pela quantidade de sítios ativos presentes no catalisador (P_{CAT}^{SA}).

A variável P_{SA}^j indica a porcentagem de sítios ativos do tipo j presentes no catalisador. Como o catalisador Ziegler-Natta para produção de polietileno apresenta dois tipos de sítios ativos, cada um com constantes cinéticas distintas, deve-se ter duas equações de taxa de reação para cada monômero que é consumido na copolimerização do etileno, uma para cada tipo de sítio ativo. A porcentagem do total de monômeros consumidos pela reação em um tipo de sítio ativo é controlada pela variável P_{SA}^j .

6.3. Modificações no Modelo de Caracterização Físico-Química

O modelo de caracterização físico-química passou por mudanças significativas para ser possível a conexão entre o modelo do reator com o modelo físico-químico.

O modelo de caracterização tem de ser visto e analisado sob o ponto de vista da partícula de catalisador que flui em direção oposta ao fluxo de gases reagentes. Neste modelo, o foco principal para a análise da modelagem é a partícula e não os gases reagentes, como era no modelo do reator.

Analisando o meio em torno da partícula, ao descer para alturas menores dentro do reator, a partícula de polímero encontra concentrações maiores de gases reagentes, como mostra o diagrama da figura 6.1.

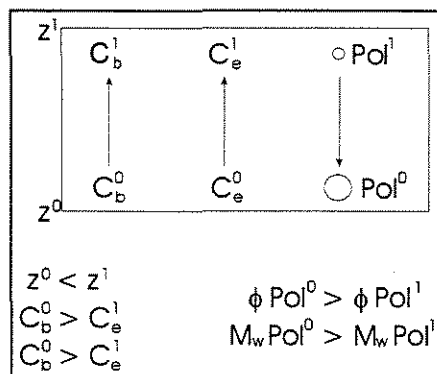


Figura 6.1. Diagrama dos sentidos das correntes cruzando um Δz no reator de leito fluidizado.

Dentro de um Δz qualquer do reator há a reação dos monômeros e comonômeros no nível da partícula, que aumenta em massa e diâmetro, o que a faz ter um movimento descendente neste Δz com uma certa velocidade. O fluxo ascendente de gases por sua vez sofre uma redução em sua concentração devido ao consumo dos monômeros e comonômeros pela reação. Do ponto de vista da partícula, por estar escoando em contracorrente em relação ao gás, ela encontrará concentrações cada vez maiores.

O modelo de caracterização do polietileno como desenvolvido no capítulo 5 considera que há o consumo dos gases durante o período de polimerização. Esta consideração faz com que ao crescer de tamanho e peso, o polímero encontre concentrações menores de gases, pois estes foram consumidos pela reação. O problema é que dentro do reator, ao progredir com a polimerização, a partícula de polímero se depara com concentrações maiores.

A modificação feita no modelo para levar em conta este fator foi uma redefinição na modelagem dos termos dos balanços de massa do monômero, comonômeros e hidrogênio. Estes balanços, que no modelo do capítulo 5 refletem um consumo destes gases em função do tempo, são modificados para refletir a quantidade de reagentes que ainda não foi consumida pela reação.

Esta linha de análise pode parecer complicada a primeira vista, mas na verdade é bastante simples. Basta imaginar a seguinte situação: em um Δz qualquer no reator teremos que durante a passagem de uma partícula de polímero, uma quantidade R_p de

reagentes são consumidos pela polimerização. Porém se imaginarmos esta passagem pelo Δz na direção z^1 para z^0 , com $z^1 > z^0$, então o polímero sofrerá um aumento de peso e tamanho e os gases sofrerão um aumento proporcional ao R_p consumido pela reação. Ou seja, o consumo de gases é somado à quantidade dos gases em z^1 e não subtraído, como feito no capítulo 5. Em termos diferenciais, o equacionamento dos balanços de massa dos gases ficam da seguinte forma:

$$\frac{dM_i}{dt} = +M_i \cdot Y_0 \cdot \left\{ \sum_k k p_{ik} + \sum_k k f m_{ik} \right\} \quad i = 1 \text{ a } 3 \quad [\text{E6.10}]$$

Mas dentro de um leito fluidizado para produção de polietileno temos a presença de duas fases: bolha e emulsão. Em um Δz qualquer temos uma contínua transferência de matéria ocorrendo entre estas duas fases. Seria ilusório considerar uma simulação dinâmica dentro do reator sem considerar a presença da fase bolha junto à predição das propriedades físico-químicas do polímero. Considerando novamente um Δz qualquer dentro do reator temos que dentro deste Δz há uma transferência de massa entre as fases como mostra a figura 6.2.

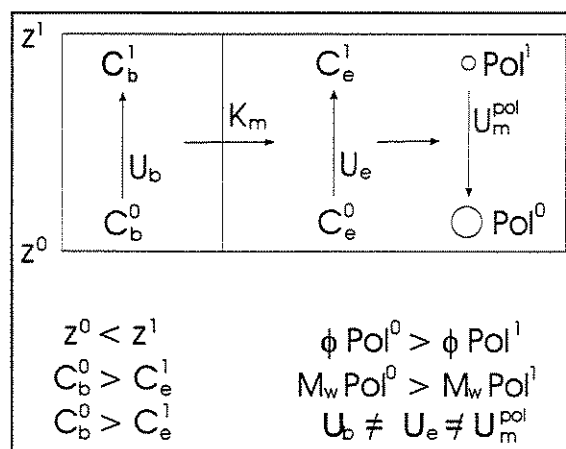


Figura 6.2. Diagrama dos sentidos das correntes cruzando um Δz no reator de leito fluidizado e transferência de massa entre as fases bolha e emulsão.

Considerando a fase bolha, a análise para a modelagem dos balanços de massa para a fase emulsão deve ser revista e deve incorporar a transferência de massa que ocorre

entre a fase emulsão e a fase bolha. Além disto, o equacionamento geral da caracterização físico-química ganha mais alguns termos, relativos à concentração do monômero, comonômeros e hidrogênio na fase bolha. O equacionamento das fases emulsão e bolha seriam dados da seguinte forma:

$$\frac{dM_i}{dt} = +M_i \cdot Y_0 \cdot \left\{ \sum_k k_{p_{ik}} + \sum_k k_{f_{m_{ik}}} \right\} - \frac{K_m^i \cdot (C_b^i - C_e^i) \cdot \delta}{(1-\delta) \cdot (1-\varepsilon)} \quad i = 1, 2, 3 \quad [\text{E6.11}]$$

O equacionamento acima seria válido se não fosse por um motivo: todo o equacionamento é dado em função do tempo de polimerização e não do posicionamento dentro do reator, como ocorre com o modelo do reator. Em se considerando o tempo de polimerização como variável independente de integração do sistema, deve-se considerar a velocidade de cada fase (partícula, emulsão e bolha), que não são iguais. Como o equacionamento deve ser dependente das velocidades das fases, necessita-se tomar uma delas como base de cálculo, e portando as demais velocidades serão convertidas de alguma forma para que o tempo de contato entre as diversas fases seja igual em um Δz qualquer.

Como a integração do sistema é dada em cima do tempo de polimerização, então a melhor escolha é tomar por base a velocidade descendente média da partícula de polímero. A fase particulada e a fase gasosa da emulsão, por estarem em contato direto e serem usadas como referência para comparação entre os modelos do reator e de caracterização não sofrem alterações na modelagem do equacionamento da transferência de massa entre o gás da emulsão e a partícula.

Já o equacionamento da transferência de massa entre as fases bolha e emulsão necessita da introdução de um fator de conversão, devido às diferenças de velocidade. O termo da transferência de massa entre bolha e emulsão recebe o fator de conversão definido como sendo a velocidade média das partículas de polímero dividido pela velocidade da bolha. Este termo faz com que em um Δz qualquer, o tempo de contato entre as fases bolha e emulsão se tornem iguais.

Os novos balanços de massa usados para a predição das propriedades físico-químicas dentro do reator de leito fluidizado são mostrados a seguir.

Balanço de Massa para a Fase Emulsão

$$\frac{dM_e^i}{dt} = +M_i \cdot Y_0 \cdot \left\{ \sum_k k p_{ik} + \sum_k k f m_{ik} \right\} - \left(\frac{K_m^i \cdot (M_b^i - M_e^i) \cdot \delta}{(1-\delta) \cdot (1-\varepsilon)} \right) \cdot \left(\frac{U_m^{pol}}{U_b} \right) \quad [\text{E6.12}]$$

$$\frac{dH_{2e}}{dt} = + \left(\sum_i k f h_i(j) \cdot H_2 \cdot R_i(r, j) \right) - \left(\frac{K_m^H \cdot (H_{2b} - H_{2e}) \cdot \delta}{(1-\delta) \cdot (1-\varepsilon)} \right) \cdot \left(\frac{U_m^{pol}}{U_b} \right) \quad [\text{E6.13}]$$

onde:

U_m^{pol} velocidade média das partículas de polímero
 $i = 1, 2, 3$

Balanço de Massa para a Fase Bolha

$$\frac{dM_b^i}{dt} = + \left(\frac{K_m^i \cdot (M_b^i - M_e^i) \cdot \delta}{(1-\delta) \cdot (1-\varepsilon)} \right) \cdot \left(\frac{U_m^{pol}}{U_b} \right) \quad [\text{E6.14}]$$

$$\frac{dH_{2b}}{dt} = + \left(\frac{K_m^H \cdot (H_{2b} - H_{2e}) \cdot \delta}{(1-\delta) \cdot (1-\varepsilon)} \right) \cdot \left(\frac{U_m^{pol}}{U_b} \right) \quad [\text{E6.15}]$$

O desenvolvimento do método dos momentos e as equações auxiliares para o cálculo das propriedades do polietileno não necessitaram sofrer nenhum tipo de modificação.

6.4. Resolução do Sistema

Para a resolução deste complexo sistema, dois programas em linguagem Fortran foram desenvolvidos. O primeiro programa resolve iterativamente o modelo do reator e o segundo resolve o modelo de caracterização com base nos dados obtidos e fornecidos pelo modelo do reator.

A base da resolução do modelo do reator (descrito no capítulo 4) não sofreu nenhuma modificação. O programa porém teve de ser adaptado para receber as novas equações (E6.1 a E6.9) e para criar três arquivos de dados para ser usado pelo programa de caracterização do polímero. O sistema matemático a ser resolvido e integrado consiste de um total de 10 equações diferenciais.

Após a convergência do sistema iterativo criado para simular o reator de leito fluidizado (maiores detalhes veja o capítulo 4), o sistema é novamente simulado com os últimos valores obtidos na simulação para poder criar os arquivos de transferência de dados entre os dois programas de simulação. Na simulação do modelo do reator, o reator foi dividido em 100 partes iguais (de mesma altura), sendo que em cada uma das fronteiras entre as divisões do reator, os valores da concentração de etileno na fase emulsão e da posição na altura do reator a qual esta concentração se refere eram impressos em um arquivo de dados. Este arquivo serve para o controle do período de polimerização e para a comparação das concentrações do etileno na fase emulsão entre os dois modelos (reator e caracterização).

O segundo arquivo contém as condições na altura máxima do reator, ou seja, no topo do reator. Este arquivo é usado para fixar as condições iniciais do modelo de caracterização do polímero.

Um terceiro arquivo é criado para conter as concentrações e temperaturas das duas fases no interior do reator em função da altura. Este arquivo é usado tanto para comparação dos resultados, como para impressão final dos resultados, em função do posicionamento no reator e do tempo de polimerização.

Finalizada a simulação do modelo do reator, inicia-se a simulação das características físico-químicas do polietileno. A resolução do modelo de caracterização é obtida através da integração numérica conjunta das equações dos momentos dos polímeros (E5.15 a E5.18 e E5.21) e dos balanços de massa (E6.12 a E6.15) desenvolvidos neste capítulo. Os arquivos gerados pela simulação do modelo do reator são lidos e armazenados pelo programa. As informações sobre a concentração de monômeros, hidrogênio e cocatalisador no topo do reator; diâmetro inicial da partícula

polimérica e propriedades do catalisador, servirão para fixar as condições iniciais da integração do modelo.

Após o início do processo de integração numérica do modelo, os resultados gerados de concentração de etileno em função do período de polimerização vão sendo constantemente comparados com os resultados da concentração de etileno na emulsão em função do posicionamento na altura do reator, gerados pelo modelo do reator. Quando a igualdade das concentrações de etileno de um tempo de polimerização e de uma altura no reator é obtida, o valor deste período de polimerização é armazenado e usado para calcular a velocidade média da partícula de polímero nesta porção do reator. O final da integração numérica se dá quando a concentração de etileno na fase emulsão for igual a concentração de etileno na entrada (base) do reator de leito fluidizado. Neste ponto calcula-se as velocidades médias da partícula de polímero em cada uma das 100 divisões do reator.

Numa primeira etapa de integração, o modelo de caracterização é calculado sem a presença da fase bolha. Esta etapa é necessária pois o cálculo da transferência de massa entre as fases bolha e emulsão dependem da velocidade média da partícula de polietileno, informação que é uma incógnita durante esta primeira integração.

Na segunda etapa, inicia-se novamente a integração do modelo a partir do tempo zero (início da polimerização), porém a transferência de massa entre as fases bolha e emulsão é considerada, assim como a presença da fase bolha. Novamente a integração ocorre até o ponto em que a concentração de etileno na fase emulsão é igual a concentração na base do reator.

A cada passo de integração, as características físico-químicas do polietileno sendo formado são calculadas, através das equações (E5.22 a E5.28), podendo-se desta forma gerar um perfil do desenvolvimento e produção do polímero.

O sistema matemático a ser resolvido e integrado consiste de um total de 44 equações diferenciais, mais as equações auxiliares para cálculo dos coeficiente de transferência de massa, difusão e propriedades físico-químicas do polietileno.

Já na segunda etapa de integração, a discrepância entre os resultados dos dois modelos, para a concentração de etileno nas duas fases e da produção e tamanho do

polímero não ultrapassa 0.5%, o que pode ser considerado um resultado muito positivo. Opcionalmente pode-se prosseguir fazendo-se novas integrações do modelo com os novos valores da velocidade média do polímero, porém o melhor resultado obtido apresentou uma diferença na ordem de 0.2% entre os resultados.

Os resultados finais da simulação do modelo de caracterização do polietileno nos mostram um completo diagnóstico do reator de leito fluidizado, com dados de concentração, temperatura, produção, tamanho e propriedades do polietileno sendo fornecido tanto em função do tempo de polimerização quanto em termos de posicionamento dentro do reator.

Um diagrama de blocos simplificado do algoritmo desenvolvido neste trabalho é apresentado na figura 6.3.

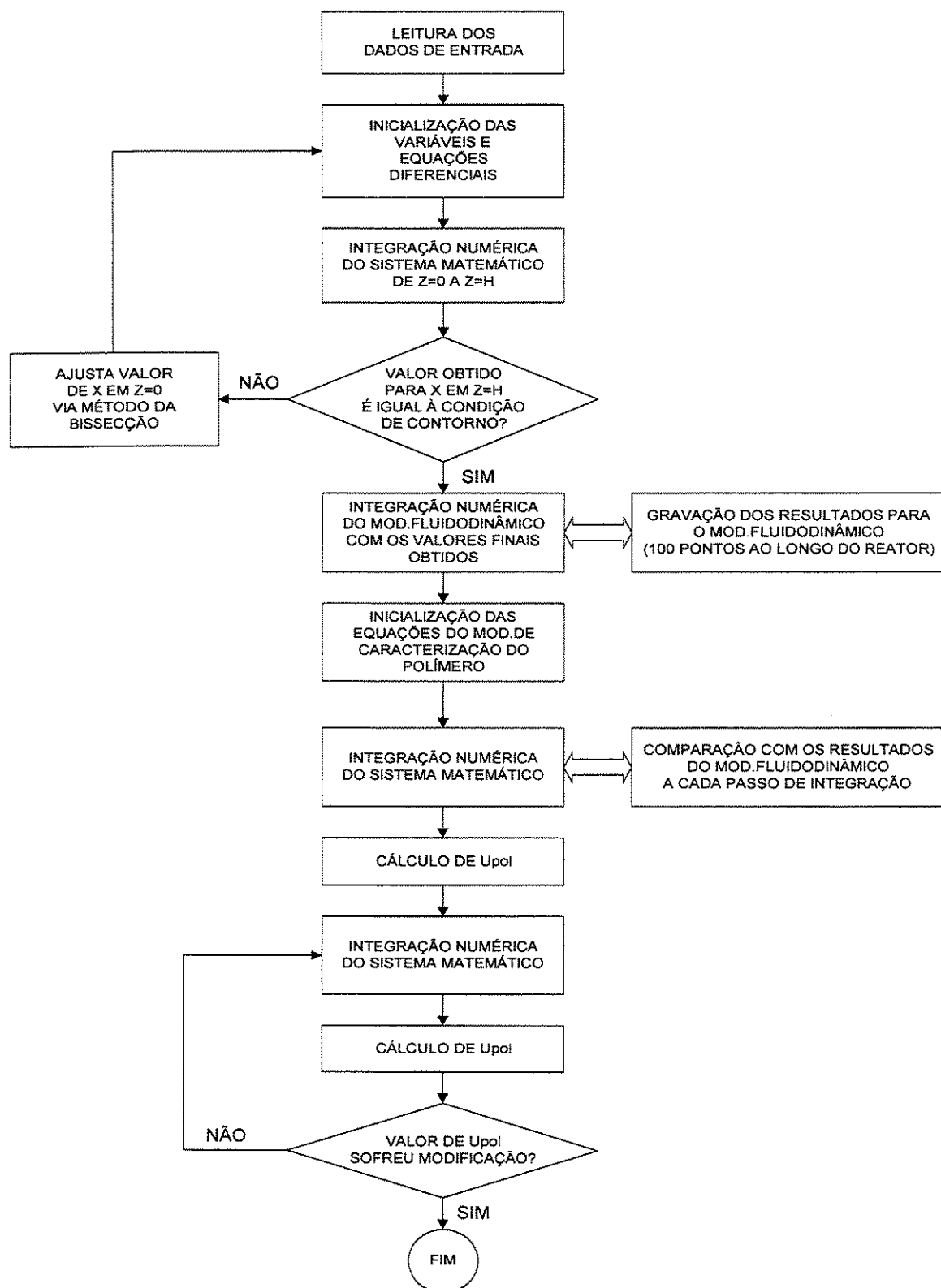


Figura 6.3. Diagrama de Blocos simplificado do algoritmo desenvolvido para associação do modelo fluido-dinâmico do reator com o modelo de caracterização do polímero

6.5. Resultados e Discussão

Os resultados retornados pela associação dos modelos do reator e de caracterização do polietileno, dão uma visão geral do comportamento do reator de leito fluidizado.

As características físico-químicas do polietileno e os perfis de concentração, temperatura das fases bolha e emulsão e a produção de polímero poderão ser estudadas conjuntamente e não em separado como até então vinha se fazendo.

Para apresentar um resultado típico do desenvolvimento do polietileno, em função do tempo de polimerização e do posicionamento na altura do reator de leito fluidizado, as condições operacionais sumarizadas na tabela 6.1 foram utilizadas.

Tabela 6.1. Condições Operacionais do Reator de Leito Fluidizado usado nas Simulações da Associação do Modelo do Reator com o Modelo de Caracterização do Polietileno. (Fonte: McAuley et al., 1990).

