

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

**Modelagem e Simulação de Reatores de  
Polimerização em Leito Fluidizado**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Rossano Gambetta

**Porto Alegre**

**2001**

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

# **Modelagem e Simulação de Reatores de Polimerização em Leito Fluidizado**

Rossano Gambetta

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

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

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

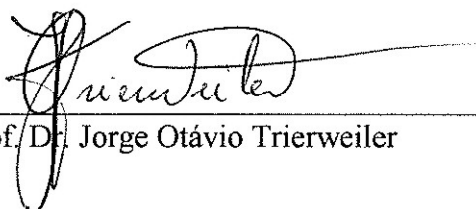
**Porto Alegre**

**2001**

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

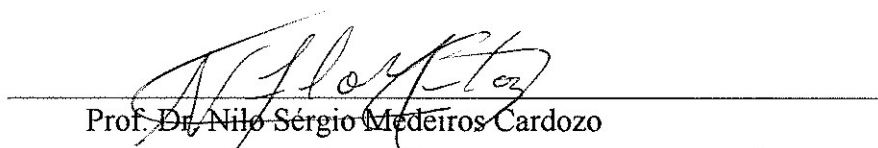
A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação *Modelagem e Simulação de Reatores de Polimerização em Leito Fluidizado*, elaborada por Rossano Gambetta, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia.

Comissão Examinadora:



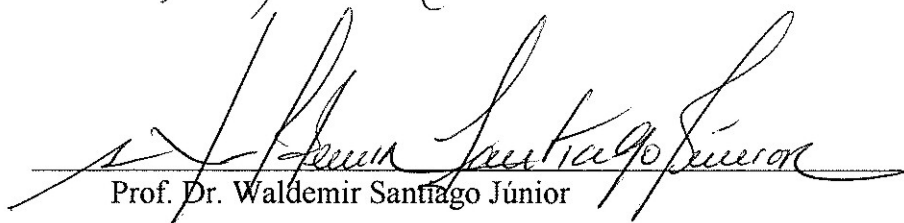
---

Prof. Dr. Jorge Otávio Trierweiler



---

Prof. Dr. Nilo Sérgio Medeiros Cardozo



---

Prof. Dr. Waldemir Santiago Júnior

## **Agradecimentos**

A OPP Petroquímica e a Universidade Federal do Rio Grande do Sul por oferecerem a oportunidade de realizar um trabalho de aplicação prática na indústria.

Aos orientadores Argimiro Resende Secchi e Jorge Jardim Zacca, por mostrarem o caminho que deveria seguir para atingir meus objetivos.

Ao Eng. Cid Miró Neto por estar sempre disposto a esclarecer as dúvidas relacionadas ao processo.

Aos colegas engenheiros, Alex Sandro Reginato, Artur Toledo Martins Oliveira, Gustavo Alberto Neumann e Leandro Dariva Pinto, por criarem um ambiente de trabalho amigável na OPP Petroquímica, e estarem sempre dispostos a dar sugestões.

A minha família pelo apoio prestado em todo o longo caminho que me traz aqui hoje.

# Sumário

<b>Capítulo 1 - Introdução .....</b>	<b>1</b>
1.1 Estrutura da Dissertação .....	2
<b>Capítulo 2 - Descrição do Processo .....</b>	<b>3</b>
2.1 Os Processos de Polimerização em Fase Gás .....	3
2.1.1 Processo UNIPOL .....	5
2.1.2 Processo BASF .....	7
2.1.3 Processo AMOCO .....	8
2.1.4 Processo BP Chemicals .....	9
2.1.5 Processo Spheripol .....	9
2.1.6 Processo Spherilene .....	10
2.2 A planta piloto UNIPOL .....	10
2.3 Produto .....	12
2.3.1 Tipos de polietileno .....	12
2.3.2 Principais Propriedades e Caracterização .....	13
2.4 Catalisador .....	14
2.4.1 Ziegler-Natta .....	15
2.4.2 Óxido de Cromo .....	16
2.5 Bibliografia .....	17
<b>Capítulo 3 - Modelagem .....</b>	<b>19</b>
3.1 Revisão .....	19
3.2 Considerações sobre o modelo do reator .....	21
3.2.1 Leito fluidizado .....	22
3.3 Modelo cinético .....	23
3.3.1 Equações cinéticas .....	24
3.3.2 Taxas de reação por componente .....	27
3.3.3 Distribuição de momentos .....	29
3.4 Fases .....	32
3.5 Equações de fluidização .....	33
3.5.1 Porosidade da fase emulsão .....	34
3.5.2 Reynolds em condições de fluidização mínima .....	35
3.5.3 Velocidade mínima de fluidização .....	35
3.5.4 Diâmetros de bolha .....	35
3.5.5 Velocidade de subida das bolhas .....	37
3.5.6 Fração de bolhas no leito .....	37
3.5.7 Velocidade do gás na emulsão .....	38
3.5.8 Coeficiente de transferência de massa .....	38
3.5.9 Coeficiente de transferência de calor .....	38
3.6 Reciclo de gás .....	39
3.7 Balanços de massa e energia no reator .....	43

3.7.1 Fase bolha.....	46
3.7.2 Fase emulsão .....	47
3.7.3 Seção expandida.....	48
3.8 Equações de qualidade do produto .....	49
3.9 Implementação do modelo .....	53
3.10 Controle regulatório do sistema.....	54
3.11 Modelo reduzido.....	56
3.11.1 Considerações do modelo.....	56
3.11.2 Comparação entre os modelos.....	59
3.12 Conclusões.....	61
3.13 Bibliografia.....	62
<b>Capítulo 4 - Ajuste e Validação do Modelo .....</b>	<b>65</b>
4.1 Revisão .....	66
4.2 Análise de sensibilidade .....	66
4.3 Estimação de parâmetros.....	70
4.3.1 Método de estimação.....	70
4.3.2 Estimação de parâmetros para o homopolímero .....	71
4.3.3 Estimação de parâmetros para copolímero e oxigênio .....	76
4.4 Análise dos resultados .....	82
4.5 Conclusões.....	84
4.6 Bibliografia.....	85
<b>Capítulo 5 - Aplicações do Modelo.....</b>	<b>87</b>
5.1 Modelo completo x Modelo reduzido .....	87
5.2 Modelo aplicado na planta industrial .....	90
5.3 Impacto da temperatura na produção .....	95
5.4 Conclusões.....	96
<b>Capítulo 6 - Conclusões e Sugestões .....</b>	<b>97</b>
<b>Apêndice A - Taxas de Reação dos Momentos do Polímero .....</b>	<b>99</b>
A.1 Definição de Momentos.....	99
A.1.1 Momentos de ordem zero .....	100
A.1.2 Momentos de ordem um.....	101
A.1.3 Momentos de ordem dois .....	104
A.2 Bibliografia.....	105
<b>Apêndice B - Decomposição em Valores Singulares .....</b>	<b>107</b>
B.1 Decomposição em valores singulares de $W_0$ .....	108
B.2 Decomposição em valores singulares de $G_0$ .....	109
B.3 Bibliografia .....	110
<b>Apêndice C - Ajuste da Vazão de Catalisador .....</b>	<b>111</b>
C.1 Predições de produção originais .....	112
C.2 Predição da vazão de catalisador .....	115
C.3 Resultado .....	117

<b>Apêndice D - Notação .....</b>	<b>119</b>
-----------------------------------	------------