Espécies Alimentadas	
Etileno (Eteno)	0.555 mol/L
1-Buteno	0.111 mol/L
Fração 1-Buteno/Etileno	0.20
Hidrogênio	0.010 mol/L
Cocatalisador (AlEt_3)	0.010 mol/L
Nitrogênio	40% da alimentação de gás
Condições Operacionais	
Temperatura	373 K
Pressão	35 atm
Catalisador	
Fluxo de Catalisador	0.20 g/s
Quantidade de Sítios por grama	0.00001 sítios/g
Porcentagem de Sítios do Tipo 1	50 %

O primeiro resultado importante que pode ser tirado desta associação é o tempo de residência de uma partícula polimérica dentro do reator e a idade média das partículas em função do comprimento do reator. No caso de simulação definida na tabela 6.1, o tempo

de residência da partícula no reator é de 46.0 segundos, e o perfil de idade do polímero em função do comprimento do reator é mostrado na figura 6.4.

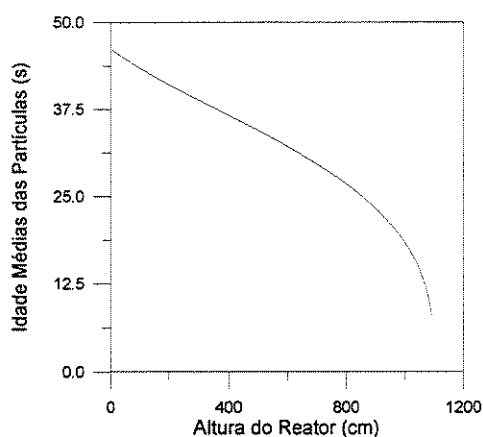


Figura 6.4. Idade média das partículas em função do comprimento do reator

A idade das partículas foi designada como idade média. Esta denominação deve ser preferível sobre a idade real, pois devido ao efeito de agitação promovida pelas bolhas e pelo próprio efeito de arraste provocado pelos gases presentes na emulsão, existem partículas de uma gama de idades em uma posição z do reator, porém a idade média destas partículas é a determinada pela resolução do modelo.

A associação dos modelos do reator e de caracterização permite o conhecimento total da dinâmica interna do reator, tanto em nível de posicionamento dentro do reator, quanto a partir do ponto de vista da partícula (ou seja as condições com que a partícula de polímero esta se deparando).

A figura 6.5 mostra as condições internas do reator em termos de concentração de etileno e 1-buteno e temperatura em função da posição na altura do reator e também as condições que o polímero esta encontrando em função da idade média da partícula.

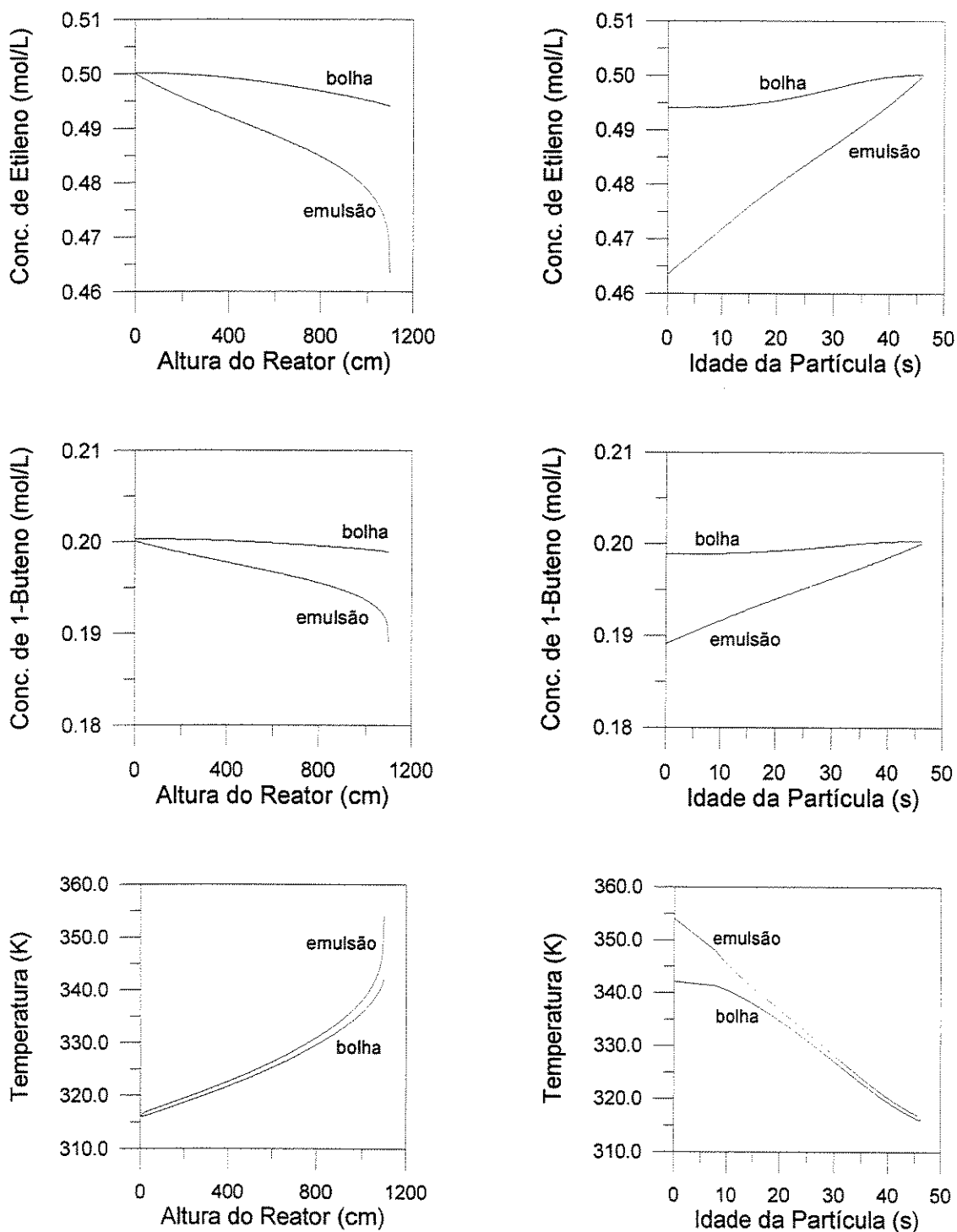
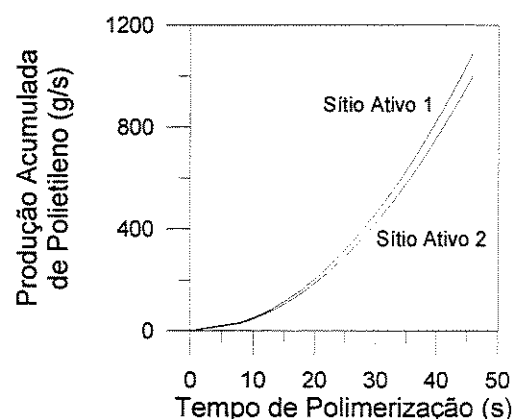
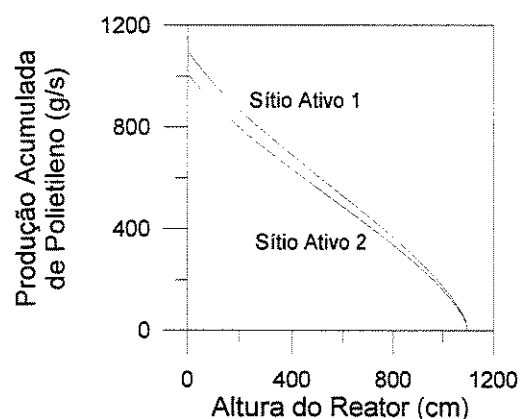
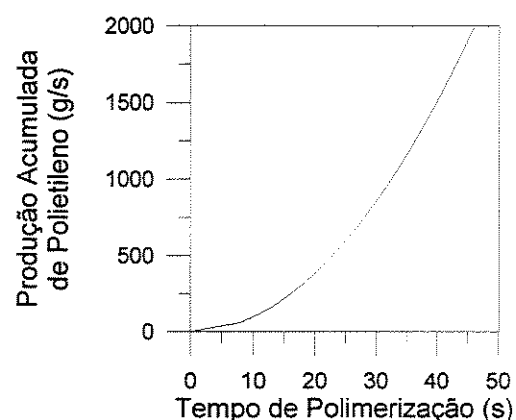
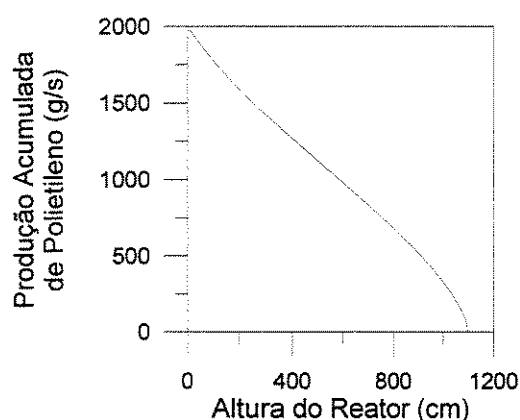


Figura 6.5. Concentração de etileno e 1-buteno e temperatura, das fase bolha e emulsão em função da posição na altura do reator e da idade média da partícula de polietileno.

É interessante notar que na porção superior do reator existe um pico de temperatura e uma queda acentuada da concentração, porém se for observado como ponto

de referência a partícula em processo de polimerização, existe um aumento da concentração (de etileno e 1-buteno) basicamente linear, assim como observado em relação a temperatura, porém neste caso há uma redução aproximadamente linear da temperatura com relação à idade da partícula (ou tempo de polimerização).

Assim como as concentrações de reagentes e temperatura do reator, a produção de polietileno, diâmetro médio da partícula de polímero e a velocidade média das partículas podem ser estimadas tanto em termos de posicionamento no reator e de tempo de polimerização. Estes resultados são mostrados na figura 6.6 e 6.7.



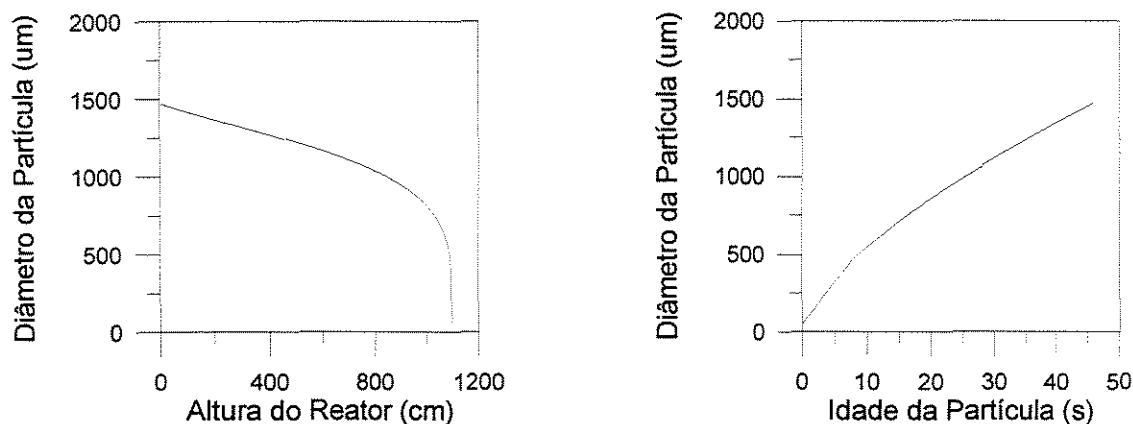


Figura 6.6. Produção acumulada de polietileno total e por sítio ativo e diâmetro da partícula polimérica em função do posicionamento na altura do reator e da idade da partícula ou tempo de polimerização.

Pode ser observado na figura 6.6 que a produção de polietileno no reator é bem distribuída ao longo de sua altura, havendo pequenos pontos na base e topo do reator onde a produção tende a ser um pouco mais intensa. Este perfil de produção do polímero permite afirmar que existe uma boa distribuição de massa ao longo do reator. Em termos de diâmetro da partícula, temos claramente um grande gradiente de segregação das partículas no interior do reator.

A porção superior do reator é carregada de partículas pequenas (de 50 μm até 500 μm), que se concentram nesta região devido a facilidade com que são arrastadas pelos gases que fluidizam o reator. A grande amplitude de diâmetros encontrados nesta região se deve a dois fatores principais. Primeiramente devido aos gases responsáveis pela fluidização que não deixam partículas menores e consequentemente mais leves descerem em direção à base do reator, o que ocorre devido as forças de empuxo e arraste dos gases ser maior do que a força gravitacional que age na partícula. Em segundo lugar devido a existência de uma zona de desacoplamento no topo do reator, logo acima da zona de leito fluidizado que devido ao seu design faz com que mesmo as partículas mais leves tenham a vertente da força gravitacional ser maior do que as forças de empuxo e de arraste; isto faz com que as partículas leves que poderiam ser arrastadas pelo gás voltem para a zona de leito fluidizado e se concentrem no topo desta região. Consequentemente existirá no topo do reator uma zona de acentuado crescimento de partículas poliméricas. A partir do

momento em que as forças gravitacionais tornam-se maiores, a partícula então começa a descer para regiões mais baixas do reator, onde encontrarão com forças de empuxo e arraste também maiores. Quando a força gravitacional estiver em equilíbrio com as forças de empuxo e de arraste sofrida pela partícula, então a partícula tenderá a se fixar em uma posição dentro do reator, até que aumente novamente de peso e um novo equilíbrio se dará em outro ponto do reator.

Embora a figura 6.6 aponte um perfil exato de diâmetro de partícula em função da altura do reator, temos que ter em mente que isto não significa que as partículas estejam se deslocando em fluxo pistonado em direção à base do reator. Sempre existirá uma flutuação das partículas e de sua velocidade provocada pela agitação do meio reacional resultante da passagem das bolhas e pelos movimentos internos de massa na fase emulsão. A média de velocidades das partículas numa dada posição axial do reator é apresentada na figura 6.6.

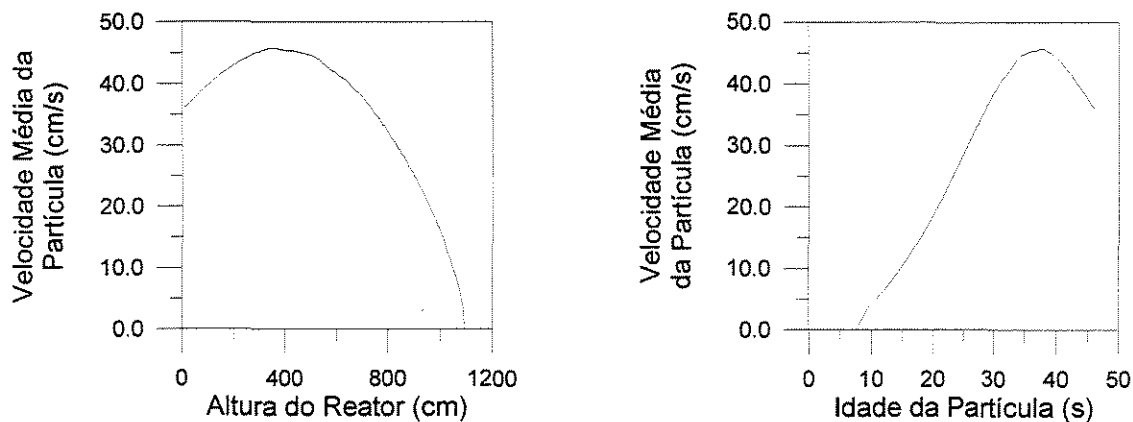


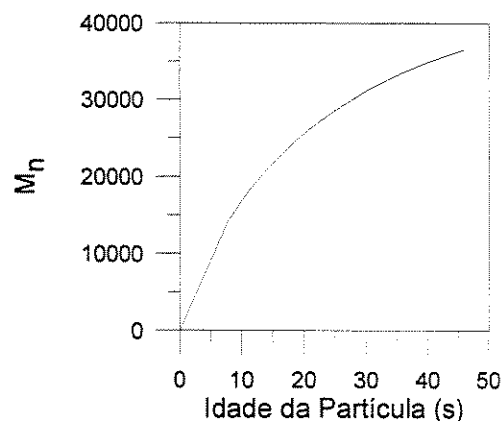
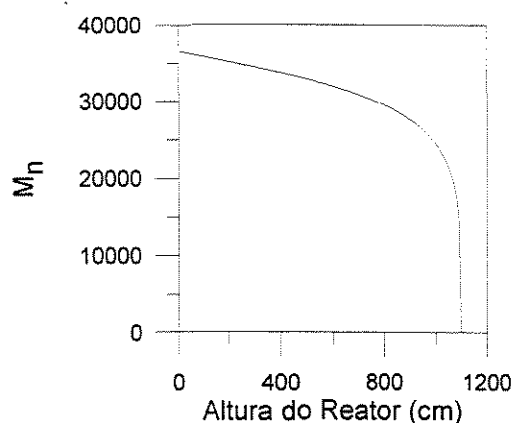
Figura 6.7. Velocidade média da partícula em função do posicionamento na altura do reator e da idade da partícula de polímero.

A figura 6.7 mostra que a velocidade média da partícula de polímero aumenta em direção à base do reator, passando por um ponto de máximo na velocidade da partícula, que é seguido por um período de diminuição de seu valor. A análise da variação na velocidade média das partículas deve ser feita com relação às forças que agem na partícula, em especial às forças gravitacionais, de empuxo e de arraste.

O aumento inicial da velocidade se deve ao fato da partícula estar em constante crescimento tanto em diâmetro quanto em peso, o que faz com que a força gravitacional seja maior do que as forças de empuxo e arraste atuando na partícula, influenciando no aumento da velocidade das partículas.

Por outro lado, as forças de empuxo e arraste exercida nas partículas pelos gases que ascendem pelo reator varia de acordo com o tamanho e peso das partículas e pela quantidade de gás presente numa determinada posição axial do reator. Quando as forças peso e empuxo se igualam numa determinada posição dentro do reator, a resultante de aceleração da partícula se torna nula e a velocidade da partícula permanece constante, havendo o aparecimento do ponto de máximo na curva da velocidade média das partículas. Como a quantidade de gás é maior na base do reator do que no topo, existe uma maior quantidade de gás fluindo nas forças de empuxo e arraste sofrida pela partícula nas regiões inferiores do reator, que conseqüentemente acabam por frear a descida da partícula a partir de certo ponto no reator, havendo conseqüentemente a diminuição na velocidade média das partículas de polímero.

Um estudo detalhado do crescimento e desenvolvimento das características do polietileno sendo formado no interior do reator pode ser feito através desta associação entre os dois modelos (reator e caracterização). As figuras 6.8 a 6.10 mostram o desenvolvimento das características do polietileno produzido através das condições operacionais especificadas na tabela 6.1.



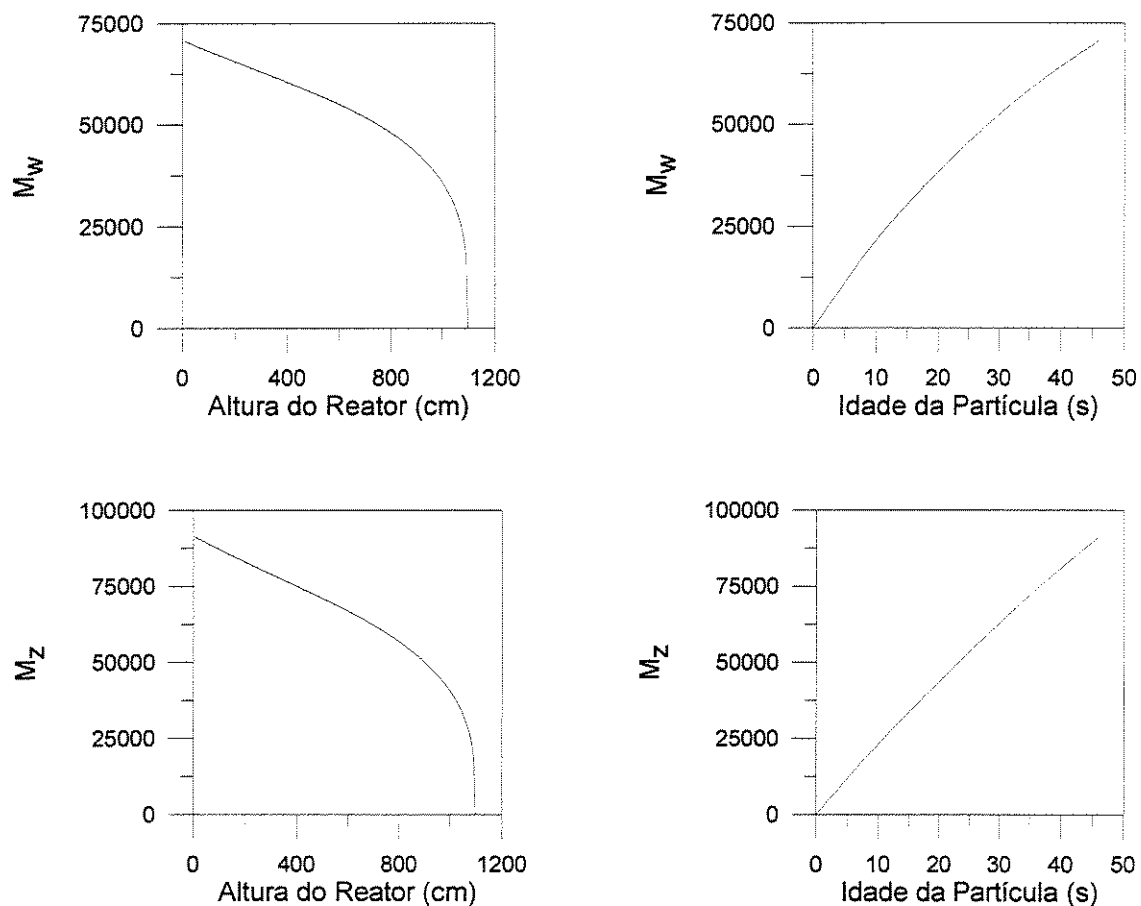


Figura 6.8. Pesos moleculares do polietileno em função do posicionamento na altura do reator e em função da idade da partícula polimérica.

Como pode ser observado pela figura 6.8 existe um crescimento mais acentuado do peso molecular do polímero na região superior do reator seguido por um crescimento mais suave no restante do reator. Em termos do desenvolvimento do peso molecular em função da idade da partícula observamos um crescimento contínuo destas propriedades ao longo de todo o período de polimerização de uma partícula polimérica.

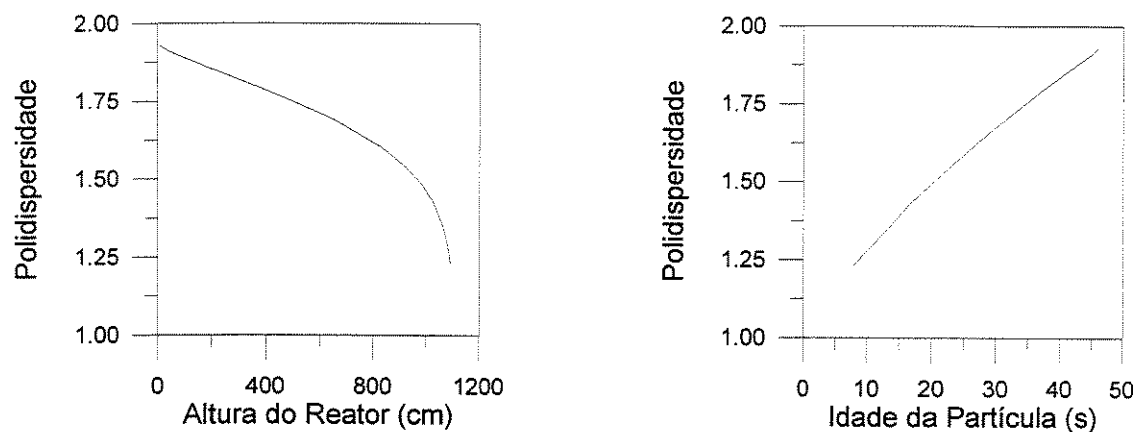
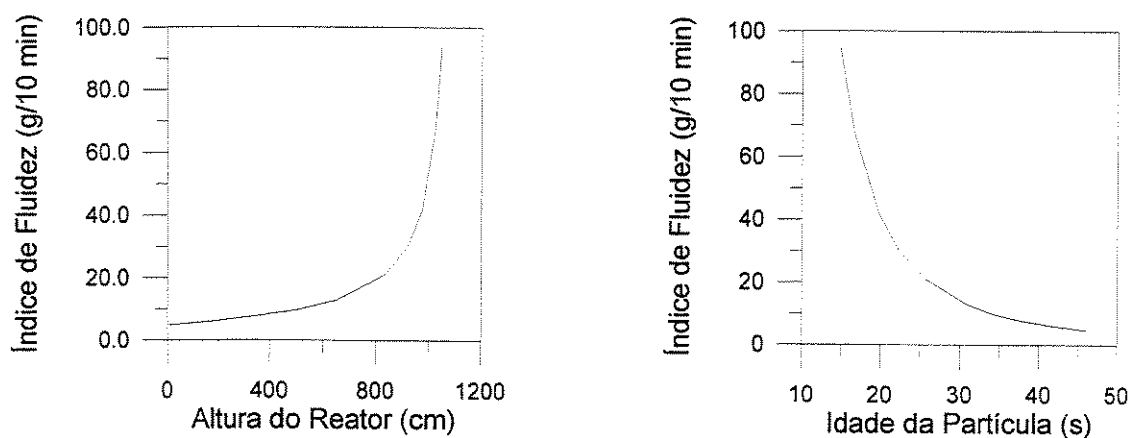


Figura 6.9. Polidispersidade em função da altura do reator e da idade da partícula polimérica.

A figura 6.9 nos mostra que a polidispersidade esperada para um reator de leito fluidizado gira em torno de 2.0 (no caso estudado o valor obtido foi igual a 1.93), o que é o valor mais comum para o polietileno sendo polimerizado via catalisadores do tipo Ziegler-Natta em reatores de leito fluidizado. Este valor indica pode ser considerado baixo para a produção de polímeros e indica que a dispersão dos pesos moleculares entre as cadeias é bastante pequena.



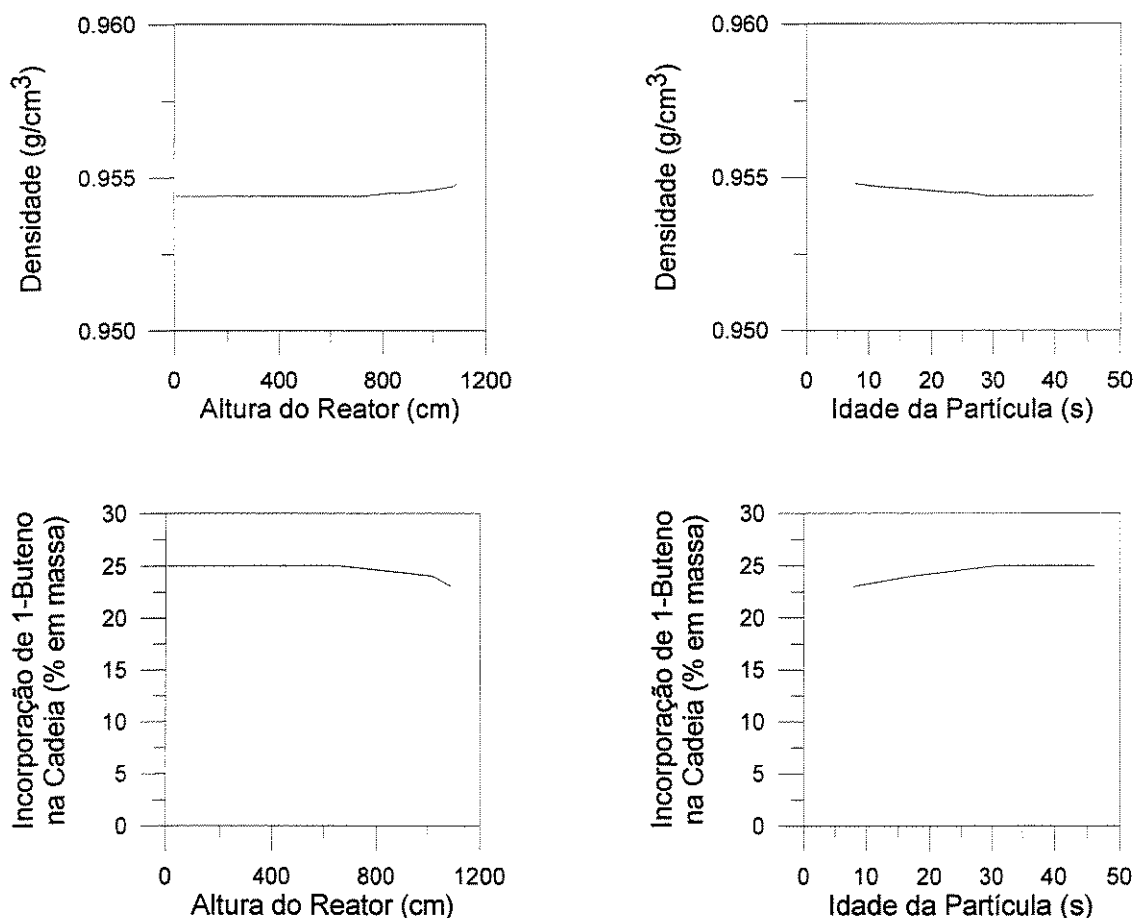


Figura 6.10. Índice de fluidez (Melt Index), densidade e incorporação de 1-buteno na cadeia polimérica (% em massa) em função do posicionamento na altura do reator e da idade da partícula polimérica.

Tanto a densidade do polietileno, quanto a porcentagem mássica de 1-buteno incorporado ao co-polímero de polietileno permanecem praticamente constantes ao longo de toda a polimerização no reator, havendo apenas uma pequena variação no início da polimerização.

O índice de fluidez por sua vez tem uma grande variação durante a polimerização por ser diretamente correlacionada ao peso molecular médio do polímero.

Como pode ser visto através das figuras 6.4 a 6.10, a associação dos modelos do reator e de caracterização físico-química do polímero resulta num conhecimento total do comportamento do reator e das propriedades do polímero nele produzido.

O uso do algoritmo desenvolvido neste trabalho permite que se obtenha as propriedades finais do polímero produzido pela tecnologia de polimerização em fase gasosa a partir das condições de operação do reator. A variação destas condições operacionais pode ser estudada com o uso deste software para se obter um polímero com as propriedades desejadas para uma aplicação específica qualquer, eliminando a necessidade de muitos testes industriais caros, que hoje são feitos numa forma de tentativa e erro nas plantas pilotos das diversas indústrias produtoras de polietileno e também de polipropileno.

Mais do que isto é possível fazer um estudo das várias configurações das condições operacionais que podem vir a produzir um polímero específico e a partir daí escolher a melhor alternativa de produção para este polímero.

O estudo da transição entre os diversos graus de polímero produzidos em um reator de leito fluidizado também pode se beneficiar deste algoritmo, pois o estudo da melhor forma de transição entre graus de polímero envolve a dinâmica interna do reator em conjunto com a caracterização do polímero. Atualmente estes estudos são feitos somente se baseando nas condições operacionais e num modelo mais simplificado do reator de leito fluidizado, mas com o modelo desenvolvido nesta associação de modelos, poderá se estudar o efeito da mudança das condições operacionais diretamente no polímero que está sendo produzido no reator. O software portanto poderá num futuro próximo ser utilizado para simular estas mudanças na dinâmica do reator e com isto prever a melhor forma de transição entre graus de polímeros de forma a não haver tanta produção de polímero fora de especificação como ocorre atualmente durante estas transições no reator.

6.6. Comparação entre o Método dos Momentos usado Isoladamente e em Associação com o Modelo do Reator na Previsão das Propriedades do Polietileno

Na maioria dos casos o método dos momentos prevê corretamente as características dos polímeros produzidos em um reator, especialmente nos reatores em batelada, semi-batelada, de mistura contínua e nos reatores tubulares em que o tempo de residência no reator é conhecido.

No reator de leito fluidizado, o tempo de residência médio de uma partícula no reator não é facilmente obtido quando não se faz a associação do modelo do reator com o modelo de caracterização como foi feito neste trabalho, ou quando não se tem dados industriais confiáveis sobre o tempo de residência. Portanto se o método dos momentos for usado isoladamente e o tempo de residência for desconhecido ou for estimado de forma grosseira, não se saberá exatamente em que momento a integração do método deve ser terminada. Esta incerteza sobre o tempo de residência da partícula no reator faz com que o erro na previsão possa ser relativamente grande (da ordem de 10 a 20%), uma vez que várias características, como os peso moleculares e o índice de fluidez, variam consideravelmente com relação ao tempo total de polimerização.

Independentemente desta problemática, nesta seção será feito um estudo comparativo do método dos momentos quando usado isoladamente (como ele foi estudado e desenvolvido no capítulo 5) e quando usado em associação com o modelo do reator e seguindo o design do reator de leito fluidizado (como desenvolvido neste capítulo).

6.6.1. Caso 1 - Tempos de Polimerização Iguais

Se o tempo de polimerização usado nas simulações do método dos momentos isolado e associado ao modelo do reator forem iguais, teremos que a previsão das características físico-químicas do polietileno serão praticamente iguais, como mostra a figura 6.11.

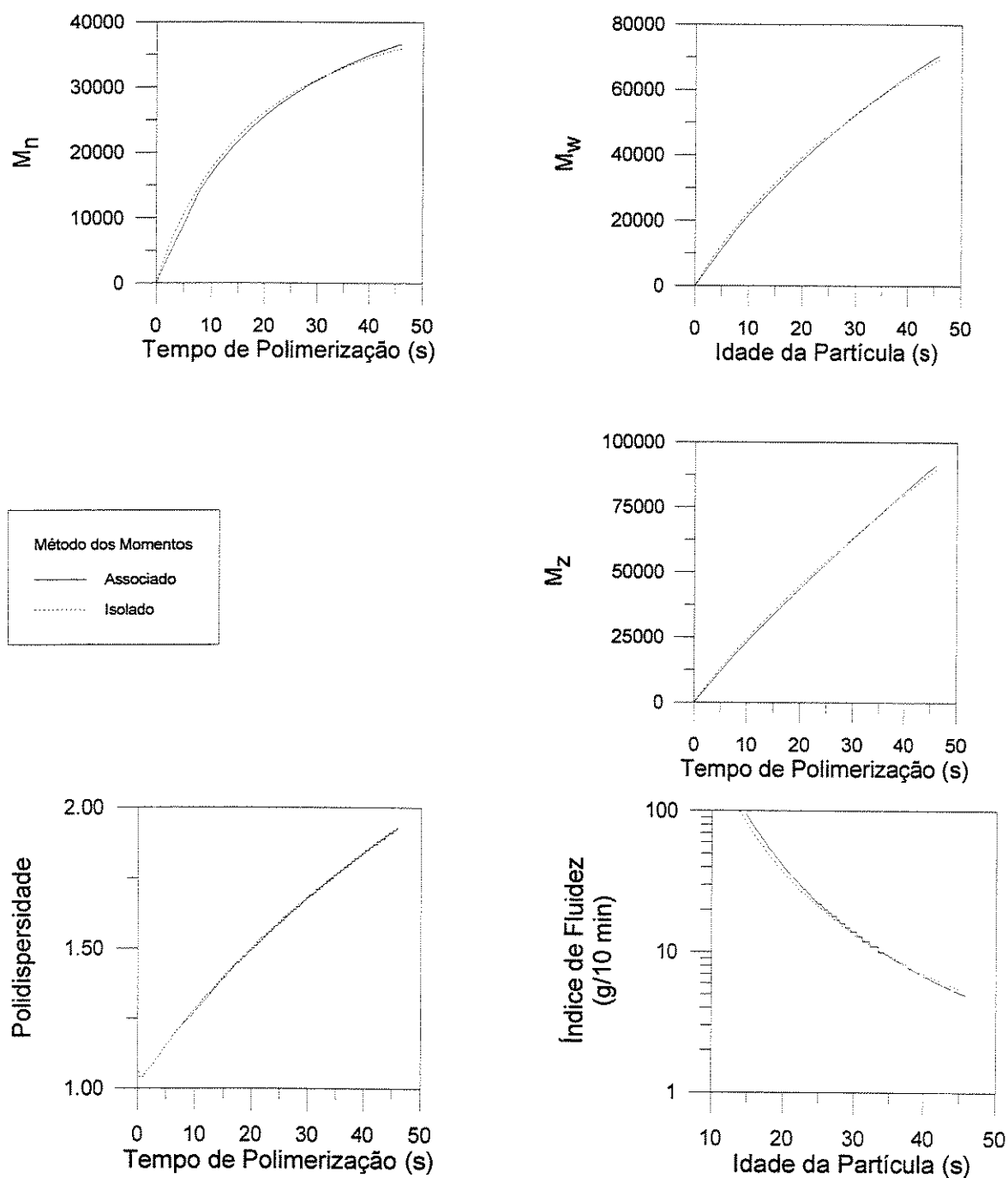


Figura 6.11. Pesos moleculares, polidispersidade e índice de fluidez em função do tempo de polimerização usando o método dos momentos isolado e associado ao modelo do reator.

Porém se os resultados forem comparados em termos das concentrações dos gases consumidos na polimerização e na própria produção de polietileno, observaremos que elas serão bastante diferentes, como mostram as tabelas 6.2 e 6.3.

Tabela 6.2. Comparação entre as concentrações de etileno e 1-buteno no topo e na base do reator para a polimerização do etileno, pelas previsões do método dos momentos usado isoladamente e associado ao modelo do reator.

Composto	Concentrações Iniciais e Finais (mol/cm ³)		Desvio na Faixa de Concentrações
	MM Isolado	MM Associado	
Etileno	0.460 - 0.500	0.464 - 0.500	9.1 %
1-Buteno	0.188 - 0.200	0.189 - 0.200	9.1 %

MM - Método dos Momentos

Tempo de polimerização igual a 46.2s

Tabela 6.3. Comparação entre as produções de polietileno, pelas as previsões do método dos momentos usado isoladamente e associado ao modelo do reator.