# Lista de Figuras

<b>Figura 2.1:</b>	Esquema simplificado do processo UNIPOL (McAuley et al., 1994). .....	5
<b>Figura 2.2:</b>	Processo BASF de polimerização de eteno em fase gás (McAuley et al., 1994).....	7
<b>Figura 2.3:</b>	Processo AMOCO de polimerização de eteno em fase gás (McAuley et al., 1994).....	8
<b>Figura 2.4:</b>	Esquema do processo BP Chemicals de polimerização de eteno em fase gás (McAuley et al., 1994).....	9
<b>Figura 2.5:</b>	Esquema simplificado da alimentadora de catalisador da planta piloto UNIPOL. ....	11
<b>Figura 2.6:</b>	Polimerização de eteno utilizando catalisador Ziegler-Natta (Peacock, 2000) .....	15
<b>Figura 2.7:</b>	(a) processo de formação do catalisador (b) redução para uma valência mais baixa, estado ativado (c) possível forma como ocorre a reação de polimerização (Peacock, 2000).....	16
<b>Figura 3.1:</b>	Esquema simplificado do reator (McAuley et al., 1994a) e esquema do modelo do reator.....	22
<b>Figura 3.2:</b>	Representação das fases bolha e emulsão. ....	34
<b>Figura 3.3:</b>	Diâmetros efetivo e máximo de bolha adimensionalizados, para as equações utilizadas por Choi e Ray (1985) e McAuley et al. (1994a), em condições de operação da planta piloto, para uma simulação de 70 horas.....	37
<b>Figura 3.4:</b>	Densidade do polímero em função da fração de buteno incorporada. ....	51
<b>Figura 3.5:</b>	Densidade do homopolímero (polietileno) variando com o peso molecular médio em massa, para amostras resfriadas subitamente e lentamente (Peacock, 2000).....	52
<b>Figura 3.6:</b>	Produção obtida para os modelos completo e reduzido. ....	60
<b>Figura 3.7:</b>	Polidispersão obtida para os modelos completo e reduzido.....	60
<b>Figura 3.8:</b>	Peso molecular médio em massa obtido para os modelos completo e reduzido. ....	61
<b>Figura 4.1:</b>	Produção adimensionalizada medida e corrigida, para o segundo conjunto de dados para homopolímero.....	73
<b>Figura 4.2:</b>	Primeiro experimento com homopolímero, incluindo o intervalo de validação, onde podem ser vistas as variáveis adimensionalizadas: (a) vazão de catalisador, (b) temperatura do leito, (c) produção e (d) índice de fluidez.....	74
<b>Figura 4.3:</b>	Segundo experimento com homopolímero, onde podem ser vistas as variáveis adimensionalizadas: (a) vazão de catalisador, (b) temperatura do leito, (c) produção e (d) índice de fluidez.....	75
<b>Figura 4.4:</b>	Correlação entre a velocidade de rotação da alimentadora e a vazão de catalisador adimensionalizadas. ....	77
<b>Figura 4.5:</b>	Entradas e resultados do primeiro conjunto de dados de copolímero com oxigênio, apresentando as seguintes variáveis adimensionalizadas: (a) vazão de catalisador, (b) temperatura do leito, (c) concentração de buteno, (d) produção, (e) índice de fluidez, e (f) densidade. ....	79
<b>Figura 4.6:</b>	Entradas e resultados do segundo conjunto de dados de copolímero com oxigênio, entre 0 e 225 horas, apresentando as seguintes variáveis	



adimensionalizadas: (a) vazão de catalisador, (b) temperatura do leito, (c) concentração de buteno, (d) vazão de oxigênio, (e) produção, (f) índice de fluidez, e (g) densidade.....	80
<b>Figura 4.7:</b> Entradas e resultados do segundo conjunto de dados de copolímero com oxigênio, entre 225 e 450 horas, apresentando as seguintes variáveis adimensionalizadas: (a) vazão de catalisador, (b) temperatura do leito, (c) concentração de buteno, (d) vazão de oxigênio, (e) produção, (f) índice de fluidez, e (g) densidade.....	81
<b>Figura 5.1:</b> Produção adimensionalizada, comparando a respostas dos modelos reduzido e completo com a resposta da planta. ....	88
<b>Figura 5.2:</b> Índice de fluidez adimensionalizado, comparando as respostas dos modelos reduzido e completo com a resposta da planta.....	88
<b>Figura 5.3:</b> Atuação da malha de controle de pressão durante a simulação do modelo completo. ....	89
<b>Figura 5.4:</b> Densidade aparente do leito adimensionalizada obtida na simulação do modelo completo. ....	89
<b>Figura 5.5:</b> Altura do leito adimensionalizada obtida na simulação do modelo completo. ....	90
<b>Figura 5.6:</b> Produção adimensionalizada (e) obtida como resultado para o primeiro conjunto de dados da planta industrial, utilizando o modelo reduzido. As demais entradas adimensionalizadas do conjunto de dados são: (a) vazão de catalisador, (b) temperatura do leito, (c) massa do leito e (d) concentração de eteno. ....	91
<b>Figura 5.7:</b> Produção adimensionalizada (e) obtida como resultado para o segundo conjunto de dados da planta industrial, utilizando o modelo reduzido. As demais entradas adimensionalizadas do conjunto de dados são: (a) vazão de catalisador, (b) temperatura do leito, (c) massa do leito e (d) concentração de eteno. ....	92
<b>Figura 5.8:</b> Produção adimensionalizada (e) obtida como resultado para o terceiro conjunto de dados da planta industrial, utilizando o modelo reduzido. As demais entradas adimensionalizadas do conjunto de dados são: (a) vazão de catalisador, (b) temperatura do leito, (c) massa do leito e (d) concentração de eteno. ....	93
<b>Figura 5.9:</b> Produção adimensionalizada (e) obtida como resultado para o quarto conjunto de dados da planta industrial, utilizando o modelo reduzido. As demais entradas adimensionalizadas do conjunto de dados são: (a) vazão de catalisador, (b) temperatura do leito, (c) massa do leito e (d) concentração de eteno. ....	94
<b>Figura 5.10:</b> Produção do modelo completo em malha fechada, para simulações a várias temperaturas do leito.....	95
<b>Figura C.1:</b> Produção adimensionalizada (e) obtida na simulação do primeiro conjunto dados de homopolímero (figura 4.2), as entradas relevantes para esse conjunto de dados são apresentadas adimensionalizadas, e são respectivamente, a vazão de catalisador (a), temperatura do leito (b), massa do leito (c) e concentração de eteno (d).....	113
<b>Figura C.2:</b> Produção adimensionalizada para o segundo conjunto de dados de homopolímero (figura 4.3). ....	114

<b>Figura C.3:</b> Produção adimensionalizada para o primeiro experimento de copolímero com oxigênio (figura 4.5).....	114
<b>Figura C.4:</b> Produção adimensionalizada para o segundo experimento de copolímero com oxigênio (figuras 4.6 e 4.7). ....	115
<b>Figura C.5:</b> Resultado da simulação do modelo reduzido com controlador de produção, para o segundo conjunto de dados de homopolímero (figura 4.3). ....	116
<b>Figura C.6:</b> Resultado da simulação do modelo reduzido com controlador de produção, para o primeiro conjunto de dados de copolímero com oxigênio (figura 4.5).....	116
<b>Figura C.7:</b> Resultado da simulação do modelo reduzido com controlador de produção, para o segundo conjunto de dados de copolímero com oxigênio (figuras 4.6 e 4.7).....	117
<b>Figura C.8:</b> Correlação entre a velocidade de rotação da alimentadora e a vazão de catalisador adimensionalizadas. ....	118

## Lista de Tabelas

<b>Tabela 2.1:</b> Processos de polimerização e condições de operação dos reatores (McAuley et al., 1994).....	4
<b>Tabela 2.2:</b> Comparativo entre os processos de polimerização em fase gás (McAuley et al., 1994).....	4
<b>Tabela 2.3:</b> Concentrações molares típicas do gás na base e no topo do reator.....	6
<b>Tabela 3.1:</b> Reações implementadas no modelo cinético e os componentes envolvidos (marcados em cinza).....	24
<b>Tabela 3.2:</b> Reações de ativação de sítios.....	25
<b>Tabela 3.3:</b> Reações de iniciação de cadeia.....	25
<b>Tabela 3.4:</b> Reação de propagação de cadeia.....	25
<b>Tabela 3.5:</b> Reações de transferência de cadeia.....	26
<b>Tabela 3.6:</b> Reações de desativação de sítios.....	26
<b>Tabela 3.7:</b> Reações de transformação de sítios.....	27
<b>Tabela 3.8:</b> Reações com alquil-alumínio.....	27
<b>Tabela 3.9:</b> Balanços de massa e energia presentes em cada uma das regiões do reator, com o respectivo número de equações, dependendo do número de sítios ( $ns$ ) e monômeros ( $nm$ ) utilizados.....	43
<b>Tabela 3.10:</b> Vetor de entradas do modelo, onde $nm$ representa o número de monômeros e $ns$ o número de sítios.....	53
<b>Tabela 3.11:</b> Parâmetros dos controladores.....	56
<b>Tabela 3.12:</b> Balanços de massa e energia após a redução do modelo, com o respectivo número de equações no modelo, dependendo do número de sítios ( $ns$ ) e do número de monômeros ( $nm$ ) utilizados.....	57
<b>Tabela 3.13:</b> Número de equações diferenciais dos modelos reduzido e completo, em função do número de monômeros e sítios utilizados.....	58
<b>Tabela 3.14:</b> Tempo de execução de uma simulação utilizando o modelo completo e o modelo reduzido.....	58
<b>Tabela 3.15:</b> Entradas do modelo reduzido.....	59
<b>Tabela 3.16:</b> Descrição dos degraus realizados na simulação do modelo completo.....	59
<b>Tabela 4.1:</b> Matriz de sensibilidade da entradas para a saídas, $G_0$ .....	67
<b>Tabela 4.2:</b> Matriz de sensibilidade dos parâmetros cinéticos para as saídas, $W_0$ , onde $K$ e $E$ são, respectivamente, a constante pré-exponencial e a energia de ativação das reações.....	68
<b>Tabela 4.3:</b> Grupos formados a partir da matriz $W_0$ , mostrada na tabela 4.2.....	69
<b>Tabela 4.4:</b> Novos parâmetros incluídos nos grupos da tabela 4.3, no caso de uma redução da tolerância em relação a saída.....	69
<b>Tabela 4.5:</b> Reações implementadas no modelo (tabela 3.1) marcadas em cinza e as reações que serão consideradas na estimação de parâmetros para homopolímero (marcadas com X).....	71
<b>Tabela 4.6:</b> Reações implementadas no modelo (tabela 3.1) marcadas em cinza, as reações que serão consideradas na estimação de parâmetros para copolímero com adição de oxigênio estão marcadas com X, e os * indicam quais as reações já tem seus parâmetros conhecidos a partir da estimação de parâmetros para homopolímero (tabela 4.5).....	76