Produção de Polietileno (g/s)		Desvio na Faixa de Concentrações
MM Isolado	MM Associado	
2147	1987	8.1 %

MM - Método dos Momentos

Tempo de polimerização igual a 46.2s

Como pôde ser observado, o desvio na faixa de concentrações e consequentemente na quantidade de monômero e comonômero consumido é grande (para os padrões de consumo destes gases durante a reação). Desta forma, pode-se concluir quando se tem posse do tempo de residência de uma partícula no reator de leito fluidizado, o uso do método dos momentos isoladamente pode servir para prever as propriedades físico-químicas do polímero sendo formado, porém as previsões de consumo de reagentes e da produção de polímero não são confiáveis, apresentando um erro razoável.

6.6.2. Caso 2 - Concentrações de Saída Iguais

Numa segunda situação tem-se o problema que o tempo de residência pode ser uma variável desconhecida para uma partícula no reator. Neste caso, a concentração dos

gases na saída superior do reator poderia ser usada como ponto de parada para o método dos momentos. Ou seja, ao atingir uma certa concentração de etileno a integração do método dos momentos em função do tempo de polimerização seria abortada e os resultados da predição das propriedades do polímero seriam obtidos.

Usando esta técnica, tem-se que o tempo de residência predito pelo método dos momentos apresenta uma diferença com relação ao tempo de residência predito pela associação dos modelos do reator e o de caracterização do polímero. No primeiro caso (método dos momentos usado isoladamente) um tempo de polimerização de 41.7 segundos é encontrado, contra 46.2 segundos para o método dos momentos associado ao modelo do reator, o que equivale a uma diferença de 10.8%.

A tabela 6.4 mostra comparativamente as diferenças que seriam obtidas para as propriedades físico-químicas e produção do polietileno.

Tabela 6.4. Comparação das propriedades físico-químicas e produção do polietileno para o método dos momentos sendo usado isoladamente e em associação ao modelo do reator.

	MM Isolado	MM Associado	Desvio (%)
M_N	34997	36614	4.4
M_w	65317	70612	7.5
M_z	82910	91283	9.2
Densidade (g/cm ³)	0.9549	0.9544	-0.05
Polidispersidade	1.87	1.93	3.1
Produção (g/s)	1762	1987	11.3
Diâmetro da Partícula (µm)	1414	1471	3.9
Período de Polimerização (s)	41.7	46.2	10.8

Mais uma vez pode-se notar que o método dos momentos quando usado isoladamente pode apresentar um erro considerável na previsão dos parâmetros de qualidade do polímero.

6.6.3. Caso 3 - Presença da Transferência de Massa entre as Fases Bolha e Emulsão

Uma terceira análise que pode ser feita é com relação a introdução da fase bolha junto ao modelo de caracterização. Como já foi dito anteriormente neste capítulo, a presença da fase bolha na previsão das propriedades do polímero é importante para fazer uma previsão mais acurada destas propriedades, uma vez que se sabe que no interior do reator de leito fluidizado existe a transferência de massa entre as fases bolha e emulsão e esta transferência influi na concentração dos gases reagentes da fase emulsão. As figuras 6.12 a 6.14 mostram o efeito da introdução da fase bolha junto à modelagem da caracterização do polietileno.

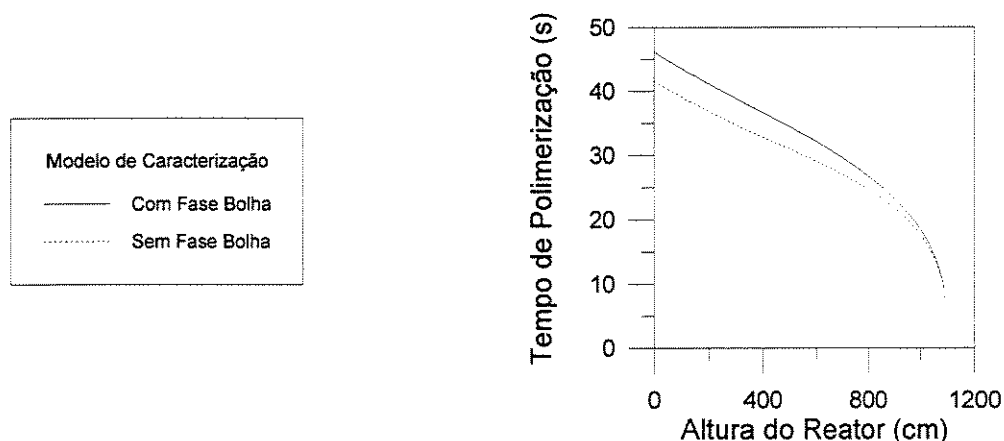


Figura 6.12. Influência da introdução da fase bolha (no modelo de caracterização do polietileno) no tempo de polimerização.

Como pode ser visto pela figura 6.12, a introdução da fase bolha no modelo de caracterização do polietileno faz com que ao longo do tempo, parte dos gases presentes na fase emulsão e que são consumidos pela reação sejam repostos pelos gases que vem transferidos da fase bolha. Esta transferência faz com que a concentração da fase emulsão não caia tão rapidamente (se comparado com a modelagem sem desconsiderando a fase bolha) e portanto a parada da simulação, que é controlada pela concentração do etileno, é prolongada por mais algum tempo. Como consequência o polímero terá mais tempo para

se desenvolver. As figuras 6.13 e 6.14 mostram este efeito no desenvolvimento das características do polietileno.

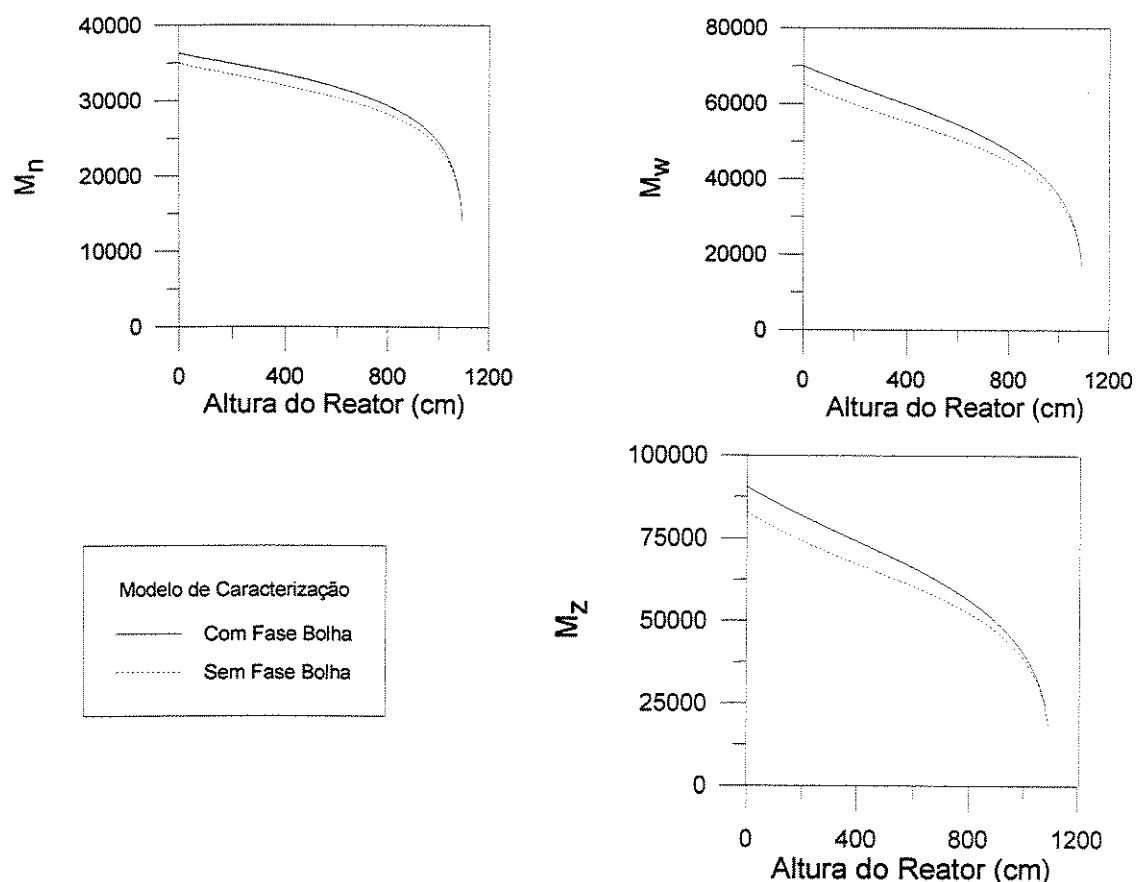


Figura 6.13. Influência da introdução da fase bolha (no modelo de caracterização do polietileno) no peso molecular do polietileno.

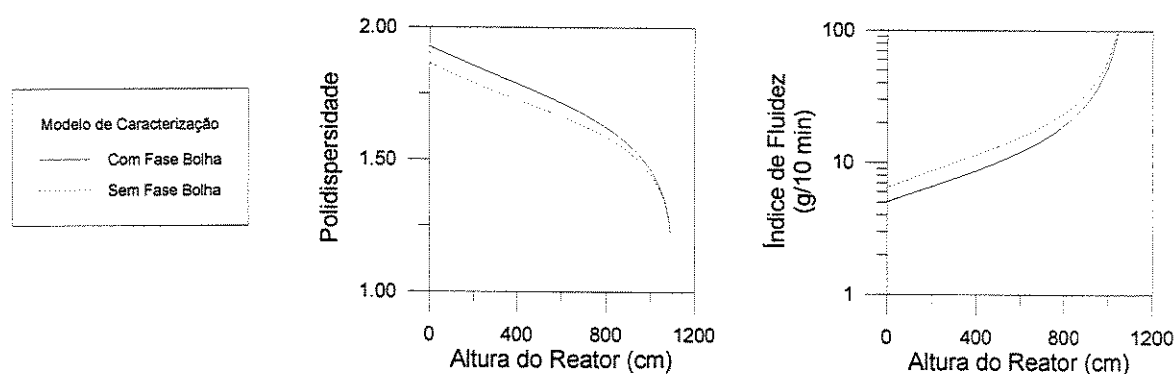


Figura 6.14. Influência da introdução da fase bolha (no modelo de caracterização do polietileno) na polidispersidade e no índice de fluidez.

A tabela 6.5. faz uma comparação entre os resultados obtidos com e sem a presença da fase bolha no modelo de caracterização do polietileno.

Tabela 6.5. Comparação das propriedades físico-químicas e produção do polietileno para o modelo de caracterização considerando e desprezando a presença da fase bolha.

	Sem a Fase Bolha	Com a Fase Bolha	Desvio (%)
M_N	34984	36614	4.5
M_W	65237	70612	7.6
M_Z	82769	91283	9.3
Densidade (g/cm^3)	0.9549	0.9544	-0.05
Polidispersidade	1.86	1.93	3.6
Produção (g/s)	1714	1987	13.7
Diâmetro da Partícula (μm)	1401	1471	4.8
Período de Polimerização (s)	41.7	46.2	9.7

Pode-se, portanto, concluir que a introdução da fase bolha junto ao modelo de caracterização é um fator importante para a simulação correta do reator de leito fluidizado para a produção de polímeros via fase gasosa.

6.7. Considerações Finais

Através das análises feitas durante todo este capítulo e dos dois capítulos que antecederam a este, pode-se perceber a complexidade da produção do polietileno através de reatores de leito fluidizado, devido a quantidade de variáveis que influenciam não só o comportamento do reator, mas também o desenvolvimento das características do polietileno, e devido ao próprio design do reator que pede uma resolução de um sistema matemático mais elaborado.

O modelo desenvolvido neste trabalho irá permitir que se tenha um conhecimento mais completo do reator de leito fluidizado para produção de polímeros em fase gasosa, permitindo o desenvolvimento de novos graus de polímeros e a determinação do ponto operacional do reator em um tempo menor e também na otimização da produção dos polímeros já existentes.

Embora todo o desenvolvimento tenha se dado para o caso da produção de polietileno, o modelo pode ser adaptado para outros polímeros que também são produzidos pela tecnologia de fase gasosa, como o polipropileno, o copolímero polipropileno-polietileno e novos produtos derivados do butadieno que começaram a ser estudados para uma produção em escala industrial via fase gasosa.

Capítulo 7**Modelo para o Reator CSTR****7.1. Introdução**

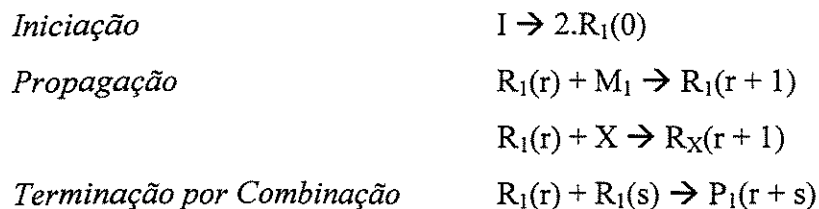
Neste capítulo será feita a modelagem de um reator CSTR usado na produção de polietileno. A modelagem do reator CSTR servirá para se fazer a comparação técnico-econômica entre os reatores de leito fluidizado e CSTR, a fim de se determinar vantagens e desvantagens entre estes dois reatores na produção industrial de polietileno.

O reator CSTR será modelado como um reator de mistura perfeita. Não idealidades que possam afetar o reator não serão incorporadas ao modelo, uma vez que não é o escopo deste trabalho apresentar uma modelagem extremamente rigorosa do reator CSTR.

7.2. Mecanismo de Reação

A reação de polimerização do etileno em reator de mistura perfeita se processa por meio de radicais livres e ocorre numa fase homogênea dentro do reator. Três etapas principais devem ser consideradas para a simulação do modelo cinético, que são a iniciação, propagação e terminação.

Utilizaremos neste trabalho com o modelo cinético desenvolvido por Donati et al. (1981), uma vez que este foi o modelo cinético que mais se aproxima da realidade industrial (Ver Apêndice 2). Este modelo considera somente as três etapas básicas da polimerização do etileno, que são a iniciação, a propagação e a terminação da cadeia polimérica por combinação.



As constantes cinéticas para este mecanismo de reação são apresentadas na Tabela 7.1.

Tabela 7.1. Constantes Cinéticas para o Modelo Cinético de Donati et al. (1981)

	K	E (cal/mol)
Iniciação	$9.5 \cdot 10^5$ (L/s) [ki]	30000.0
Propagação	$1.25 \cdot 10^8$ (L/s.mol) [kp]	7420.0
Terminação por Combinação	$5.0 \cdot 10^9$ (L/s.mol) (kt ₂)	1000.0

O solvente usado na reação de polimerização é o próprio etileno, não necessitando a adição de nenhum outro composto como solvente. Alguns modificadores (buteno, hexeno) podem ser adicionados ao meio reacional com o intuito de modificar a forma da cadeia molecular do polietileno e com isto dar novas características físico-químicas, mecânicas, óticas, etc. ao polímero formado.

Outros conjuntos de constantes cinéticas também foram testadas para a modelagem do reator CSTR, porém não apresentaram resultados confiáveis. A apresentação destas outras cinéticas e uma breve consideração a respeito dos resultados obtidos com elas é feita no Apêndice 2.

7.3. Modelo para o Reator de Mistura Perfeita

O modelo do reator CSTR de mistura perfeita desconsidera qualquer gradiente de temperatura e concentração no interior do reator (Figura 7.1). Esta consideração pode ser justificada quando se utiliza uma alta potência de agitação por unidade de volume (0.20

kW/m^3 – no caso específico para reatores para produção de polietileno (Marini & Georgakis, 1984)).

Uma vez que a conversão nos reatores industriais é menor do que 15%, pôde-se assumir que as propriedades físico-químicas do meio reacional não mudam entre a entrada e a saída do reator.

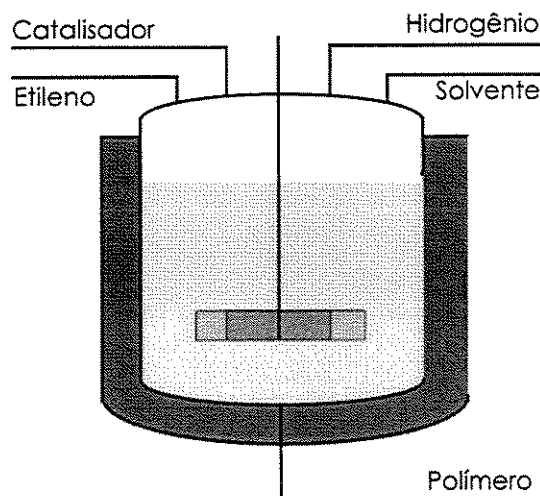


Figura 7.1. Esquema Simplificado de um Reator CSTR.

A baixa conversão por passe no reator também auxilia na manutenção da baixa viscosidade no reator, evitando o aparecimento de perfis radiais de concentração e temperatura e de zonas mortas, que ocorre quando a viscosidade do meio reacional é alta. Portanto a consideração de mistura perfeita pode simplificar o processo de resolução numérica do modelo, sem com isto se desviar muito dos resultados obtidos com a aplicação de modelos mais complexos.

Baseado no modelo cinético de Donati et al., (1981) os balanços de massa das espécies envolvidas na polimerização do etileno, para o estado estacionário foram obtidos.

Balanços de Massa

• Iniciador

$$r_I = \frac{I}{\tau} (I - I^0) = -2 \cdot k_d \cdot I \quad [\text{E7.1}]$$

$$I = \frac{I^0}{1 + 2 \cdot k_d \cdot \tau} \quad [\text{E7.2}]$$

onde:
 τ tempo de residência
 I concentração de iniciador
 I^0 concentração inicial de iniciador
 r_I taxa de reação do iniciador

• Iniciador na forma de Radical Livre

$$r_{R^*} = 2 \cdot k_d \cdot I - k_s \cdot M_I \cdot R^* = 0 \quad [\text{E7.3}]$$

$$R^* = \frac{2 \cdot k_d \cdot I}{k_s \cdot M_I} \quad [\text{E7.4}]$$

onde:
 M_I concentração de etileno
 R^* conc. de iniciador na forma de radical
 r_{R^*} taxa de reação de iniciador na forma de radical

• Etileno

$$r_M = \frac{I}{\tau} (M_I - M_I^0) = -k_p \cdot M_I \cdot \sum_r R(r) - \left(k_{tr1} \cdot M_I \cdot \sum_r R(r) \right) \quad [\text{E7.5}]$$

$$M_I = \frac{M_I^0 - 2 \cdot k_d \cdot \tau \cdot I}{1 + \tau \cdot (k_p + k_{tr1}) \cdot \sum_r R(r)} \quad [\text{E7.6}]$$

onde:
 M_I^0 conc. inicial de etileno
 $R(r)$ conc. de polímero com cadeia de comprimento r

• Modificador

$$r_X = \frac{I}{\tau} (X - X^0) = -k_{tr2} \cdot X \cdot \sum_r R(r) \quad [\text{E7.7}]$$

$$X = \frac{X^0}{1 + \tau \cdot k_{tr2} \cdot \sum_r R(r)} \quad [\text{E7.8}]$$

onde:
 X concentração de modificador
 X^0 conc. inicial de modificador

- Polímero (Produção)

$$Pol = MW_i \cdot (M_i^0 - M_i) \quad [E7.9]$$

onde:

MW_i peso molecular do composto i

Momentos do Polímero Vivo

$$Y_0 = \left(\frac{2 \cdot k_d \cdot I}{k_{t1} + k_{t2}} \right)^{0.5} \quad [E7.10]$$

$$Y_1 = 2 \cdot k_d \cdot I - (k_{t1} + k_{t2}) \cdot Y_0 \cdot Y_1 - (k_{tr1} \cdot M_i + k_{tr2} \cdot X) \cdot (Y_1 - Y_0) - k_{tr3} \cdot (Q_1 \cdot Y_1 - Q_2 \cdot Y_0) + k_p \cdot M_i \cdot Y_0 \quad [E7.11]$$

$$Y_2 = 2 \cdot k_d \cdot I - (k_{t1} + k_{t2}) \cdot Y_0 \cdot Y_2 - (k_{tr1} \cdot M_i + k_{tr2} \cdot X) \cdot (Y_2 - Y_0) - k_{tr3} \cdot (Q_1 \cdot Y_2 - Q_3 \cdot Y_0) + 2 \cdot k_p \cdot M_i \cdot Y_1 \quad [E7.12]$$

$$Y_3 = 2 \cdot k_d \cdot I - (k_{t1} + k_{t2}) \cdot Y_0 \cdot Y_3 - (k_{tr1} \cdot M_i + k_{tr2} \cdot X) \cdot (Y_3 - Y_0) - k_{tr3} \cdot (Q_1 \cdot Y_3 - Q_4 \cdot Y_0) + 3 \cdot k_p \cdot M_i \cdot Y_2 \quad [E7.13]$$

Momentos do Polímero Morto

$$Q_0 = 0,5 \cdot (k_{t1} + k_{t2}) \cdot Y_0 \cdot Y_0 - (k_{tr1} \cdot M_i + k_{tr2} \cdot X) \cdot Y_0 \quad [E7.14]$$

$$Q_1 = k_{t1} \cdot Y_0 \cdot Y_1 + (k_{tr1} \cdot M_i + k_{tr2} \cdot X) \cdot Y_1 + k_{tr3} \cdot (Q_1 \cdot Y_1 - Q_2 \cdot Y_0) + k_{t2} \cdot (Y_0 \cdot Y_1) \quad [E7.15]$$

$$Q_2 = k_{t1} \cdot Y_0 \cdot Y_2 + (k_{tr1} \cdot M_i + k_{tr2} \cdot X) \cdot Y_2 + k_{tr3} \cdot (Q_1 \cdot Y_2 - Q_3 \cdot Y_0) + k_{t2} \cdot (Y_0 \cdot Y_2 - Y_1 \cdot Y_1) \quad [E7.16]$$

$$Q_3 = k_{t1} \cdot Y_0 \cdot Y_3 + (k_{tr1} \cdot M_i + k_{tr2} \cdot X) \cdot Y_3 + k_{tr3} \cdot (Q_1 \cdot Y_3 - Q_4 \cdot Y_0) + k_{t2} \cdot (Y_0 \cdot Y_3 - 3 \cdot Y_1 \cdot Y_2) \quad [E7.17]$$

Como pode ser visto, o termo de terminação via transferência de um radical para o polímero é função de momentos maiores do que o calculado pelas equações (ou seja, Q_1 é

função de Q_2 , e assim por diante). Desta forma, diz-se que este sistema não é fechado. Para solucionar o sistema matemático, uma técnica de fechamento deve ser usada para predizer adequadamente os momentos mais elevados. Neste trabalho foi usado a técnica de fechamento de Hulburt e Katz (1964). A equação de fechamento é dada pela equação E7.18. Informações mais detalhadas sobre o problema de fechamento dos momentos se encontram no Apêndice 3.

$$Q_{i+3} = \frac{Q_{i+2}}{Q_i \cdot Q_{i+1}} (2 \cdot Q_{i+2} \cdot Q_i - Q_{i+1}^2) \quad [\text{E7.18}]$$

Balanço de Energia

Para manter o reator a uma temperatura operacional constante e homogênea (reator isotérmico) todo o calor produzido pela reação de polimerização deve ser removida do sistema através da jaqueta de resfriamento do reator. Desta forma, o balanço de energia do reator é dado pela equação E7.19, que representa a quantidade de energia que deve ser removida do reator para que a temperatura permaneça constante durante o período de reação.

$$J = -\Delta H \cdot k_p \cdot M_1 \cdot Y_0 \quad [\text{E7.19}] \quad \text{onde:}$$

J quantidade de calor removido pela jaqueta
 ΔH calor de reação

Pesos Moleculares, Densidade e Outras Características do Polietileno

- Peso molecular médio numérico

$$M_n = \frac{Q_1 + Y_1}{Q_0 + Y_0} \quad [\text{E7.20}]$$

- Peso molecular médio ponderal

$$M_w = \frac{Q_2 + Y_2}{Q_1 + Y_1} \quad [\text{E7.21}]$$

- Peso molecular médio z

$$M_z = \frac{Q_3 + Y_3}{Q_2 + Y_2} \quad [\text{E7.22}]$$

- Polidispersidade

$$Z = \frac{M_w}{M_n} \quad [\text{E7.23}]$$

- Densidade do Polietileno

$$\rho_{pol} = \frac{1}{0.961 + 7.10^{-4} \cdot T - 5.3.10^{-5} \cdot P} \quad [\text{E7.24}]$$

- Densidade do Monômero (Eteno)

$$\rho_{et} = 0.710 - 4.475.10^{-4} \cdot T \quad [\text{E7.25}]$$

- Densidade do Meio Reacional

$$\rho_{reator} = \rho_{pol} \cdot \left[1 + \left(\frac{1}{\rho_{pol}} + \frac{1}{\rho_{et}} \right) \cdot M_1 + MW_{et} \right] \quad [\text{E7.26}]$$

- Viscosidade do Monômero

$$\mu_{et} = 1.98.10^{-4} + \frac{115.0}{T^2} \quad [\text{E7.27}]$$

- Viscosidade Relativa

$$\log(\mu_{rel}) = \frac{0.0313 \cdot Q_1^{1.5}}{Q_0^{0.5}} \quad [\text{E7.28}]$$

- Viscosidade da Solução

$$\mu_{reator} = \mu_{rel} \cdot \mu_{et} \quad [E7.29]$$

- Fração Mássica de Monômero no Meio Reacional

$$W_{et} = \frac{MW_{et} \cdot M_{et}}{\rho_{reator}} \quad [E7.30]$$

- Fração Mássica de Polietileno no Meio Reacional

$$W_{pol} = 1 - W_{et} \quad [E7.31]$$

7.4. Resolução do Modelo

A resolução do modelo matemático, derivado dos balanços de massa, energia e da aplicação do método dos momentos foi obtida pela utilização do método iterativo de resolução de equações algébricas Powell híbrido com resolução do jacobiano via diferenças finitas, presente na biblioteca matemática do MS-Fortran 4.0. Para a aplicação deste método e a resolução do modelo, um programa em linguagem Fortran foi desenvolvido.

7.5. Resultados

O modelo desenvolvido para o reator contínuo apresenta resultados coerentes com relação aos dados obtidos em literatura. A conversão de etileno por passe no interior do reator varia na ordem de 4 a 20% do total alimentado, valores que não modificam muito as condições no meio reacional (densidade e viscosidade do meio), fazendo com que se possa operar o reator sem risco de aumento na viscosidade e na ocorrência do efeito gel. A figura 7.2 mostra a conversão de etileno para diferentes temperaturas de operação e tempos de residência.

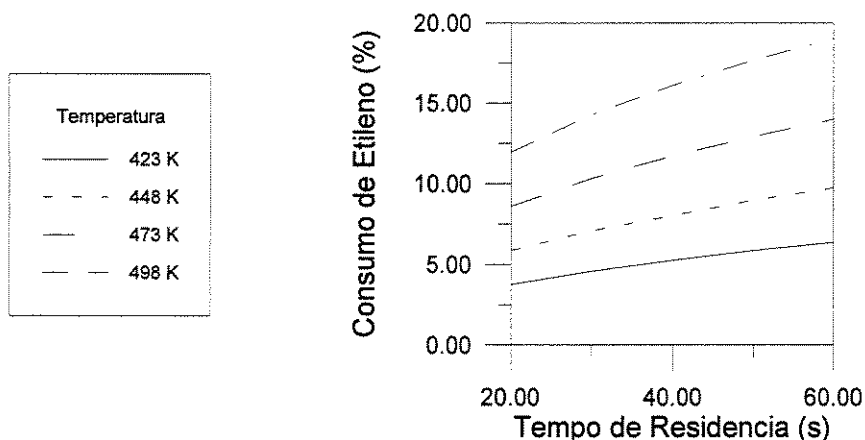


Figura 7.2. Consumo de etileno em função do tempo de residência no reator, para diferentes temperaturas de operação.

Como pode ser observado, temperaturas de operação mais elevadas aumentam a taxa de polimerização, aumentando consequentemente o consumo de eteno ao longo da reação, implicando também numa produção mais elevada de polietileno (Figura 7.3).

Por operar à temperatura constante (reator isotérmico), o calor produzido pela reação deve ser removido do sistema. A quantidade a ser removida do sistema em função da temperatura de operação e tempo de polimerização é mostrado na figura 7.3. Este valor deve ser usado em cálculos para definir a quantidade de refrigerante que deve ser usado para manter as condições térmicas do reator constante.

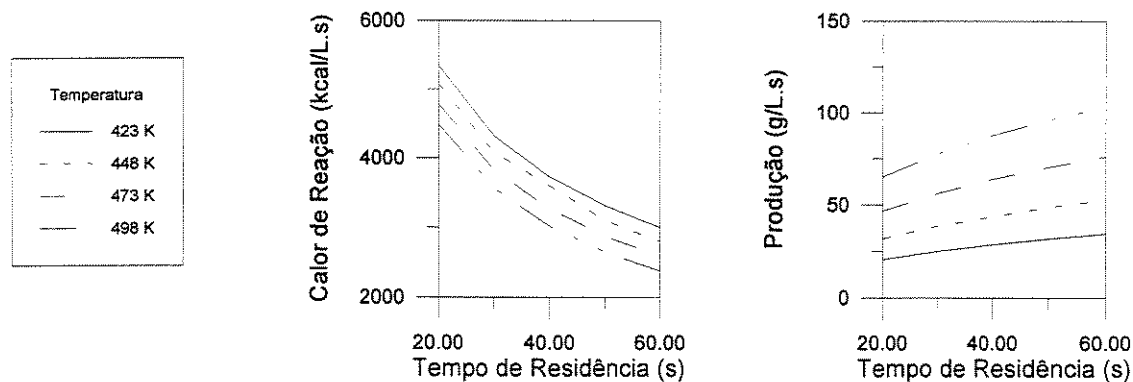


Figura 7.3. Calor produzido pela reação e Produção de polietileno em função do tempo de residência, para diferentes temperaturas de operação.

A predição qualitativa do polímero produzido no reator CSTR foi feita acoplando os balanços mássicos das cadeias poliméricas vivas e mortas (via método dos momentos) junto ao modelo do reator, retornando a predição das características físico-químicas do polietileno formado. A predição dos pesos moleculares médios do polietileno formado é mostrada na figura 7.4.

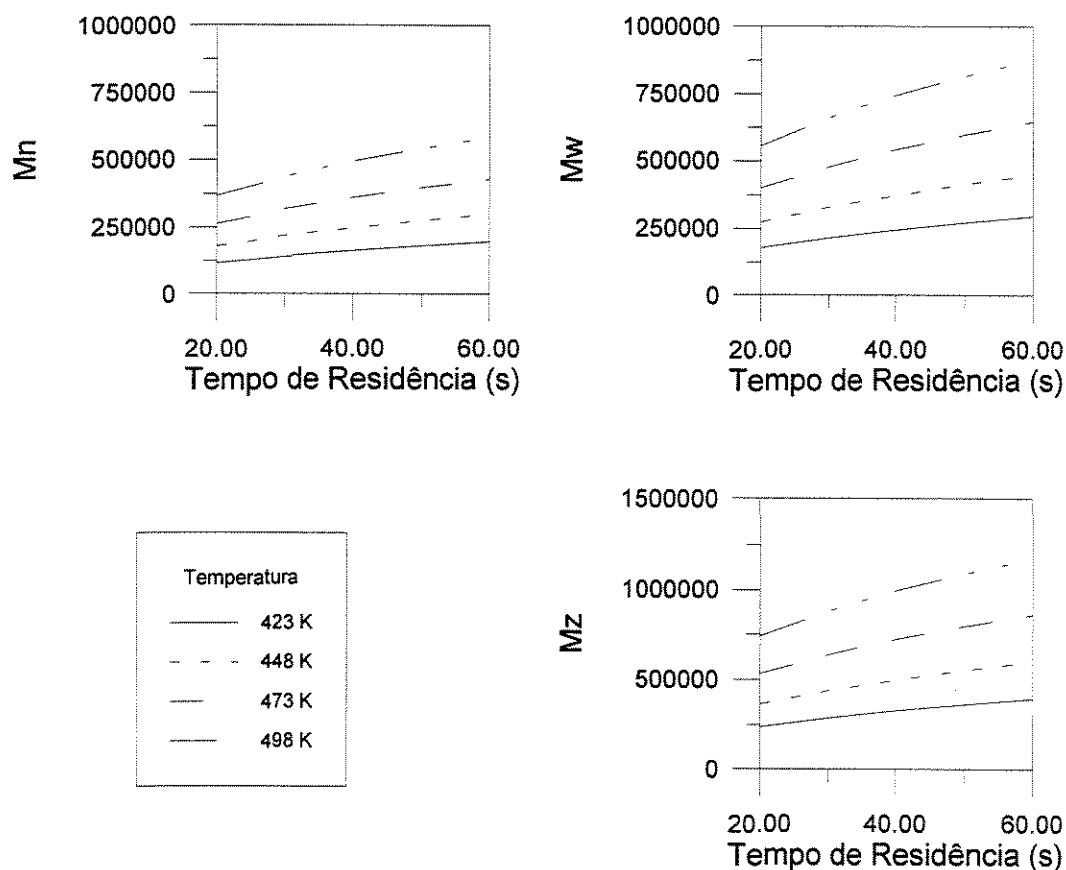


Figura 7.4. Pesos moleculares médios do polietileno formado em função do tempo de residência no reator, para diferentes temperaturas de operação.

O reator CSTR tende a produzir polietilenos de cadeias de grande comprimento, ou seja de alto peso molecular. Esta característica se deve principalmente à polimerização via radicais livres com terminação por combinação de cadeias poliméricas, o que aumenta significativamente o comprimento da cadeia produzida e consequentemente o peso molecular do polímero. Porém, industrialmente, a tendência é para que haja um controle do peso molecular a níveis em que não haja risco de formação de efeito gel no reator.

A polidispersidade estimada para o polietileno formado em reatores CSTR é próxima de 1.51 (Figura 7.5). Este valor está abaixo do esperado para reatores agitados, e se deve à consideração de que o tanque é perfeitamente agitado. Esta consideração encobre os efeitos da dispersão natural do tempo de residência da mistura no interior do reator, que se considerados, tenderiam a aumentar a polidispersidade do polietileno formado no reator CSTR.

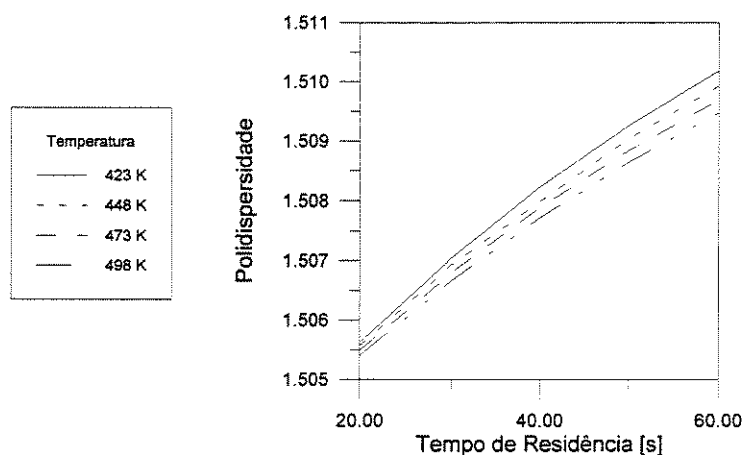


Figura 7.5. Polidispersidade do Polietileno em função do tempo de residência, para diferentes temperaturas.

A densidade do polietileno formado no reator CSTR é uma função inversamente proporcional à temperatura de operação do reator (equação E7.24) e pode ser observada através da Figura 7.6.

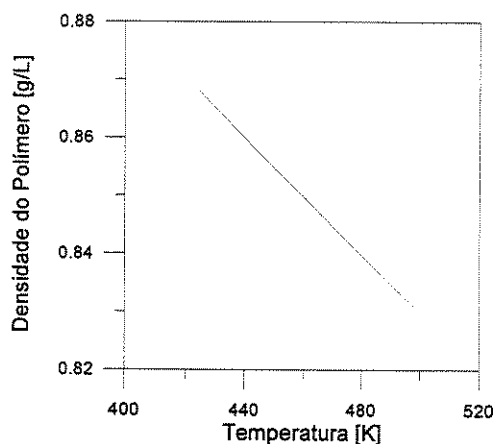


Figura 7.6. Densidade do Polietileno em função da temperatura de operação do reator.

7.6. Análise Paramétrica

A concentração de iniciador influi diretamente na quantidade de cadeias poliméricas vivas que são formadas no reator. Um aumento na concentração de iniciador aumenta a formação de cadeias poliméricas, resultando conseqüentemente numa maior conversão de etileno no reator e numa maior produção de polietileno (Figura 7.7 e 7.8).

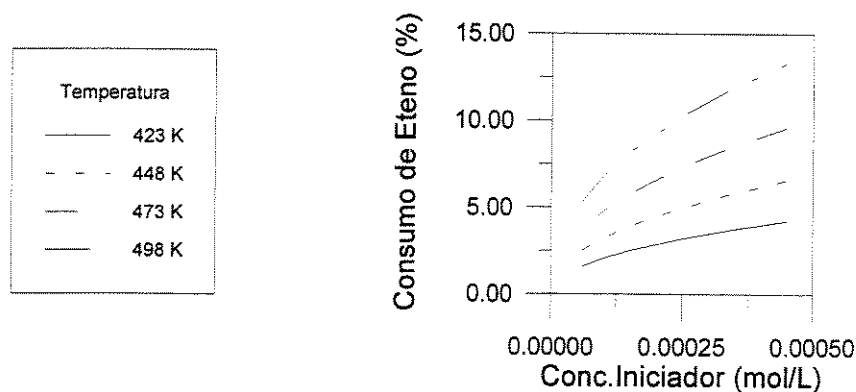


Figura 7.7. Consumo de etileno em função da concentração de iniciador no meio reacional, para diferentes temperaturas operacionais.

O calor produzido pela reação também aumenta com o aumento da concentração de iniciador no meio, uma vez que uma maior quantidade de cadeias poliméricas estão

reagindo no interior do reator. A produção de polietileno se beneficia do aumento da concentração de iniciador alimentado, observando um aumento de produtividade (Figura 7.8).