<b>Tabela 4.7:</b> Matriz de correlação de alguns parâmetros cinéticos estimados.....	83
<b>Tabela 4.8:</b> Desvios padrões relativos dos parâmetros cinéticos estimados, apresentados na tabela 4.7. ....	84
<b>Tabela B.1:</b> Matriz $u_W$ obtida da decomposição em valores singulares de $W_0$ .....	108
<b>Tabela B.2:</b> Matriz $s_W$ obtida da decomposição em valores singulares de $W_0$ . ....	108
<b>Tabela B.3:</b> Matriz $v_W$ mostrando a influência dos parâmetros cinéticos em cada um dos valores singulares. ....	109
<b>Tabela B.4:</b> Matriz $u_G$ obtida da decomposição em valores singulares de $G_0$ . ....	110
<b>Tabela B.5:</b> Matriz $s_G$ obtida pela decomposição em valores singulares da matriz $G_0$ ..	110
<b>Tabela B.6:</b> Matriz $v_G$ obtida a partir da decomposição em valores singulares da matriz $G_0$ .....	110

## **Abstract**

The present work has as objective the development of a generic dynamic model for fluidized bed polymerization reactors capable to predict production, operation conditions, and properties of the product, as the melt index and density. This generic model is then applied to the specific case of the polymerization of ethylene in reactors of the UNIPOL process, using chromium oxide catalyst. In order to obtain a validated model, the kinetic parameters were estimated using experiments accomplished in a UNIPOL pilot plant. A simplified model, related to the model initially proposed, is presented, whose objective is to remove the interaction between the control loop parameters with the kinetic parameters to be estimated, taking advantage of plant measurements not used by the previous model. Together with the parameters estimation, a methodology of sensibility analysis is presented to plan experiments and estimate the parameters.

## Resumo

O presente trabalho tem como objetivo o desenvolvimento de um modelo dinâmico genérico para reatores de polimerização em leito fluidizado com capacidade de prever produção, condições de operação e propriedades do produto, como o índice de fluidez e densidade. Este modelo genérico é então aplicado ao caso específico da polimerização de eteno em reatores do processo UNIPOL, utilizando catalisador de óxido de cromo. De modo a obter um modelo validado, os parâmetros cinéticos são estimados utilizando experimentos realizados em uma planta piloto UNIPOL. Também é apresentado um modelo simplificado em relação ao modelo proposto inicialmente, cujo objetivo é remover as interações dos parâmetros das malhas de controle com os parâmetros cinéticos a serem estimados, aproveitando medidas de planta não utilizadas pelo outro modelo. Junto com a parte de estimação de parâmetros é apresentada a metodologia da análise de sensibilidade para o planejamento de experimentos e estimação de parâmetros.

# Capítulo 1

## Introdução

O presente trabalho tem como objetivo a obtenção de um modelo matemático genérico para a simulação de reatores de polimerização em leito fluidizado, e a sua aplicação para o caso de reatores de polimerização do processo UNIPOL. Dados reais de planta piloto foram utilizados para a estimação de parâmetros cinéticos e validação do modelo.

A modelagem desses reatores tem como principal motivação o aumento de produtividade com qualidade, num setor produtivo de alta competitividade. Por esse motivo a existência de um modelo validado para os reatores tem grande importância para as áreas de controle de processo, desenvolvimento de produtos e processos.

Na área de controle de processos, o modelo validado permite o uso de teorias de controle mais avançadas, que requerem o uso de modelos de planta. Entre estas estão aplicações que exploram a capacidade preditiva do modelo e a inferência *on-line* de variáveis que não estão disponíveis o tempo todo na planta, como o índice de fluidez e a densidade do polímero.

O principal interesse para a área de desenvolvimento de processos estaria na capacidade de analisar diferentes possibilidades de configurações para os reatores e a operação em diferentes condições de operação, verificando os custos e impacto na produção e no produto.

## 1.1 Estrutura da Dissertação

Em cada capítulo é apresentada uma breve revisão sobre os tópicos relacionados a cada assunto, mostrando como os problemas foram abordados por outros autores e como suas idéias foram incorporadas no modelo. Ao final de cada capítulo é disponibilizada a bibliografia utilizada no decorrer do mesmo.

No capítulo 2 pode ser encontrada uma breve descrição do processo UNIPOL, e de outros processos nos quais é possível a aplicação do modelo com pequenas modificações. Também são encontradas informações sobre propriedades, produtos e catalisador.

No capítulo 3 são apresentados dois modelos para o reator de polimerização em leito fluidizado com suas principais considerações, e o modelo cinético para a copolimerização de eteno com propeno, buteno ou hexeno, usando o catalisador de óxido de cromo. Esse modelo cinético é baseado naqueles utilizados para catalisadores do tipo Ziegler-Natta. Também é apresentada a aplicação do método dos momentos, as principais equações utilizadas e a estrutura de controle regulatório do sistema. Um dos modelos tem sua principal aplicação em estudos de controle e de processos, enquanto o segundo é desenvolvido como uma redução do primeiro, tendo como principal objetivo a estimação de parâmetros.

O capítulo 4 apresenta as ferramentas utilizadas, resultados e dificuldades encontradas durante a estimação de parâmetros cinéticos e validação do modelo para a planta piloto UNIPOL. A principal ferramenta utilizada na estimação de parâmetros foi o modelo reduzido desenvolvido no capítulo 3.

No capítulo 5 é apresentada a aplicação do modelo completo desenvolvido no capítulo 3, usando os parâmetros cinéticos obtidos no capítulo 4 com o modelo reduzido, e o resultado do *scale-up* do modelo para a planta industrial.

O capítulo 6 apresenta a conclusão do trabalho e possibilidades para trabalhos futuros.

No Apêndice A é mostrada com mais detalhes a dedução do equacionamento dos momentos utilizados no capítulo 3.

No Apêndice B é apresentada a decomposição em valores singulares das matrizes de sensibilidade apresentadas no capítulo 4.

No Apêndice C é mostrada a metodologia utilizada para corrigir a vazão de catalisador, nos experimentos envolvidos na estimação de parâmetros do capítulo 4.

No Apêndice D é apresentada a notação utilizada ao longo da dissertação.



## Capítulo 2

### Descrição do Processo

Tendo em vista o objetivo de modelagem de um reator de polimerização em leito fluidizado e sua posterior aplicação ao processo UNIPOL, foi realizada nesse capítulo uma revisão sobre a evolução do processo de polimerização de eteno em fase gás, onde o reator fica inserido no processo, principais características do processo e as principais propriedades que caracterizam produto. Também são citados os outros processos de polimerização que utilizam reatores em fase gás e, conseqüentemente, possíveis candidatos a usarem o modelo desenvolvido nesse trabalho para representá-los.

#### 2.1 Os Processos de Polimerização em Fase Gás

McAuley et al. (1994) fazem uma revisão sobre: 1) os processos em fase gás existentes, incluindo o processo UNIPOL; 2) os catalisadores utilizados, incluindo o catalisador de cromo; 3) as reações envolvidas, apresentando um conjunto básico de equações para os catalisadores Ziegler-Natta, onde é citada a possibilidade de utilização da mesma cinética para os catalisadores de cromo; e 4) propriedades e caracterização do polímero.