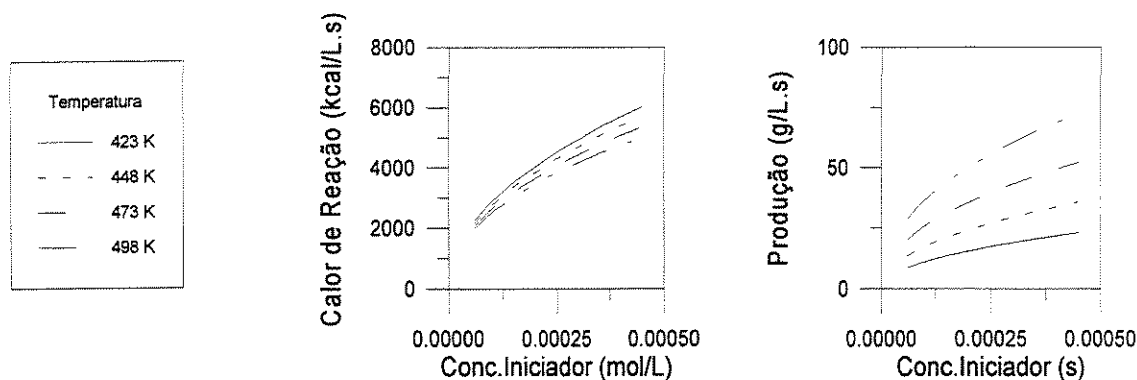


Figura 7.8. Calor produzido pela reação de polimerização do etileno e produção de polietileno no reator CSTR em função da concentração de iniciador, para 4 diferentes temperaturas operacionais.

O peso molecular médio do polietileno formado é, por sua vez, inversamente proporcional à concentração de iniciador no meio (Figura 7.9). Quanto maior a quantidade de iniciador no meio, maior é a quantidade de cadeias poliméricas que são formadas no reator, e consequentemente o etileno disponível é repartido para um maior número de cadeias poliméricas, resultando em cadeias de comprimentos menores e portanto pesos moleculares menores.

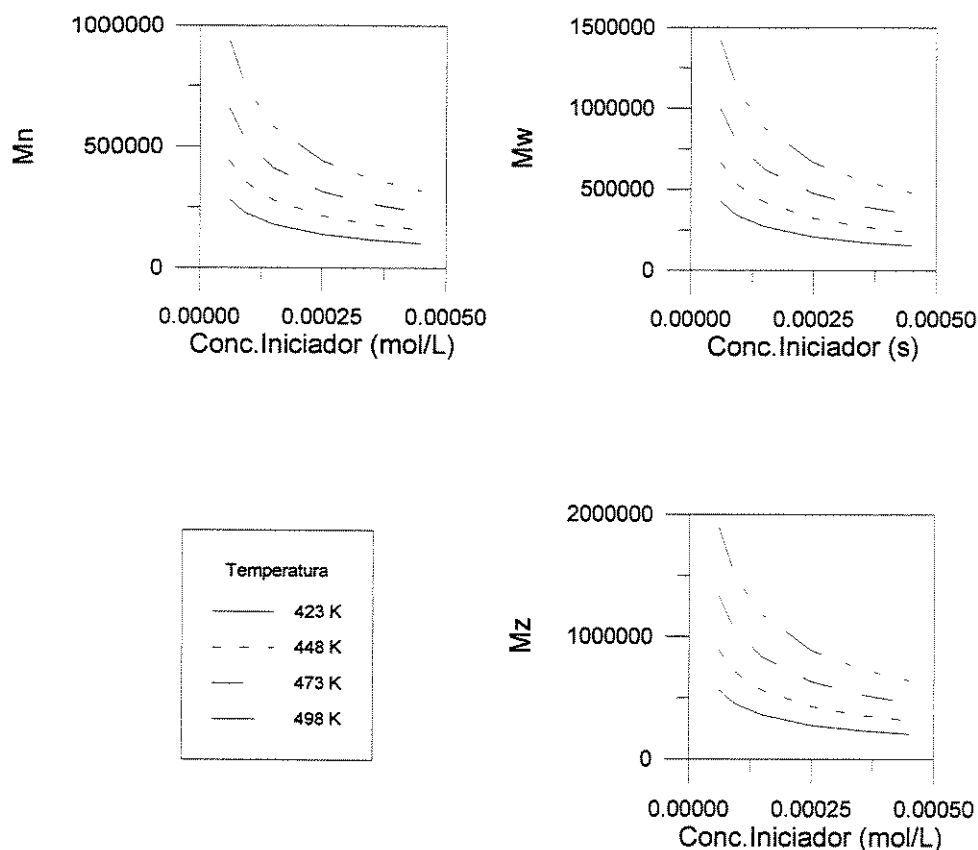


Figura 7.9. Pesos moleculares médios do polietileno formado em função da concentração de iniciador no meio reacional, para 4 diferentes temperaturas de operação.

Por ser função da temperatura no meio reacional, no caso considerado isotérmico, a densidade do polímero formado não sofre qualquer modificação em função do aumento na concentração de iniciador alimentada no reator.

Capítulo 8**Comparação Técnico-Econômica****8.1. Introdução**

Neste capítulo se fará uma breve comparação técnico-econômica entre os processos de polimerização do etileno em reatores de leito fluidizado e em reatores CSTR. A comparação que será feita não se resume, somente, aos dois tipos de reatores, mas nos processos industriais de produção de polietileno como um todo. A comparação será feita em vista aos dois processos mais comumente usados nas indústrias de polimerização de etileno, ou seja, ao processo em fase gasosa usando catalizador do tipo Ziegler-Natta (polimerização por coordenação) e ao processo à alta pressão usando mecanismo de reação via radicais livres.

Inicialmente uma comparação técnica relatando os prós e contras dos dois processos será feita.

Uma comparação econômica seguirá a comparação técnica, comparando os dois processos para a produção de um grau específico de polietileno e uma produção idêntica de polímero nos dois processos.

8.2. Comparação Técnica

As condições operacionais típicas de reatores de polimerização e capacidade produtiva dos processos em reatores de leito fluidizado e CSTR estão relatadas na tabela 8.1.

Tabela 8.1. Processos de Polimerização e Condições Operacionais de Reatores

Reator	Leito Fluidizado	CSTR
Pressão [atm]	25-35	1200-3000
Temperatura [°C]	80-140	130-300
Mecanismo de Reação	Coordenação	Radical Livre e Coordenação
Densidade do Polímero [g/cm ³]	0.910-0.970	0.910-0.955
Índice de Fluidiez [g/10min]	< 0.01-200	0.10-100

Comparado com o reator CSTR, o reator de leito fluidizado oferece muitas vantagens. Os processos de produção que se utilizam de reatores autoclave (CSTR), tem uma faixa limitada de densidades, produzindo polietileno de média e baixa densidades (PEMD, PEBD). A faixa de peso molecular produzida em reatores CSTR também é limitada, uma vez que quando o peso molecular aumenta, a viscosidade do meio reacional também aumenta. Este aumento na viscosidade do meio limita a operabilidade e produtividade do reator, e portanto, reatores autoclave não são usados para produzir polietilenos de alto peso molecular.

Por não conter fases líquidas no meio reacional, os processos em fase gasosa não são restringidos por fatores de solubilidade e viscosidade no interior do reator. Portanto, o reator de leito fluidizado pode produzir na faixa completa de polietilenos, com densidades de 0.91 a 0.97 g/cm³ e índices de fluidiez de <0.01 a 200 g/10 min. A figura 8.1 mostra uma comparação gráfica das faixas de produção para os reatores de leito fluidizado e autoclave.

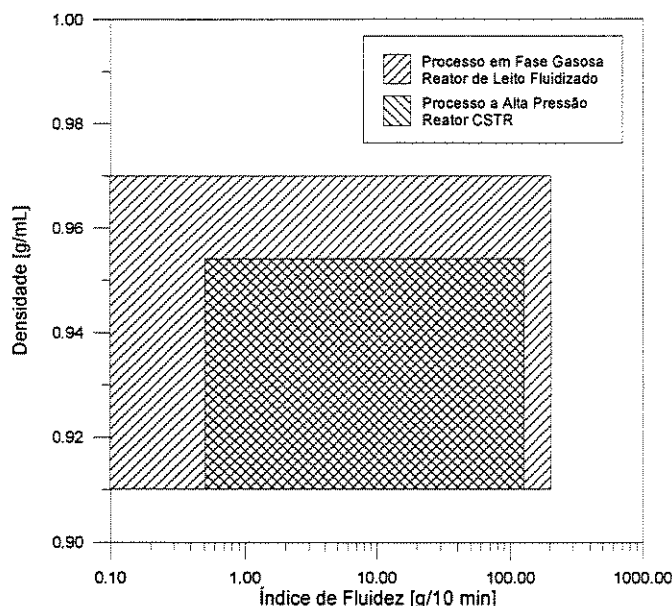


Figura 8.1. Capacidade produtiva dos processos de polimerização em reatores de leito fluidizado e CSTR.

Outra grande vantagem da polimerização em fase gasosa está na possibilidade de produção de polietilenos com alto grau de incorporação de comonômeros, como copolímeros com 1-butenio, 1-hexeno, 1-octeno e propeno. Em polimerização à altas pressões, a quantidade de incorporação de copolímeros é limitada devido a problemas com os efeitos de viscosidade advindos do comonômero e copolímero dissolvidos (Brockmeier, 1991; Rhee et al., 1991; Burdett, 1992).

Entretanto o processo de polimerização em fase gasosa tem certas desvantagens com relação à polimerização em reatores CSTR. O reator de leito fluidizado só pode ser operado até a temperatura de derretimento do polímero, limitando portanto a atividade e produtividade do catalisador.

A transferência de calor na fase gasosa é pouco eficiente, não conseguindo remover calor suficiente das partículas poliméricas, podendo ocasionar a aglomeração e derretimento das partículas devido a formação de pontos quentes no interior do reator. Este fator, porém, pode ser reduzido pela introdução de gases inertes, como o nitrogênio, no reator, diluindo a concentração de reagentes no reator e, assim, limitando a reação e consequentemente a formação de pontos quentes.

Nos reatores de leito fluidizado existe uma preocupação quanto ao acúmulo de partículas finas nas paredes do reator, pás do compressor e na superfície do trocador de calor; devido ao arraste destas partículas pelo gás reagente. Esta desvantagem, entretanto, pode ser revertida pela simples colocação de um sistema eficiente de ciclones na saída do reator. O reator CSTR, por sua vez, incorre na possibilidade de formação de gel, necessitando a parada do reator para sua limpeza e retirada do polímero formado.

Na tabela 8.2., é mostrada uma comparação entre o processo de produção de polietileno de baixa densidade (PEBD) pelos processos de fase gasosa e alta pressão.

Tabela 8.2. Comparação entre os Processo de Fase Gasosa a Baixa Pressão e Processo de Radical-Livre a Alta Pressão (Xie et al., 1994)

Processo a Alta Pressão	Processo em Fase Gasosa
Reator CSTR ou Tubular	Reator de Leito Fluidizado
Altas Pressões de Operação ~2000 atm	Baixas Pressões de Operação ~20 atm
Altas Temperaturas de Operação ~300°C	Baixas Temperaturas de Operação ~100°C
Alto Consumo de Energia	Baixo Consumo de Energia
Produção de PEBD e PEMD	Produção de PEBDL, PEBD, PEMD, PEAD
Não requer comonômeros	Requer de 10 a 15% de comonômeros
Polímero formado com ramificações grandes	Polímero formado é basicamente linear com ramificações curtas

8.3. Comparação Econômica

A comparação econômica dos processos de polimerização via reator de leito fluidizado e CSTR será feita comparado-se os dois processos para a produção de um grau de polietileno comum aos dois processos.

Será comparado o consumo de utilidades quentes e frias, consumo de energia para compressão de gases, reciclo de material e volume de reator.

A comparação será baseada na produção de um grau de polietileno de média densidade e de peso molecular médio. As características do polímero utilizado para esta comparação econômica é mostrado na tabela 8.3.

Tabela 8.3. Características do Polietileno Utilizado na Comparação Econômica

M_n [g/mol]	75300
M_w [g/mol]	123200
M_z [g/mol]	146100
Polidispersidade	1.60
Índice de Fluidez [g/10 min]	0.71
Densidade [g/cm ³]	0.955
Incorporação de 1-Buteno [%]	15.0
Produção	4765 kg/h
Diâmetro de Partícula [mm]	1.280

As condições operacionais nos reatores de leito fluidizado e CSTR para a produção do polietileno descrito na tabela 8.3, estão resumidas nas tabelas 8.4 e 8.5.

Tabela 8.4. Condições Operacionais do Reator CSTR

Pressão [atm]	2000
Temperatura [K]	423.0
Concentração de Monômeros [mol/L]	19.41
Concentração de Iniciador [mol/L]	0.00050
Tempo de Residência [s]	14.0

Tabela 8.5. Condições Operacionais do Reator de Leito Fluidizado

Concentração de Etileno [mol/L]	0.798
Concentração de 1-Buteno [mol/L]	0.160
Temperatura de Alimentação [K]	316.0
Velocidade Superficial [cm/s]	34.8 (6x U_{mf})
Tempo de Residência [s]	46.6

Para realizar a comparação econômica, duas simulações da zona de reação dos processos foram construídas utilizando-se o software Hysys 1.5, para realizar os cálculos dos equipamentos acessórios (compressores, trocadores de calor, utilidades e separadores) e das taxas de reciclo de material.

As duas zonas de reação construídas foram baseadas em dados de literatura e patentes de forma a representar o processamento industrial do polietileno (Knight, 1973; Schappert, 1967; Ratzsch et al., 1970; Hartmann et al., 1976; Roger et al., 1975; McAuley et al., 1994).

Os fluxogramas utilizados para simulação da zona de polimerização do etileno são apresentados nas figuras 8.2 e 8.3.

O sistema industrial de produção de polietileno via fase gasosa foi simulado segundo o esquema mostrado na figura 8.2. Os gases Etileno e Buteno entram no sistema, respectivamente, pelas linhas GasEt e GasBut, sendo misturadas em MIX-100, formando a corrente GasMixed, que por sua vez passa pelo compressor primário K-100 onde tem a pressão aumentada de 5 para 25 atm. Esta corrente é resfriada no trocador de calor E-102 até a temperatura de 316 K, temperatura a qual foi definida para a entrada no reator de leito fluidizado. A corrente de gas resfriada (GasFeed2) é associada com a corrente TopGasRecl, que vem do reciclo do sistema do reator de leito fluidizado, formando a corrente GasReat que é alimentada ao reator CRV-100.

Do reator saem duas correntes, PolietProd e TopGas. A corrente PolietProd se refere ao polímero sólido formado. A corrente TopGas, por sua vez, se refere ao gás em excesso que passa pelo reator e não reage para produzir polietileno. Este gás em excesso passa posteriormente por um trocador de calor (E-101) sendo resfriado a uma temperatura a qual após sua passagem pelo compressor K-101 seja de 316 K. O gás resfriado passa pelo compressor K-101 que comprime o gás de 24 para 25 atm. A corrente de gás comprimido à 25 atm é recirculado novamente para o reator através das correntes TopGasRecl e GasReat.

O reator inserido na simulação é um reator de conversão que representa o reator de leito fluidizado. Como o Hysys não possui um módulo de reator de polimerização em leito fluidizado, o reator modelado nos capítulos 4, 5 e 6 desta tese foi substituído por um reator de conversão. A conversão do reator foi ajustada de forma que a quantidade de polietileno produzido e a reposição de gases etileno e buteno fossem condizentes com os resultados das simulações feitas com o algoritmo desenvolvido nesta tese. O ajuste do reator CRV-100 da simulação no Hysys foi feito usando a operação de ajuste do Hysys, obtendo a taxa de conversão da reação através de procura iterativa pelo método de secante usando como critério de parada a produção mássica de polietileno. Os resultados do reator de conversão foram cuidadosamente analisados para que se certificasse que não surgiriam incoerências com as informações de conversão média e razão de reciclo que ocorrem em reatores industriais. As análises mostraram que a conversão no reator e a razão fluxo recirculado/fluxo de “make-up” (reposição) de gases reagentes estão dentro da faixa industrial. Esta informação reafirma, ainda mais, que o modelo desenvolvido para o reator de leito fluidizado para produção de polietileno está compatível com a realidade industrial.

A taxa de reciclo de gás no sistema lateral ao reator (resfriamento de gás não reagido e recompressão) foi calculado internamente pelo Hysys através do utilitário Recycle, representado na figura 8.2. por RCY-1. A função RCY-1 teve de ser modificada para permitir a convergência do sistema, que é dificultada devido a grande taxa de reciclo (entre 40:1 e 50:1).

A simulação prevê a utilização de água de torre a 23°C e seu aquecimento até 29°C em trocadores de calor casco-tubo com duas passagem pelo casco. Utilidade quente é utilizada basicamente para movimentação do rotor dos compressores, usando para tal vapor d'água à 80 kg/cm².

O cálculo de consumo de água de refrigeração foi obtida diretamente pelo consumo necessário para resfriamento das correntes de gás GasFeed e TopGas.

Para o cálculo de consumo de vapor, necessitou-se a criação de dois expansores espelhos (K-100-Mirror e K-101-Mirror) aos compressores K-100 e K-101. A função dos expansores, na simulação, foi de calcular o fluxo de vapor necessário para produzir uma quantidade de energia igual a necessária para comprimir os gases reagentes na linha de etileno e buteno. As energias de compressão e expansão foram igualadas através da inserção de uma função *Set* entre os respectivos compressores e expansores.

Vale salientar que a função *Set* tem o objetivo de fixar o valor de uma variável de processo de uma corrente ou operação a partir de outra variável de processo através de uma função matemática linear.

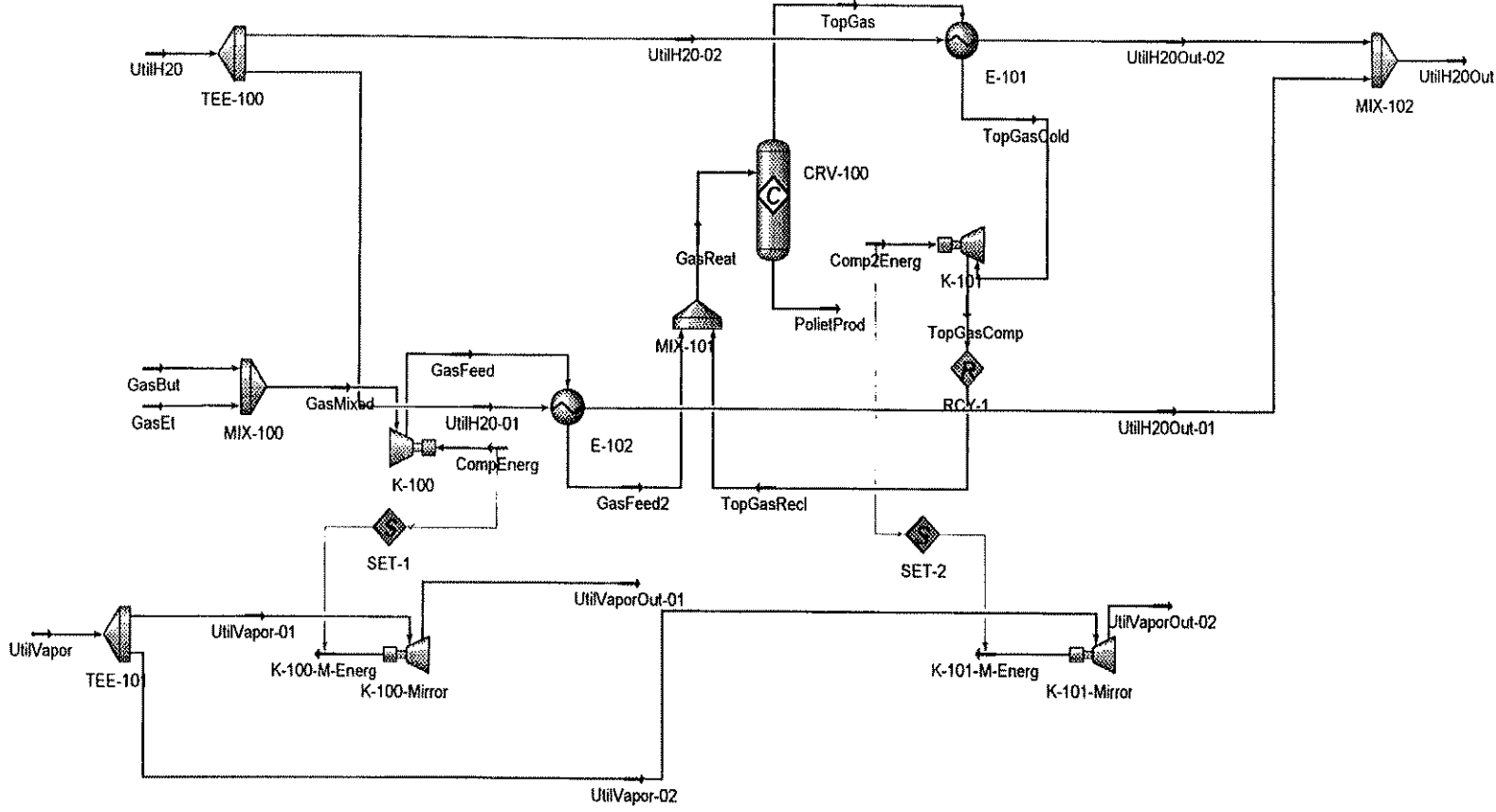


Figura 8.2. Diagrama da Zona de Reação para Produção de Polietileno em Reatores de Leito Fluidizado usado nas Simulações com o Hysys.

O sistema industrial de produção de polietileno via processo à alta pressão foi simulado segundo o esquema mostrado na figura 8.3. Os gases Etileno e Buteno entram no sistema, respectivamente, pelas linhas GasEt e GasBut, sendo misturadas em MIX-100, formando a corrente GasMixed, que por sua vez passa pelo compressor primário K-100 onde tem a pressão aumentada de 5 para 310 atm. Esta corrente é associada com a corrente TopGasRecl, que vem do reciclo do sistema do reator CSTR, formando a corrente GasComp01M, que inicialmente é resfriada no trocador de calor E-100 e comprimida de 310 para 2000 atm no compressor secundário K-102. A corrente GasComp02 que sai do compressor a 2000 atm é resfriada no trocador de calor E-102 até a temperatura de alimentação no reator (corrente GasFeed).

A corrente GasFeed entra no reator CRV-100, que simula o reator CSTR para produção de polietileno à alta pressão. Ao reator está acoplado uma corrente de energia, ReatEnerg, que tem a função de calcular a quantidade de calor produzida pela reação.

Do reator saem duas correntes, CSTRProd e TopGas. A corrente CSTRProd se refere ao polímero sólido formado. A corrente TopGas, por sua vez, se refere ao etileno e buteno em excesso que passa pelo reator e não reage para produzir polietileno. Este excesso passa posteriormente por um separador a baixa pressão (V-100) que reduz a pressão da corrente de 2000 para 310 atm, e é responsável por extrair o restante de polietileno que pode estar contido no excesso de etileno. A corrente de gás que sai do separador V-100 (TopGasLP) é recirculado novamente pelo sistema através da corrente TopGasRecl.

O reator inserido na simulação é um reator de conversão que representa o reator CSTR usado em polimerização. O reator modelado no capítulo 7 desta tese foi substituído por este reator de conversão. A conversão do reator foi ajustada de forma que a quantidade de polietileno produzido e a reposição de gases etileno e buteno fossem condizentes com os resultados das simulações feitas com o algoritmo desenvolvido nesta tese para os dados para produção do grau de polietileno sendo simulada neste capítulo. O ajuste do reator CRV-100 da simulação no Hysys foi feito usando a operação de ajuste do

Hysys, obtendo a taxa de conversão da reação através de procura iterativa pelo método de secante usando como critério de parada a produção mássica de polietileno.

A simulação da jaqueta do reator foi feita através de um Trocador de Calor (E-101) que calculava a quantidade de água de refrigeração necessária para manter a temperatura do reator constante. A comparação energética, para esta troca, era feita com uma corrente de energia espelho (ReatEnerg-Mirror), criada para receber o valor da energia resultante do calor de reação de polimerização.

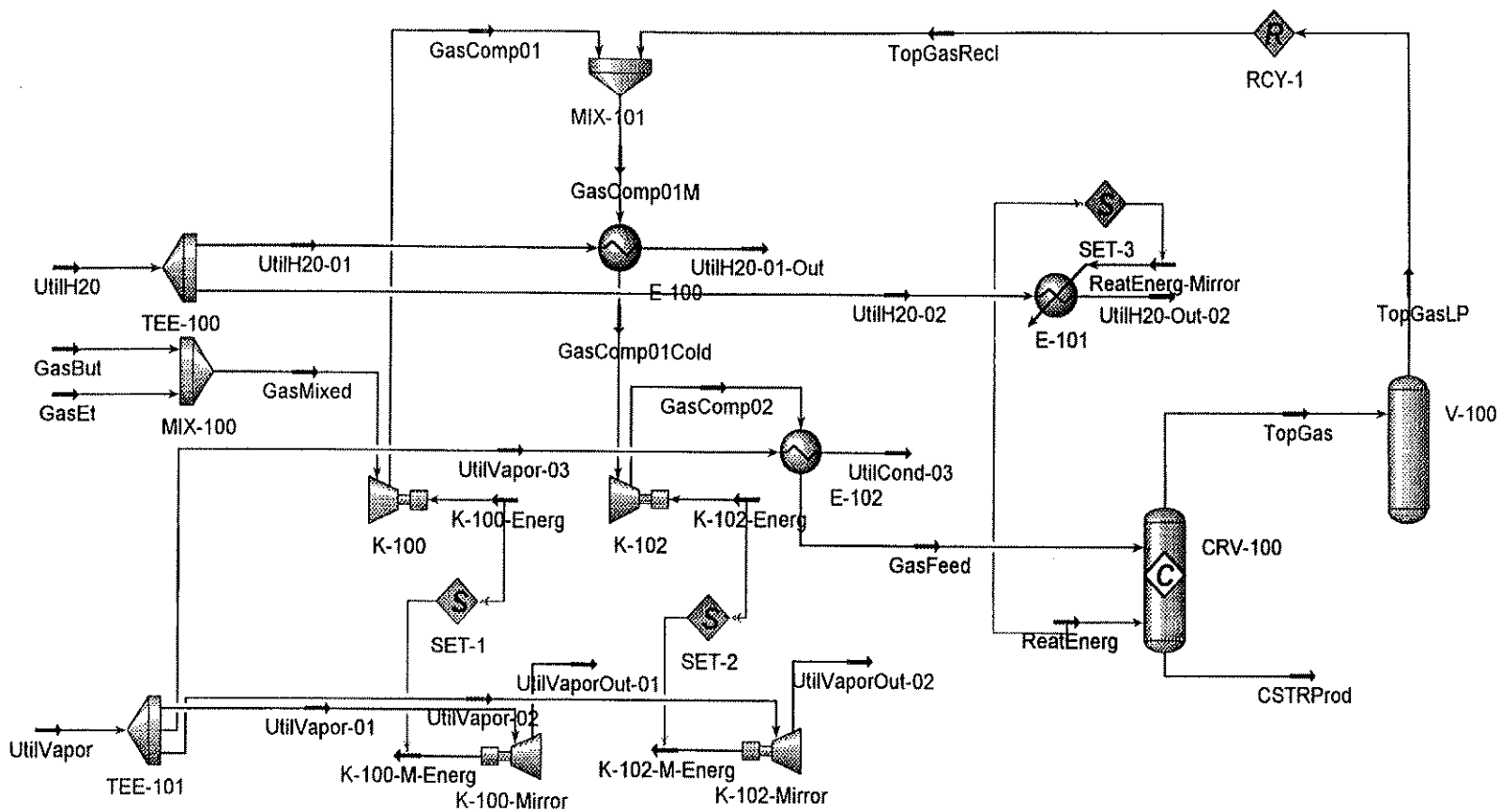
A taxa de reciclo de gás no sistema lateral ao reator (resfriamento dos monômeros não reagido e recompressão) foi calculado internamente pelo Hysys através do utilitário Recycle, representado na figura 8.3. por RCY-1.

A simulação prevê a utilização de água de torre a 23°C e seu aquecimento até 29°C em trocadores de calor casco-tubo com duas passagem pelo casco. Utilidade quente é utilizada basicamente para movimentação do rotor dos compressores, usando para tal vapor d'água à 80 kg/cm².

O cálculo de consumo de água de refrigeração foi obtido diretamente pelo consumo necessário para resfriamento da corrente de monômeros GasComp01M, e para a manutenção da temperatura no reator de polimerização (calculada pela troca térmica com a corrente de energia ReatEnerg-Mirror).

Para o cálculo de consumo de vapor, necessitou-se a criação de dois expansores espelhos (K-100-Mirror e K-102-Mirror) aos compressores K-100 e K-102. A função dos expansores, na simulação, foi de calcular o fluxo de vapor necessário para produzir uma quantidade de energia igual a necessária para comprimir os gases reagentes na linha de etileno e buteno. As energias de compressão e expansão foram igualadas através da inserção de uma função Set entre os respectivos compressores e expansores.

Figura 8.3. Diagrama da Zona de Reação para Produção de Polietileno em reatores CSTR, usada nas Simulações com o Hysys.



O fluxo de alimentação do sistema foi considerado igual para os dois casos, uma vez que foi considerada uma produção idêntica de polietileno. A massa recirculada, porém, é maior para o processo em fase gasosa, como mostra a tabela 8.6, e se deve principalmente a baixa conversão no reator de leito fluidizado.

Tabela 8.6. Fluxo das Correntes de Alimentação, Reciclo e Produtos

	Leito Fluidizado	CSTR
Fluxo de Etileno Alimentado [kg/h]	4050	4050
Fluxo de 1-Buteno Alimentado [kg/h]	715	715
Fluxo de Polietileno Produzido [kg/h]	4765	4765
Fluxo de Etileno/Buteno Reciclado [kg/h]	177200	103100
Conversão no Reator [%]	2.85	4.40

A menor pressão de operação do reator de leito fluidizado, em relação ao reator CSTR, faz com que a energia gasta com compressão dos gases reagentes seja muito menor, como mostra a tabela 8.7. O consumo energético do sistema de polimerização utilizando-se de reatores autoclave (CSTR) pode ser 20 vezes maior que o consumo energético requerido pelo processo em fase gasosa.

Tabela 8.7. Gasto de Energia com Compressão de Gases

	Leito Fluidizado	CSTR
Consumo Energético [kJ/h]		
Compressão da Alimentação	$2.156 \cdot 10^6$	$4.500 \cdot 10^6$
Compressão da Massa Recirculada	$4.507 \cdot 10^5$	$47.500 \cdot 10^6$
Total com Compressão	$2.607 \cdot 10^6$	$52.000 \cdot 10^6$
Pressão [atm]		
Compressão da Alimentação	de 5 para 25	de 5 para 300
Compressão da Massa Recirculada	de 24 para 25	de 300 para 2000

Se vapor à 80 kg/cm² (77.4 atm) for usado para mover o compressor de gases da indústria produtora de polietileno, teríamos um gasto com vapor 30 vezes maior para o sistema utilizando o reator CSTR, como mostra a tabela 8.8.

Tabela 8.8. Vapor de 80 kg/cm² Consumido pelo Compressor de Gases

	Leito Fluidizado	CSTR
Vapor Consumido [m ³ /h]	4.9	179.8

Em termos de troca térmica utilizando-se de água como fluido refrigerante, para o resfriamento dos gases e do meio reacional, o consumo do sistema à alta pressão continua em desvantagem em relação ao sistema em fase gasosa, com um consumo 3 vezes maior de utilidades frias. A tabela 8.9 mostra o consumo de utilidades frias para os dois sistemas de produção. Foi tomado como base de cálculo, água entrando nos trocadores de calor à 21°C e saindo à 29°C.

Tabela 8.9. Consumo de Água (m³/h) pelos Trocadores de Calor

	Leito Fluidizado	CSTR
Consumo pelos Trocadores do Reator	986.4	1355.0
Consumo pelos Trocadores do Sistema de Compressão	27.3	1447.0
Consumo Total	1013.7	2802.0

Em termos de volume de reator, o reator de leito fluidizado requer um volume interno 4.6 vezes maior do que o volume requerido pelo sistema à alta pressão. Os valores do volume interno dos reatores estão relacionados na tabela 8.10.

Tabela 8.10. Volume dos Reatores de Polimerização

	Leito Fluidizado	CSTR
Volume Interno [m ³]	111.7	24.0

Entretanto, o custo de construção do reator CSTR é maior devido à pressão de operação que tem de suportar (2000 a 3500 atm), o que encarece grandemente a construção do reator.

O custo da matéria prima principal (etileno), vapor, água de resfriamento e do polietileno estão relacionados na tabela 8.11.

Tabela 8.11. Custo de Matérias Primas, Produtos e Utilidades (Junho 1998)

Etileno	US\$ 0.529 / kg
Vapor 80 kg/cm ²	US\$ 8.598 / ton
Água de Refrigeração	US\$ 0.0423 / m ³
Mão de Obra	US\$ 10.00 / h.homem
Polietileno	US\$ 600 a 1500 (sazonal)

Considerando-se os valores da tabela 8.11, podemos realizar um cálculo básico do custo do polietileno para os dois tipos de processos sendo analisados. O custo de produção é mostrado na tabela 8.12.

Tabela 8.12. Custo de Produção do Polietileno (US\$/ton Polietileno)

	Leito Fluidizado	CSTR
Etileno	528.90	528.90
Vapor	8.84	324.43
Água de Refrigeração	9.00	24.87
Mão de Obra	25.18	25.18
Custo de Produção	571.92	903.38
Polietileno – Venda	600 a 1500	600 a 1500

O exemplo mostrado neste capítulo ilustra bem o comportamento da planta industrial. O processamento de outros graus de polietilenos não modifica muito o consumo de energia e utilidades, uma vez que os dois processos de polimerização se utilizam de um excesso de etileno durante o processamento. Isto faz com que o consumo de energia e utilidades esteja baseado muito mais na quantidade de etileno recirculando no sistema, do que nas quantidades de etileno sendo repostas no sistema.

O menor requerimento de energia e utilidades, fazem do reator de leito fluidizado e da polimerização do etileno em fase gasosa, um processo mais competitivo, uma vez que é possível ter um maior lucro e menor custo operacional.

Baseado nos cálculos mostrados na Tabela 8.2, podemos ver que dependendo da variação sazonal do preço do polietileno, o valor do polímero produzido em plantas de polimerização à alta pressão ficam com preço superior aos praticados pelo mercado, denotando uma menor capacidade de competitividade frente ao preços que podem ser praticados por indústrias que se utilizam do processo em fase gasosa.

Capítulo 9**Conclusão e Trabalhos Futuros****9.1. Conclusões**

De forma a criar um modelo mais confiável para o reator de leito fluidizado, um modelo em estado estacionário incorporando as interações entre as fases bolha e emulsão dentro do reator foi desenvolvido. Um modelo para a caracterização do polietileno formado no reator também foi desenvolvido, e a associação destes dois modelos foi estudada, de forma a se ter um conhecimento completo do reator de leito fluidizado para a produção de polietileno.

Várias considerações clássicas para a modelagem do reator de leito fluidizado foram revistas, modificando-se algumas considerações que simplificavam grandemente os cálculos fluido-dinâmicos do reator, mas que não condiziam a real condição do reator. A principal modificação ocorreu sobre a consideração de que a fase emulsão age como um reator perfeitamente agitado. Este trabalho rechaça esta consideração e propõem que o gás da fase emulsão se comporta em regime de fluxo pistonado.

Outra grande contribuição deste modelo recai no comportamento das partículas poliméricas que foram modeladas considerando a segregação no interior do reator, e a variação do diâmetro da partícula ao longo do reator.

O modelo desenvolvido para o reator permite o uso de mecanismos de reação mais complexos e a predição do diâmetro médio da partícula polimérica e da fração mássica de catalisador incorporado ao polímero. Mas do que isto, o modelo possibilita a simulação do reator para quando o catalisador alimentado no reator tem baixo grau ou nenhuma pré-polimerização, caso o qual os modelos baseados na consideração de fase emulsão perfeitamente homogênea não são capazes de predizer corretamente.

Através das análises feitas durante esta tese, pode-se perceber a complexidade da produção do polietileno através de reatores de leito fluidizado, devido a quantidade de variáveis que influenciam não só o comportamento do reator, mas também o desenvolvimento das características do polietileno, e devido ao próprio "design" do reator que pede uma resolução de um sistema matemático mais elaborada.

A associação dos dois modelos (caracterização e fluidodinâmica do reator) é uma poderosa ferramenta para fazer uma otimização do reator de leito fluidizado para a produção de polietileno, uma vez que possibilita a otimização das condições operacionais do reator ao mesmo tempo que verifica como as condições operacionais do reator influem no grau de polímero que está sendo produzido.

O uso do algoritmo desenvolvido neste trabalho permite que se obtenha as propriedades finais do polímero produzido pela tecnologia de polimerização em fase gasosa a partir das condições de operação do reator. A variação destas condições operacionais pode ser estudada com o uso deste software para se obter um polímero com as propriedades desejadas para uma aplicação específica qualquer, eliminando a necessidade de muitos testes industriais caros, que hoje são feitos numa forma de tentativa e erro nas plantas pilotos das diversas indústrias produtoras de polietileno e também de polipropileno.

Mais do que isto, é possível fazer um estudo das várias configurações das condições operacionais que podem vir a produzir um polímero específico e a partir daí escolher a melhor alternativa de produção para este polímero.

O estudo da transição entre os diversos graus de polímero produzidos em um reator de leito fluidizado também pode se beneficiar deste algoritmo, pois o estudo da melhor forma de transição entre graus de polímero envolve a dinâmica interna do reator em conjunto com a caracterização do polímero. Atualmente estes estudos são feitos somente se baseando nas condições operacionais e num modelo mais simplificado do reator de leito fluidizado, mas com o modelo desenvolvido nesta associação de modelos, poderá se estudar o efeito da mudança das condições operacionais diretamente no polímero que está sendo produzido no reator. O software portanto poderá num futuro próximo ser utilizado para simular estas mudanças na dinâmica do reator e com isto prever

a melhor forma de transição entre graus de polímeros de forma a não haver tanta produção de polímero fora de especificação como ocorre atualmente durante estas transições no reator.