Zacca (1995) apresenta uma revisão sobre: 1) catalisadores, incluindo o catalisador de cromo; 2) processos de polimerização em fase gás; e 3) a cinética dos catalisadores Ziegler-Natta.

No livro de Peacock (2000) é apresentada uma introdução ao polietileno, processos de produção, propriedades e aplicações.

Os processos em fase gás tem como principal característica a ausência de uma fase líquida na zona de polimerização, com a reação ocorrendo na interface entre o catalisador

sólido e o gás adsorvido pela fase amorfa do polímero. A fase gás mantém a reação fornecendo monômero, misturando as partículas e retirando calor do sistema. A título de comparação, a tabela 2.1, apresentada por McAuley et al. (1994), mostra as principais diferenças entre os processos de polimerização, situando os processos em fase gás entre eles.

**Tabela 2.1:** Processos de polimerização e condições de operação dos reatores (McAuley et al., 1994).

	Processo				
	alta pressão convencional	alta pressão bulk	polimerização em solução	polimerização slurry	Polimerização em fase gás
tipo de reator	tubular ou auto-clave	auto-clave	CSTR	loop or CSTR	leito fluidizado ou agitado
Pressão de operação (bar)	1200-3000	600-800	~100	30-35	30-35
Temperatura (°C)	130-350	200-300	140-200	85-110	80-100
Tipo de polimerização	radicais livres	coordenação	coordenação	Coordenação	Coordenação
Local da polimerização	fase monômero	fase monômero	solvente	Sólido	Sólido
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	0,910-0,930	0,910-0,955	0,910-0,970	0,930-0,970	0,910-0,970
índice de fluidez, (g/10 min)	0,10-100	0,80-100	0,50-105	<0,01-80	<0,01-200

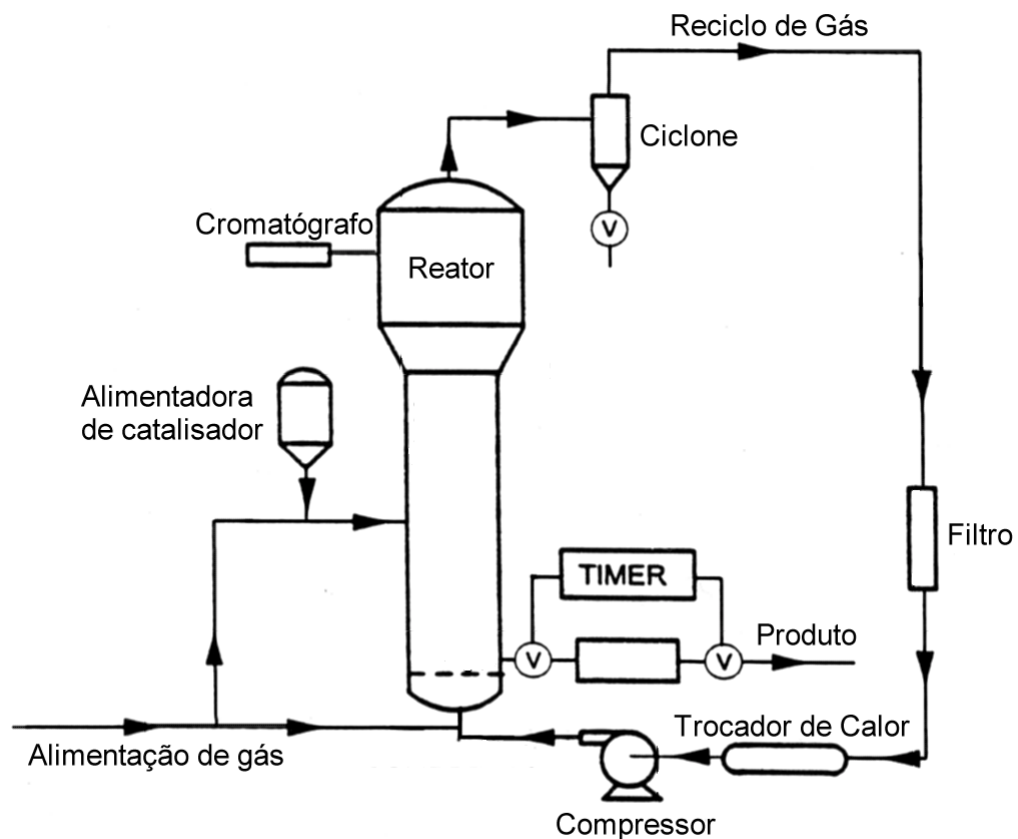
A tabela 2.2 apresentada por McAuley et al. (1994), faz uma comparação entre as principais características dos processos industriais de polimerização em fase gás.

**Tabela 2.2:** Comparativo entre os processos de polimerização em fase gás (McAuley et al., 1994).

	Union Carbide	BASF	AMOCO	BP Chemicals
Tipo de reator	Leito fluidizado	Leito agitado	Leito agitado horizontal	Leito agitado e leito fluidizado
Catalisador	Ti, V e CrCO <sub>3</sub> suportados	CrCO <sub>3</sub> suportado	Ti e CrCO <sub>3</sub> suportados	Ti e CrCO <sub>3</sub> suportados
Tamanho do catalisador (µm)	30-250			~50 (pré-polimerização)
Pressão (bar)	20-30	~35	20-40	15-25
Temperatura (°C)	75-110	100-110	70-110	70-115
Comonômero	1-buteno ou 1-hexeno	1-buteno	Propeno ou 1-buteno	1-buteno ou 1-hexeno
Controle de peso molecular	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> e temperatura	H <sub>2</sub>
Polidispersão	4-30		5-17	6-20
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	0,91-0,97		0,95-0,98	0,91-0,96
partícula de polímero (µm)	500-1300			300-1200

### 2.1.1 Processo UNIPOL

O processo UNIPOL da Union Carbide (figura 2.1), foi o primeiro a ser utilizado comercialmente, com o primeiro reator sendo construído em 1968. Inicialmente o processo foi concebido para a produção de polietileno de alta densidade (PEAD) e posteriormente estendido para a produção de polietileno de baixa densidade linear (PEBDL) em 1975. Sendo que, segundo McAuley et al. (1994), a produção de PEBDL é mais complicada em relação ao PEAD, do ponto de vista operacional, o que leva a um projeto diferenciado dos equipamentos e catalisador para cada um dos produtos.



**Figura 2.1:** Esquema simplificado do processo UNIPOL (McAuley et al., 1994).

O reator consiste de duas zonas, uma zona de reação e uma zona de expansão, tipicamente apresentando razão entre a altura e o diâmetro de 6 a 7,5 para a zona de reação, e de 1,2 para a zona de expansão. Esta última tem como principal função, impedir que partículas sólidas sejam carregadas pelo fluxo de gás para dentro do reciclo de gás. No caso da seção expandida não ser suficiente é possível a existência de ciclones e filtros na linha de reciclo. De modo a manter um bom regime de fluidização no leito, o fluxo de gás requerido no reciclo, deve ser 2-6 vezes o fluxo requerido para manter o leito nas condições de fluidização mínima. A própria fluidização do leito se encarrega de misturar o catalisador injetado no reator com a massa de polímero, evitando assim a formação de pontos quentes no

reator. Antes de se iniciar o fluxo do reciclo de gás, na partida do reator, é necessário a existência de um leito inicial de polímero. A queda de pressão no leito é cerca de 0,068 bar. Abaixo do leito há uma placa que faz a distribuição do gás de reciclo de modo a evitar o assentamento das partículas e posterior aglomeração das mesmas.

Na tabela 2.3 podem ser vistas as concentrações molares típicas do gás na base do reator (saída do reciclo de gás) e no topo do reator (entrada do reciclo de gás).

**Tabela 2.3:** Concentrações molares típicas do gás na base e no topo do reator.

Componente	Localização	
	Base do Reator (%mol)	Topo do Reator (%mol)
Hidrogênio	0,07	0,07
Metano	1,61	1,63
Nitrogênio	26,57	26,95
Etileno	52,72	52,09
Etano	2,91	2,96
Buteno	15,05	15,26
C4 Inertes	1,07	1,04

O catalisador, dosado pela alimentadora, é carregado por um fluxo de nitrogênio e injetado diretamente no leito, de modo a obter uma taxa de produção e, conseqüentemente, um tempo de residência no reator. A concentração de catalisador no produto é normalmente da ordem de 0,005-0,5% mol. A vazão de reciclo de gás é tipicamente cerca de 50 vezes a vazão de alimentação de gases no reator.