A área de controle de processos também pode vir a se beneficiar deste modelo, iniciando estudos do controle do reator tendo este modelo como base para aplicação de técnica de controle para reatores químicos, assim como da análise paramétrica que foi realizada.

Embora todo o desenvolvimento tenha se dado para o caso da produção de polietileno, o modelo pode ser adaptado para outros polímeros que também são produzidos pela tecnologia de fase gasosa, como o polipropileno, o copolímero polipropileno-polietileno e novos produtos derivados do butadieno que começaram a ser estudados para uma produção em escala industrial via fase gasosa.

A comparação com o reator CSTR demonstra que o reator de leito fluidizado oferece muitas vantagens frente ao reator CSTR. Por não conter fases líquidas no meio reacional, os processos em fase gasosa não são restringidos por fatores de solubilidade e viscosidade no interior do reator, podendo produzir na faixa completa dos graus de polietilenos, com densidades de 0.91 a 0.97 g/cm³ e índices de fluidez de <0.01 a 200 g/10 min, além da possibilidade de produção de polietilenos com alto grau de incorporação de comonômeros, como copolímeros com 1-butenos, 1-hexenos, 1-octenos e propeno.

Nas simulações realizadas no Hysys, foi possível ver que o menor requerimento de energia e utilidades, fazem do reator de leito fluidizado e da polimerização do etileno em fase gasosa, um processo mais competitivo, uma vez que é possível ter um maior lucro e menor custo operacional, tendo maior competitividade frente aos processos que se utilizam do processo em alta pressão.

9.2. Trabalhos Futuros

As propriedades dos materiais poliméricos são fortemente afetadas pela distribuição dos seus pesos moleculares, densidades e incorporação de monômeros na cadeia polimérica.

As diferentes condições operacionais dos reatores de leito fluidizado determinam a produção de graus de polímeros diferentes. A produção de polímeros com propriedades específicas, em termos de pesos moleculares, densidade, propriedades mecânicas, propriedades óticas, etc., dependem do ajuste das condições operacionais do reator de polimerização.

Quanto mais complexo for o reator, maior é o número de variáveis operacionais que devem ser selecionadas e controladas para se obter um determinado grau de polímero. Portanto um modelo fenomenológico que represente adequadamente o reator, em que se está trabalhando, é fundamental para a geração de dados que serão usados para correlacionar o polímero formado, com a condição operacional do reator.

Como projeto futuro, um novo modelo heterogêneo para o reator de leito fluidizado para produção de polímeros pode ser desenvolvido considerando as fases bolha, gás na emulsão e partículas poliméricas. Neste modelo a partícula é considerada como uma fase sólida no reator, e não associada ao gás da emulsão, havendo a possibilidade de uma maior modelagem da partícula de polímero, considerando os gradientes internos de concentração e temperatura e as trocas de massa e energia com o gás da emulsão.

A escolha adequada da resina (grau de polímero) para atender às propriedades requeridas é determinada por um conjunto de fatores (tamanho da peça, rigidez, produtividade, propriedades mecânicas e térmicas, etc.) que são especificadas pelos usuários finais, transformadores, fabricantes de componentes e produtores de resinas.

Nem sempre o polímero requerido por um cliente recai dentre os produtos produzidos por uma indústria, e portanto para atender este cliente, a indústria deve desenvolver o polímero requerido pelo cliente através de testes laboratoriais e em plantas piloto, o que demanda tempo e tem custo elevado.

Portanto, também como trabalho futuro, pode ser desenvolvido 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.) e que iria reduzir grandemente o custo do 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 em muito beneficiados uma vez que poderiam ter acesso a plásticos mais específicos à aplicação desejada, melhorando a qualidade de produto, produtividade e desempenho de equipamento para produção de produtos plásticos.

Referências Bibliográficas

- Brooks, B.W. Kinetic Behaviour and Product Formation in Polymerization Reactors Operating at High Viscosity. *Chem.Eng.Sci.*, **40**(8): 1419-1423, 1985.
- Brown, G.L.; Warner, D.F.; Byon, J.H. Exothermic Polymerization in a Vertical Fluid Bed Reactor System Containing Cooling Means therein and Apparatus Therefore. U.S.Patent 4255542, March 10, 1981
- Broadhurst, T.E. & Becker, H.A. Onset of fluidization and slugging in beds of uniform particles. *A.I.Ch.E.J.*, **21**: 238-247, 1975.
- Bukul, D.B., Nasif, N. & Daly, J.G. On the use of effective diameters in the countercurrent backmixing model for fluid bed reactors. *Chem.Eng.Sci.*, **42**: 1510-1513, 1974.
- Chinh, K.Y. & Dumain, A. Process and Apparatus for the Gas Phase Polymerization of Olefins in a Fluidized Bed Reactor. Eur.Patent Appl. EP351068 A1, Jan 17, 1990.
- Choi, K.Y. & Ray, W.H. The dynamic behaviour of fluidized bed reactors for solid catalyzed gas phase olefin polymerization. *Chem.Eng.Sci.*, **40**: 2261-2279, 1985.
- Davidson, J.F. The two-phase theory of fluidization: Successes and Opportunities. *AIChE Symposium Series*, **87**(281): 1-12, 1992.
- Davidson, J.F. & Harrison, D. *Fluidized Particles*. Cambridge University Press, New York. 1963.
- deCarvalho, A.B.; Gloor, P.E. & Hamielec, A.E. A Kinetic Mathematical Model for Heterogeneous Ziegler-Natta Copolymerization, *Polymer*, **30**: 280, 1989.
- Donati, G.; Gramondo, M; Langianni, E. & Marini, L. Low Density Polyethylene in Vessel Reactors. *Ing. Chim. Ital.*, **17**: 386, 1970.
- Feucht, P.; Tilger, B. & Luft, G. Prediction of Molar Mass Distribution, Number and Weight Average Degree of Polymerization and Branching of Low Density Polyethylene. *Chem.Eng.Sci.*, **40**(10): 1935-1942, 1985.
- Foster, G. *Polymer Reaction Course*; McMaster University, Hamilton - Canada, 1991.

- Floyd, S.; Choi, K.Y.; Taylor, T.W. & Ray, W.H. Polymerization of Olefins through Heterogeneous Catalysts III. Polymer Particle Modelling with an Analysis of Intraparticle Heat and Mass Transfer Effects. *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**: 2935, 1986a.
- Floyd, S.; Hutchinson, R.A. & Ray, W.H. Polymerization of Olefins through Heterogeneous Catalysts V. Gas-Liquid Mass Transfer Limitations in Liquid Slurry Reactors. *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**: 5451, 1986b.
- Floyd, S.; Heiskanen, T.; Taylor, T.W.; Mann, G.E. & Ray, W.H. Polymerization of Olefins through Heterogeneous Catalysts VI. Effect of Particle Heat and Mass Transfer on Polymerization Behaviour and Polymer Properties. *J. Appl. Polym. Sci.*, **33**: 1021, 1987.
- Glicksmann, L.K., Lord, W.K. & Sakagami, M. Bubble properties in large-particle fluidized beds. *Chem. Eng. Sci.*, **26**: 1955-1957, 1987.
- Grace, J.R. Contacting modes and behaviour classification of gas-solid and other two-phase suspensions. *Can. J. Chem. Engng.*, **64**: 353-363, 1986.
- Hartmann, R., Dorschner, O. & Gross, H.W. U.S. Patent 3931134, January 6, 1976.
- Hulburt, H.M. & Katz, S. *Chem. Eng. Sci.*, **19**: 555, 1964.
- Huthinson, R.A. & Ray, W.H. Polymerization of Olefins Through Heterogeneous Catalysis VIII. Monomer Sorption Effects. *J. Appl. Polym. Sci.*, **41**: 51, 1990.
- Kissin, Y.V. *Isospecific Polymerization of Olefins with Heterogeneous Ziegler-Natta Catalysts*, Springer-Verlag, New York, 1987.
- Knight, R.M. US. Patent 3719643, March 6, 1973.
- Kunii, D. & Levenspiel, O. *Fluidization Engineering*. Wiley, New York, 1969.
- Kwag, B.G. & Choi, K.Y. Modeling of a Multistage High-Pressure Ethylene Polymerization Reactor. *Chem. Eng. Sci.*, **49**(24B): 4959-4969, 1994.
- Marini, L & Georgakis, C. Low-Density Polyethylene Vessel Reactors. Part I. Steady State and Dynamic Modelling. *AIChE J.*, **30**(3): 401-408, 1984.
- McAuley, K.B., MacGregor, J.F. & Hamielec, A.E. A kinetic model for industrial gas-phase ethylene copolymerization. *A.I.Ch.E.J.*, **36**(6): 837-850, 1990.

- McAuley, K.B., Talbot, J.P. & Harris, T.J. A comparison of two-phase and well-mixed models for fluidized-bed polyethylene reactors. *Chem.Eng.Sci.*, **49**(13): 2035-2045, 1994.
- Miller, A.R. Fluidized Bed Reactor. U.S.Patent 4003712, Jan 18, 1977.
- Mori, S. & Wen, C.Y. Estimation of bubble parameters in gaseous fluidized beds. *A.I.Ch.E.J.*, **21**: 109-115, 1975.
- Petzold, L.R. A description of DASSL: A differential/algebraic system solver. SAND82-8637 - Sandia National Laboratories, September, 1982.
- Ratzsch, R.J., Goza Jr., J.R. & Park, J.G. US.Patent 3536693, October 27, 1970.
- Roger, D., Laszlo, H. & Pierre, M. U.S.Patent 3922322, November 25, 1975.
- Rosen, S.L. "*Fundamental Principles of Polymeric Materials*", John Wiley & Sons, New York, pp. 420, 1993.
- Schappert, H.M. U.S.Patent 3306889, February 28, 1967.
- Sinclair, K.B. Characteristics of Linear LPPE and Description of UCC Gas Phase Process. *Process Economics Report, SRI International, Menlo Park, CA*, 1983.
- Trieschmann, H.G.; Ambil, K.H.; Rau, W.; Wisseroth, K. Method of Removing Heat from Polymerization Reactions of Monomers in the Gas Phase. U.S.Patent 4012573, March 15, 1977.
- Usami, T., Gotoh, Y. & Takayama, S. Generation Mechanism of Short-Chain Branching Distribution in Linear Low-Density Polyethylenes. *Makromolec.*, **19**: 2722, 1986.
- Van der Molen, T.J. & Koenen, A. Effect of Process Conditions on light off temperatures and consumption of 16 initiators as determined from high pressure radical polymerization of ethylene. 7th Colloquium on Chem. Reac. Eng. Novara, Itália, 1981.
- Villermaux, J. & Blavier, L. Free Radical Polymerization Engineering I. A new Method of Modeling Free Radical Homogeneous Polymerization Reactions. *Chem.Eng.Sci.*, **39**(1): 87-99, 1984.
- Vinogradov, G.V. & Malkin, A.Ya. *Rheology of Polymers - Viscoelasticity and Flow of Polymers*, Mir Publishers, Moscou, Cap 2, 153, 1980.

- Wagner, B.E., Goeke, G.L. & Karol, F.J. Process for the preparation of high density ethylene polymers in fluid bed reactor. U.S.Patent 4303771, 1985.
- Xie, T.; McAuley, K.B.; James, C.C.H. & Bacon, D.W. Gas Phase Ethylene Polymerization: Production Processes, Polymer Properties, and Reactor Modeling. *Ind.Eng.Chem.Res.*, **33**: 449-479, 1994.
- 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*, **33**(11): 2243-2262, 1992.

Apêndice 1

Dados Padrões para as Simulações

O conjunto de parâmetros, condições operacionais e dimensões do reator usado em todas as simulações deste trabalho foram denominados de Dados Padrões. Estes dados foram obtidos na literatura especializada sobre reatores de leito fluidizado para produção de polietileno, e se referem à condições normais de operação de reatores comerciais.

O conjunto destes dados é apresentado na tabela A1.1.

Tabela A1.1. Definição dos Dados Padrões

Dimensões do Reator	
Altura do Reator	1097.0 cm
Área do Reator (Seção Transversal)	123159.0 cm ²
Diâmetro do Reator	396.0 cm
Condições Operacionais	
Concentração de Alimentação de Etileno	0.000850 mol/cm ³
Temperatura Ambiente	293.0 K
Temperatura de Alimentação de Gás	316.0 K
Velocidade de Alimentação de Gás (U_0)	34.80 cm/s
Variáveis Correlatas	
Fração Volumétrica da Fase Bolha	0.25
Velocidade da Fase Bolha	115.20 cm/s
Velocidade da Fase Emulsão	15.50 cm/s
Velocidade de Mínima Fluidização ($U_0/6.0$)	5.80 cm/s
Reação de Polimerização para Formação de Polietileno	
ΔH	- 3829 J/g
Energia de Ativação	37260 J/mol
kp_0	$4.16 \cdot 10^6$ cm ³ /g.s
Temperatura de Referência	273.15 K
Diversos	
Coeficiente de Transferência de Calor na Parede	0.015 J/cm ² .K.s
Constantes dos Gases	8.314 J/mol.K
Diâmetro das Bolhas	15.00 cm
Porosidade de Mínima Fluidização	0.50

A tabela A1.2. mostra as propriedades físicas usadas nas simulações.

Tabela A1.2. Propriedades Físicas

Etileno		
Capacidade Calorífica	1.640	J/g.K
	46.06	J/mol.K
CpA	3.806	J/mol.K
CpB	0.1566	J/mol.K ²
CpC	- 8.35 .10 ⁻⁵	J/mol.K ³
CpD	1.76 .10 ⁻⁸	J/mol.K ⁴
Densidade	0.024	g/cm ³
Peso Molecular	28.05	g/mol
Polietileno		
Capacidade Calorífica	4.004	J/g.K
Densidade	0.950	g/cm ³
Peso Molecular (usado na Série de Simulações 07 e 06)	40000	g/mol

Apêndice 2

Cinéticas de Polimerização por Radicais Livres

A seleção do conjunto de constantes cinéticas para a polimerização do polietileno via radicais livres foi feito dentre três conjuntos cinéticos apresentados por quatro artigos: Marini & Georgakis (1984), Chen et al. (1976) e Feucht et al. (1985).

Para a seleção desenvolveu-se um algoritmo para calcular a distribuição dos pesos moleculares para o polietileno formado via radicais livres em um reator CSTR, ao qual estes três conjuntos cinéticos foram substituídos e testados.

A seleção do conjunto que seria usado nas simulações do capítulo 7 desta tese foi feita com base nos valores das distribuições de pesos moleculares, que não deveriam ultrapassar 400000 g/mol para os tempos de residência do reator CSTR.

Na tabela A2.1 estão apresentados os conjuntos de constantes cinéticas para os três conjuntos testados.

Tabela A2.1. Conjuntos Cinéticos

		Marini	Chen	Feucht
Decomposição do Iniciador	k Ea	$9.5 \cdot 10^{15}$ 125.4	$1.6 \cdot 10^{16}$ 160.5	$7.0 \cdot 10^{12}$ 121.4
Iniciação		---	---	---
Propagação	k Ea	$1.25 \cdot 10^8$ 31.0	$2.95 \cdot 10^7$ 29.6	$4.8 \cdot 10^4$ 37.0
Terminação por Desproporcionamento	k Ea	---	---	$9.7 \cdot 10^5$ 3.0
Terminação por Combinação	k Ea	$5.0 \cdot 10^9$ 4.2	$1.6 \cdot 10^9$ 10.0	$9.7 \cdot 10^5$ 3.0
Transferência para Monômero		---	---	---
Transferência para Modificador		---	---	---
Transferência para Polímero	k Ea	---	$9.0 \cdot 10^5$ 37.6	$1.7 \cdot 10^3$ 19.5
Transferência Intramolecular	k Ea	---	---	$4.6 \cdot 10^3$ 27.5

A tabela A2.2 mostra parte dos resultados obtidos para a distribuição de pesos moleculares utilizando-se os três conjuntos cinéticos.

Tabela A2.2. Pesos Moleculares Obtidos por três Conjuntos de Constantes Cinéticas

Temperatura (K)	Tempo de Residência (s)	Conc. Iniciador (mol/L)		Marini	Chen	Feucht
423	20	0.00025	Mn	138400	1322000	2905000
			Mw	208500	2258000	4527000
423	40	0.00025	Mn	191600	1320000	2897000
			Mw	289200	2255000	4515000
423	60	0.00025	Mn	231000	1318000	2889000
			Mw	349400	2252000	4505000
473	20	0.00025	Mn	315200	513000	825100
			Mw	475000	786000	1244000
473	40	0.00025	Mn	430000	600000	958000
			Mw	649300	925000	1446000
473	60	0.00025	Mn	513000	669000	1060000
			Mw	775400	1034000	1606000

Como pode ser observado na Tabela A2.2, os valores para os pesos moleculares médios obtidos com os conjuntos cinéticos de Chen et al., e de Feucht et al., são muito maiores do que o observado industrialmente, denotando uma clara falta de coerência com a realidade industrial.

O conjunto apresentado por Marini e Georgakis, por sua vez, apresenta valores de pesos moleculares médios próximos ao esperado em escala industrial, com pesos moleculares variando entre 100000 a 400000 para os pontos operacionais de interesse industrial. Por este motivo, este modelo cinético foi selecionado para ser usado junto a esta tese.

Apêndice 3

Problema de Fechamento dos Momentos

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 de qualquer outro tipo de reação. A taxa de produção destas cadeias é função, somente, da concentração de cadeias poliméricas de tamanhos menores. 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 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. Este fator pode produzir ramificações longas, e “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.

Isto significa que no primeiro caso (modelagem clássica) é necessário levar em conta as cadeias de tamanho menor do que a sendo calculada, já no segundo caso, é necessário levar em conta as cadeias de todos os tamanhos (de 1 ao infinito).

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.

Se os momentos da distribuição forem definidos como:

$$Q_n = \sum_{r=0}^{\infty} r^n [P(r)] + \sum_{r=0}^{\infty} r^n [R(r)] \quad [\text{A3.1}]$$

as médias serão dadas por:

$$r_n = Q_1 / Q_0 \quad \text{média numérica} \quad [\text{A3.2}]$$

$$r_w = Q_2 / Q_1 \quad \text{média ponderada} \quad [\text{A3.3}]$$

$$r_z = Q_3 / Q_2 \quad \text{média z} \quad [\text{A3.4}]$$

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

$$Q_n = f(Q_n, Q_{n-1}, Q_{n-2}, \dots, Q_0) \quad [\text{A3.5}]$$

Em geral, este não é necessariamente o caso que ocorre, podendo ocorrer casos como:

$$Q_n = f(Q_\infty, \dots, Q_{n+2}, Q_{n+1}, Q_n, Q_{n-1}, Q_{n-2}, \dots, Q_0) \quad [\text{A3.6}]$$

Isto significa que pode ser necessário calcular um número infinito de momentos, o que seria certamente uma tarefa extremamente complicada, sendo este o problema do fechamento.

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 dado na forma:

$$Q_n = \frac{Q_{n-1}}{Q_{n-2} Q_{n-3}} (2 \cdot Q_{n-1} \cdot Q_{n-3} - Q_{n-2}^2) \quad [\text{A3.7}]$$

A técnica de fechamento de Hulburt e Katz (1964) é adequada para distribuições estreitas, de preferência para casos onde haja poucas ramificações.