O leito é mantido a temperatura constante, pela manipulação da retirada de calor no trocador de calor localizado na corrente de reciclo de gás. No processo UNIPOL há a possibilidade de operar em modo condensado, ou seja, fazendo com que parte do gás de reciclo entre no reator na forma de líquido, retirando mais calor do leito através da evaporação, permitindo desse modo, uma maior taxa de produção no reator.

O reator opera abaixo da temperatura de fusão das partículas, que é entre 90-110 °C para o PEAD e preferencialmente abaixo de 90 °C para o PEBDL, que contém cerca de 15 % mol de comonômero (propeno, buteno ou hexeno).

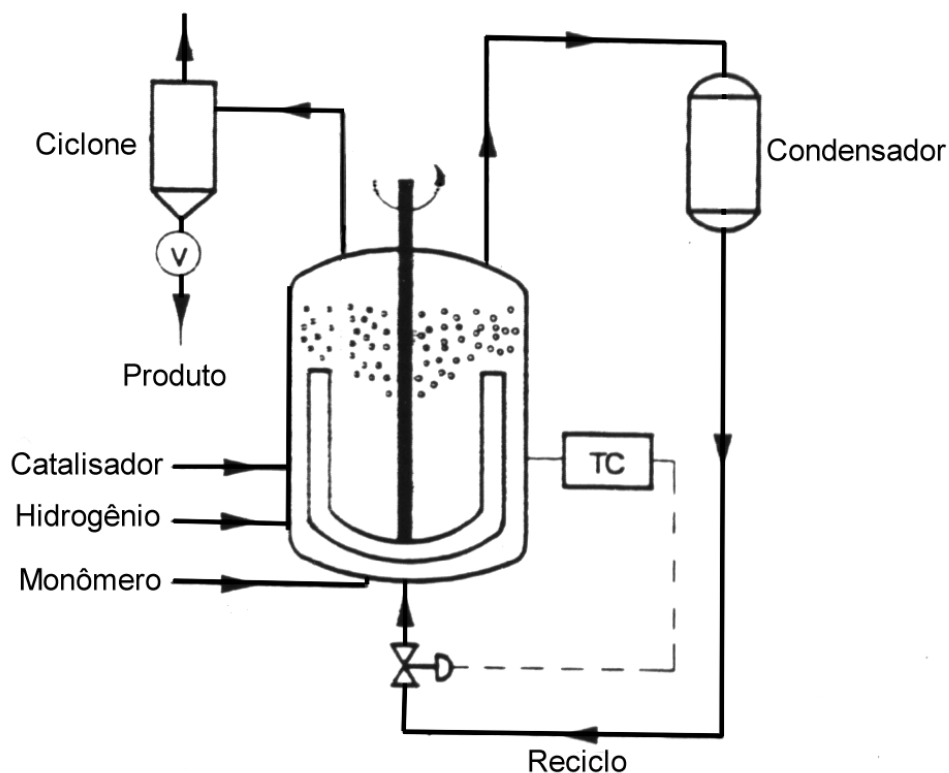
As malhas de controle tipicamente encontradas em reatores fase gás do processo UNIPOL são:

- Controle de nível atuando sobre o tempo do ciclo de descarga do produto;
- Controle de pressão atuando sobre a vazão de eteno;
- Controle de pressão parcial de eteno atuando sobre a vazão de nitrogênio;
- Controle de pressão parcial de hidrogênio atuando sobre a vazão de hidrogênio;
- Controle de temperatura do leito atuando na vazão de água/vapor no trocador de calor;

- Controle de densidade do produto atuando na vazão de buteno ou hexeno;
- Controle de índice de fluidez do produto atuando na vazão de oxigênio (catalisador de cromo) ou na concentração de hidrogênio;
- Controle da taxa de produção atuando na vazão de catalisador;
- Controle da razão entre a velocidade superficial de entrada e a velocidade mínima de fluidização atuando sobre a restrição localizada no reciclo de gás, modificando o fluxo de gás no mesmo.

### 2.1.2 Processo BASF

O processo BASF de polimerização de eteno em fase gás (figura 2.2) foi desenvolvido em 1964, tendo a sua primeira planta comercial entrando em operação em 1976, produzindo PEAD empregando um reator de leito agitado. A agitação do reator é realizada utilizando um agitador tipo ancora, e sua operação ocorre em níveis de pressão e temperatura superiores ao do processo UNIPOL, respectivamente 35 bar e 100-110°C. O polímero é descarregado através de um ciclone. A corrente de reciclo constituída por monômero e agente de transferência de calor (normalmente ciclohexano), é liqüefeita no condensador, e então reinjetada no fundo do reator através de uma válvula, cuja abertura é controlada de modo a manter a temperatura do reator constante.



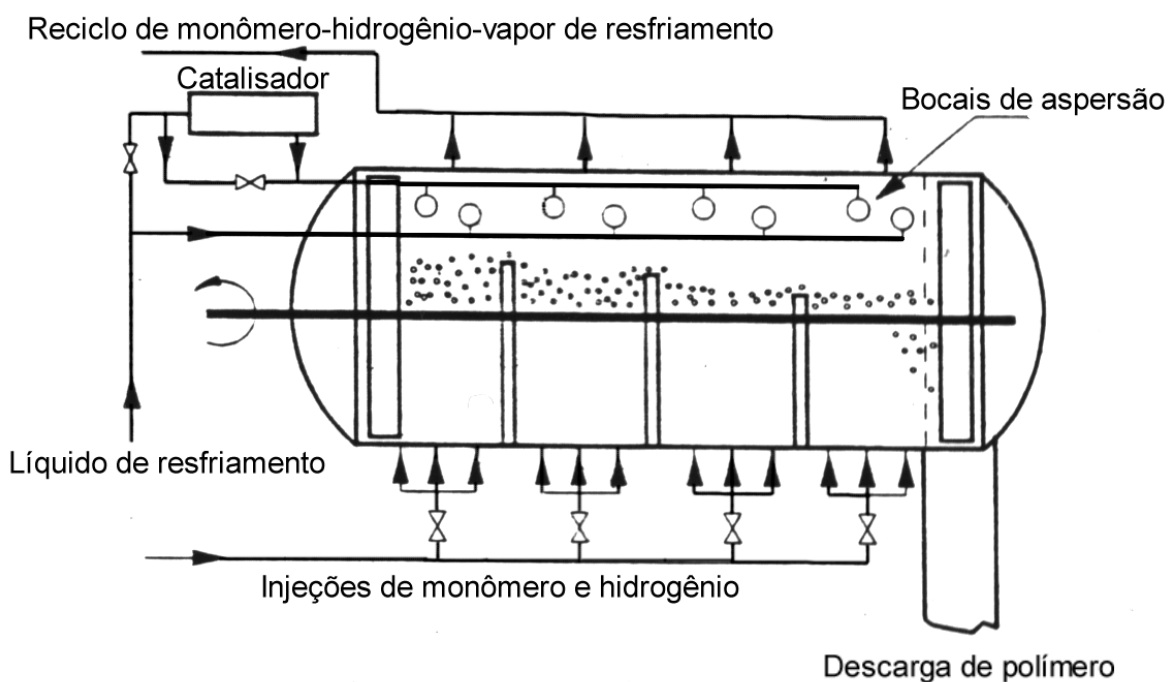
**Figura 2.2:** Processo BASF de polimerização de eteno em fase gás (McAuley et al., 1994).

### 2.1.3 Processo AMOCO

O processo AMOCO de polimerização de eteno em fase gás (figura 2.3) foi desenvolvido pela Standard Oil Company no meio dos anos 70. O reator consiste de um leito agitado dividido horizontalmente em vários compartimentos por vertedouros, a alimentação de gases frescos e do reciclo se dá pelo fundo de cada zona de reação. O reciclo é formado pelo monômero não reagido, hidrogênio e vapor de resfriamento (isobutano ou isopentano). O catalisador e o líquido de resfriamento são injetados através dos aspersores no topo do reator, chegando a cada um dos compartimentos. Os vertedouros se estendem acima da metade da altura do reator, garantindo a ocupação de mais da metade do volume do reator pelo leito, e a medida que a reação prossegue o compartimento transborda o polímero para o próximo compartimento, repetindo-se ao longo do reator até que o polímero chegue na zona de descarga de polímero. A agitação do leito é garantida por agitadores projetados para minimizar movimentos do leito na direção do fluxo de polímero.

O produto descarregado passa por uma região onde é adicionado calor, com o objetivo de tornar o polímero fundido, tornando mais fácil o transporte do mesmo, passando por um tratamento com água e aditivos, para então ser convertido em *pellets*.

A maior diferença entre o processo AMOCO dos demais é que o reator pode ser considerado como vários reatores CSTR em série, com a distribuição de tempos de residência se aproximando de um reator de fluxo empistonado.

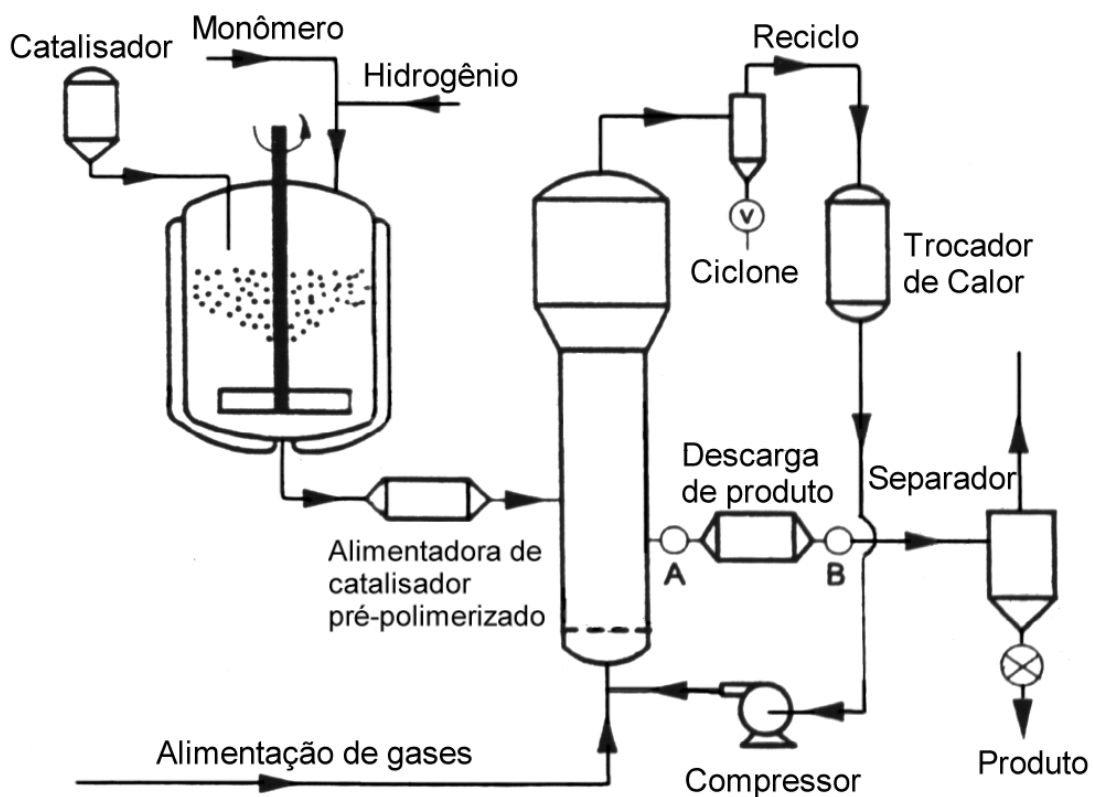


**Figura 2.3:** Processo AMOCO de polimerização de eteno em fase gás (McAuley et al., 1994).

### 2.1.4 Processo BP Chemicals

O processo BP Chemicals (figura 2.4), foi desenvolvido originalmente pela Naphtachimie, pouco depois do processo da Union Carbide, também utilizando-se de um reator de leito fluidizado, com a primeira planta comercial partindo em 1975. A principal diferença em relação ao processo UNIPOL é a adição de um reator (do tipo CSTR) com a função de pré-polimerizar o catalisador, alimentando no reator de leito fluidizado partículas de polímero ao invés de partículas de catalisador.

A vantagem na utilização do reator de pré-polimerização está no controle do tamanho das partículas e da atividade do catalisador. Outro benefício em relação ao processo UNIPOL é a descarga contínua de produto através de uma válvula rotativa, evitando assim as quedas de pressão decorrentes da descarga de produto existentes no processo UNIPOL.



**Figura 2.4:** Esquema do processo BP Chemicals de polimerização de eteno em fase gás (McAuley et al., 1994)

### 2.1.5 Processo Spheripol

O processo Spheripol desenvolvido pela Montell, é constituído normalmente por dois reatores tipo *loop* em série com o objetivo de produzir polipropileno. Algumas dessas plantas podem ter um reator fase gás em série com os dois reatores *loop* de modo a incorporar uma camada de copolímero de eteno e propeno, sendo que o propeno alimentado no reator fase gás é residual dos reatores *loop*.

O catalisador utilizado é do tipo heterogêneo Ziegler-Natta, sendo que este é alimentado em um reator (tipo *loop*) de pré-polimerização, e essa massa inicial de polímero é então injetada no reator primeiro *loop*.

### **2.1.6 Processo Spherilene**

O processo Spherilene foi desenvolvido pela Montell, utilizando dois reatores fase gás em série, para a produção de polietileno, com a adição de comonômeros. O catalisador utilizado é do tipo Ziegler-Natta heterogêneo alimentado a partir de dois reatores *loop* de pré-polimerização em série.

## **2.2 A planta piloto UNIPOL**

Complementando as informações fornecidas na descrição do processo UNIPOL, a planta piloto disponibilizada (esquema da figura 2.1), tem a capacidade de produzir polietileno linear de baixa e de alta densidade, com uma taxa nominal de 10 a 20 kg/h, com um tempo de residência de 2 a 6 horas. Para tanto são necessárias as seguintes matérias-primas: eteno, hidrogênio, buteno, hexeno, nitrogênio, oxigênio e catalisador.

A planta piloto é formada por três áreas principais:

Estocagem de buteno e hexeno;

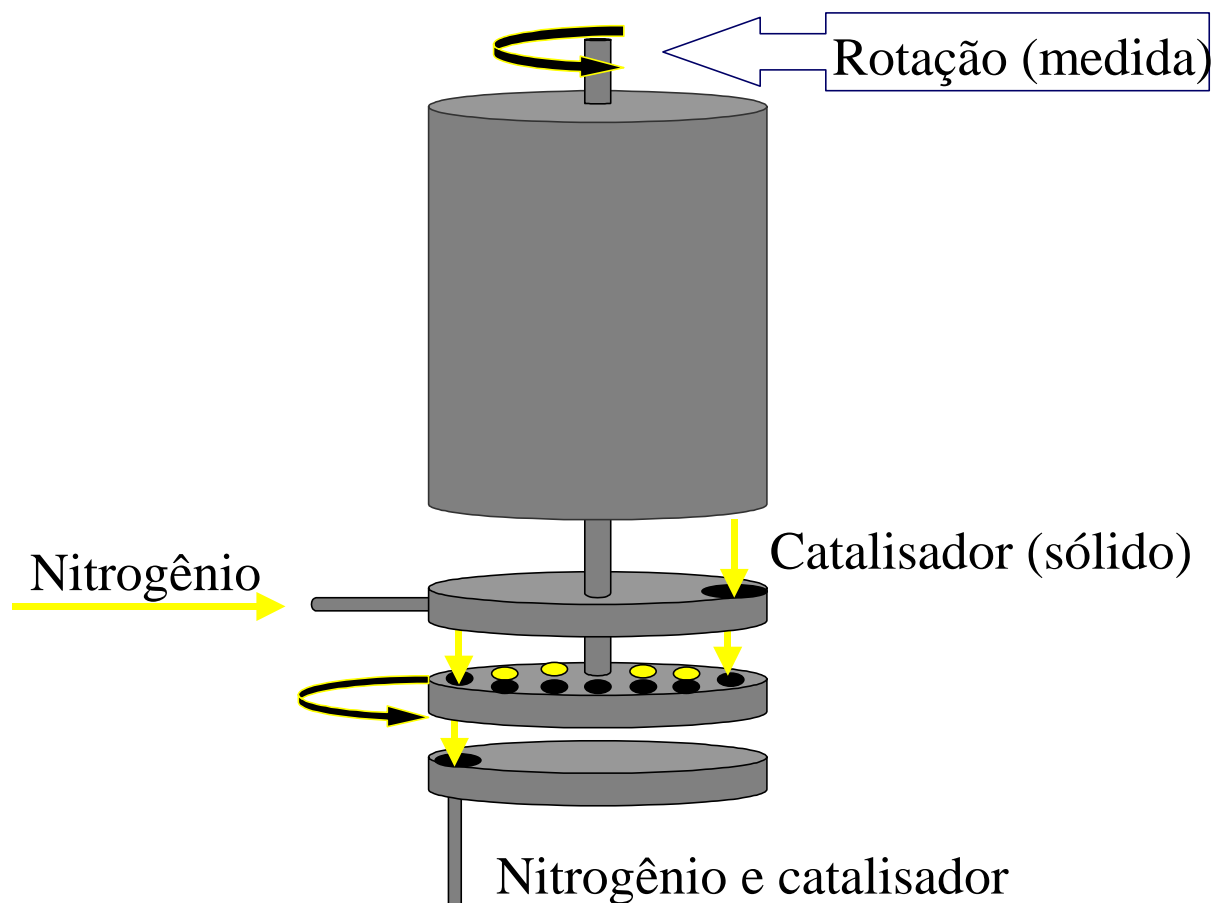
Purificação de matérias primas;

Reação.

O módulo de purificação tem como principal objetivo a remoção de impurezas que reduzem ou desativam a reação (água, oxigênio, monóxido de carbono, dióxido de carbono), sendo constituído por um conjunto de leitos (catalíticos ou peneiras moleculares).

A alimentadora de catalisador (figura 2.5) é constituída, basicamente, de um vaso com um disco contendo vários furos igualmente espaçados em um determinado raio, no fundo do mesmo, acionado por um rotor que atravessa o vaso. Em uma determinada posição o furo se encontra com a sua parte superior aberta para dentro vaso, sendo preenchido pelo catalisador. Na posição oposta o furo é atravessado por uma corrente de nitrogênio, que então arrastará o catalisador para dentro do reator.





**Figura 2.5:** Esquema simplificado da alimentadora de catalisador da planta piloto UNIPOL.

A descarga de produto é iniciada sempre que o nível do leito ultrapassa o *set point* do mesmo. Esse ciclo de descarga é constituído por cinco etapas:

1. O tanque de descarga é despressurizado;
2. A válvula entre o tanque de descarga e o reator é aberta, fazendo com a que a resina preencha o tanque;
3. A válvula é fechada e a resina é purgada com a adição de nitrogênio;
4. A resina é descarregada para o tanque de produto;
5. O tanque de descarga é novamente purgado com nitrogênio, reiniciando o ciclo.

Os cromatógrafos analisam o gás coletado na seção expandida, com uma taxa de amostragem de 4 minutos, fornecendo as concentrações de eteno, buteno, hexeno, hidrogênio e nitrogênio. No caso de operação utilizando catalisador de óxido de cromo, o oxigênio, cuja concentração não é medida em planta, é usado no controle do índice de fluidez, através da manipulação direta da vazão de oxigênio que entra no reator.

As temperaturas são medidas por termopares distribuídos ao longo do reator; as vazões são medidas por placas de orifício (a exceção do reciclo de gás que é medido por um venturi). A pressão é medida através de uma célula de carga.

## 2.3 Produto

O polietileno é uma molécula constituída basicamente de átomos de carbono e hidrogênio, com a cadeia principal formada por átomos de carbono ligados entre si através de ligações covalentes. O produto polietileno não é formado unicamente por moléculas iguais, mas sim por uma distribuição de comprimentos de cadeia. Para ser considerado um polímero, o grau de polimerização deve ser superior a 100 e podendo chegar a 250000, correspondendo a pesos moleculares entre 1400 e 3500000. Polietilenos de baixo peso molecular são chamados de oligômeros e possuem grau de polimerização entre 8 e 100, apresentando-se como graxas e desprovidos de qualquer característica associada aos plásticos. Aqueles que apresentam grau de polimerização abaixo de 8 são gases ou líquidos em condições normais de pressão e temperatura. As moléculas de polietileno podem apresentar insaturações e ramificações.

### 2.3.1 Tipos de polietileno

A grande variedade de polietilenos existente se deve basicamente as ramificações que modificam a natureza do material, podendo variar de simples grupos alcanos até ácidos e ésteres. Em menor escala, essas diferenças podem ser causadas de defeitos na cadeia principal, como grupos vinila. Cadeias principais com poucos defeitos apresentam maior grau de cristalinidade em relação as que apresentam muitos defeitos. As regiões cristalinas apresentam um melhor empacotamento do que as regiões amorfas, fazendo com que a densidade do polímero aumente com o grau de cristalinidade. O grau de cristalinidade é afetado pelo comprimento de cadeia do polímero, devido ao fato que cadeias muito longas têm maior dificuldade para formar cristais.

#### *Polietileno de Alta Densidade*

O polietileno de alta densidade (PEAD) é, estruturalmente, o mais próximo do polietileno puro, ou seja, apresenta poucas ramificações ou defeitos. Isso faz com que essa resina apresente alto grau de cristalinidade, que se reflete nos seus valores de densidade, normalmente entre 0,94-0,97 g/cm<sup>3</sup>. Também pode ser chamado de polietileno linear (PEL).

#### *Polietileno de Baixa Densidade*

Por apresentar uma substancial concentração de ramificações, o polietileno de baixa densidade (PEBD) apresenta um grau de cristalinidade mais baixo em relação ao PEAD, o que resulta numa densidade mais baixa, entre 0,90-0,94 g/cm<sup>3</sup>. Esse tipo de produto é normalmente obtido em reatores de alta pressão, tendo como característica a obtenção de ramificações longas de cadeia.

#### *Polietileno Linear de Baixa Densidade*

As resinas de polietileno linear de baixa densidade (PEBDL) consistem de moléculas de cadeia linear ligadas a grupos alquil, obtidos empregando comonômeros como buteno e hexeno. A separação normal entre esses grupos adicionados é normalmente entre 25 e 100

átomos de carbono. O resultado da adição do comonômero é a redução da densidade, que nesse caso fica entre 0,90-0,94 g/cm<sup>3</sup>.

#### ***Polietileno de Baixíssima Densidade***

O polietileno de baixíssima densidade (PEUBD), é obtido utilizando o mesmo método do PEBDL, só que para concentrações de ramificações muito mais altas, com separação típica entre as ramificações de 7 e 25 átomos de carbono. Como resultado são obtidas densidades entre 0,86-0,90 g/cm<sup>3</sup>.

#### ***Copolímeros de Éster Vinil-eteno***

Dos copolímeros de éster vinil-eteno, o mais utilizado é o copolímero de eteno e acetato de vinila (EVA), produzido em processos de alta pressão como o PEBD, contendo também ramificações curtas e longas. A inclusão do grupo polar acetato faz com que o polímero forme aglomerados. Em pequenas quantidades a resina obtida tem fisicamente o mesmo comportamento do PEBDL, e em maiores níveis de incorporação a resina apresenta comportamento elastomérico. Devido a incorporação do oxigênio, essas resinas apresentam densidades, para uma dada cristalinidade, superiores às resinas contendo apenas carbono e hidrogênio.

#### ***Ionômero***

Os ionômeros são copolímeros de eteno e ácidos acrílicos que foram neutralizados (totalmente ou parcialmente) formando sais fundidos. As condições para essa polimerização são as mesmas que as do PEBD e, em adição aos grupos polares, eles ainda apresentam todos os tipos de ramificações existentes no PEBD. As interações entre os cátions metálicos e os grupos de diferentes cadeias tendem a formar aglomerados. A combinação desses fatores e o fato do alto peso molecular do oxigênio e dos átomos de metal, fazem com que a densidade dessa resina seja a mais alta entre os polietilenos.

#### ***Polietileno Entre-cruzado***

O polietileno com ligações cruzadas é um tipo de polietileno modificado quimicamente de modo a ligar quimicamente cadeias adjacentes de polímero, isso pode ser obtido pela ligação entre átomos de carbono de diferentes moléculas de polímeros ou através do emprego de siloxanos. Essas ligações podem ocorrer de intervalos de dezenas até milhares de átomos de carbono, e o resultado dessa modificação é um aumento da densidade do polímero.

### ***2.3.2 Principais Propriedades e Caracterização***

O grande uso do polietileno atualmente se deve as suas propriedades no estado sólido e ao fato de ser quimicamente inerte, ainda reforçado pelo seu baixo custo e alta processabilidade. As propriedades físicas podem ser obtidas através da escolha correta da resina e do controle de parâmetros do processo. As principais propriedades físicas do polietileno sólido são: densidade, propriedades mecânicas, propriedades térmicas,

propriedades de permeabilidade, propriedades de contato, propriedades ópticas, índice de pureza e biodegradabilidade.

As propriedades do polietileno fundido também apresentam uma elevada importância pelo fato dos processos de conversão do polietileno no produto acabado exigirem que o polietileno passe para o estado fundido.

As propriedades que normalmente são medidas na operação das plantas industriais são a densidade e o índice de fluidez, portanto elas serão descritas a seguir em maiores detalhes.

### ***Densidade***

É uma das medidas mais utilizadas para descrever resinas de polietileno, pelo fato de uma amostra de polietileno poder ter suas propriedades físicas previstas baseado apenas na sua densidade. A natureza semi-cristalina do polietileno é razão pela qual existe a relação entre a densidade e várias propriedades mecânicas. Os fatores que afetam a densidade são os mesmos que afetam a cristalinidade. Esses fatores são, em ordem decrescente de influência: a quantidade de ramificações, peso molecular, grau de orientação e taxa de cristalização.

### ***Índice de fluidez***

O índice de fluidez (IF), chamado em inglês de *melt index* (MI) ou *melt flow index* (MFI), é um modo de caracterizar uma resina, definido como o peso em gramas de polímero que é extrudado através de um capilar padrão sob uma carga fixa durante um determinado tempo. O índice de fluidez é utilizado normalmente para polietileno, enquanto que o *melt flow ratio* (MFR) é, mais uma forma de caracterizar outros polímeros, expressando a razão entre dois MI medidos com diferentes cargas.

O que resulta dessa medição é um valor que reflete a facilidade do polímero fundido para fluir, ou seja, uma relação inversa com a viscosidade. Esse valor é influenciado principalmente pelo peso molecular médio e, em seguida, pela distribuição de peso molecular e da quantidade de ramificações longas.

Peacock (2000) cita que o erro experimental da medição de índice de fluidez é de cerca de 1,7-5,6%, enquanto que o erro experimental quando são utilizados vários laboratórios pode chegar a cerca de 5-16%.

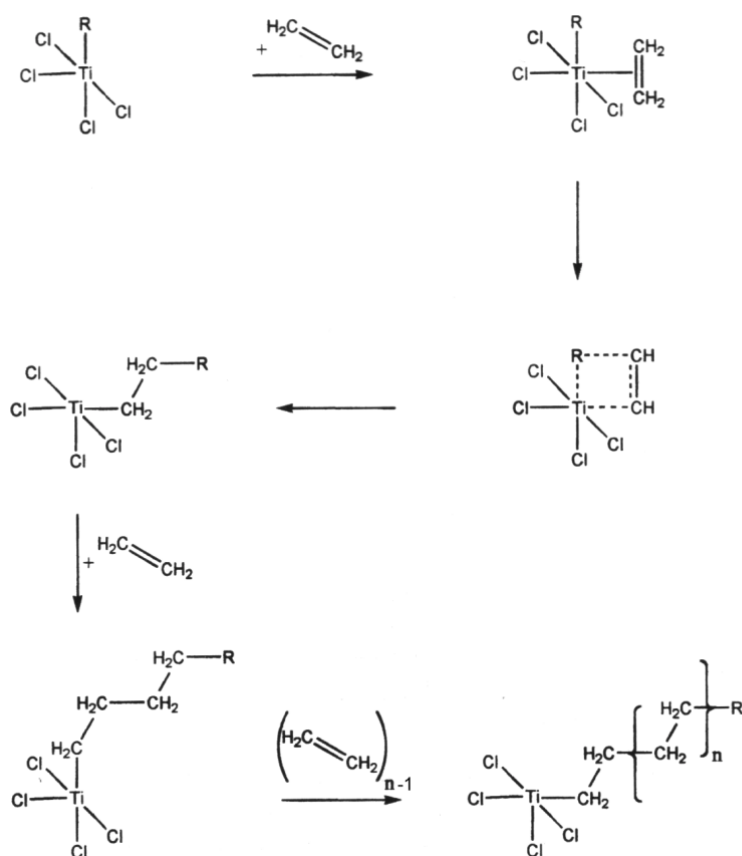
## **2.4 Catalisador**

Existem dois métodos comerciais para a produção de polietileno, um deles utiliza catalisadores tipo Ziegler-Natta e o outro utiliza óxidos metálicos.

### 2.4.1 Ziegler-Natta

Uma grande variedade de catalisadores estão inseridos nessa categoria, sendo utilizados para produção de outros polímeros, além do polietileno, tendo a capacidade de produzir tanto homopolímero quanto copolímero, em condições de baixa temperatura e de baixa pressão.

O catalisador Ziegler-Natta é constituído por um complexo de base metálica (alquil ou aieto) com um sal metálico de transição, esses metais base podem ser do grupo I e III da tabela periódica, podendo ser utilizados em conjunto com metais de transição do grupo IV e VIII. Um exemplo comum para a produção de polietileno de alta densidade são os complexos de trietil-alumínio ( $\text{AlEt}_3$ ) com tetracloreto de titânio ( $\text{TiCl}_4$ ). A figura 2.6 ilustra o mecanismo de polimerização por coordenação do eteno com este tipo de catalisador, onde R é o radical livre.

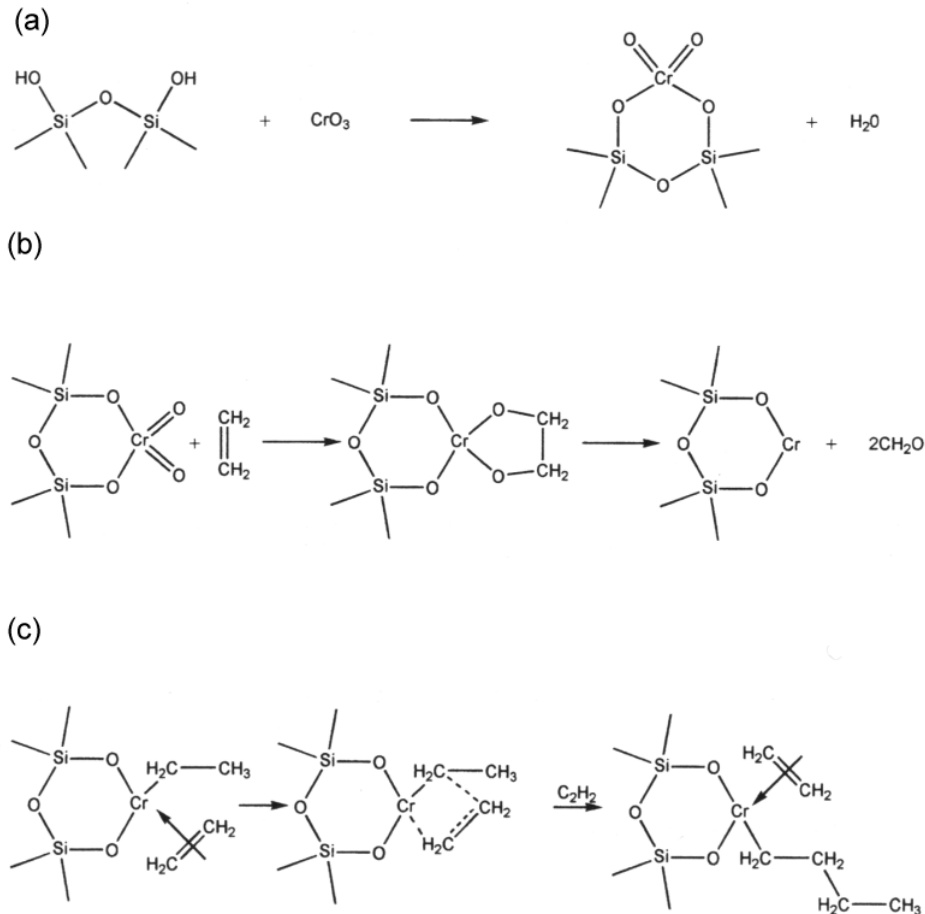


**Figura 2.6:** Polimerização de eteno utilizando catalisador Ziegler-Natta (Peacock, 2000)

Pode ser utilizado na polimerização em solução, geralmente em forma solúvel (catálise homogênea), e em reatores fase gás e *slurry* suportado em materiais como sílica (catálise heterogênea).

### 2.4.2 Óxido de Cromo

Os catalisadores de óxido metálico para produção de polietileno são produzidos por dois métodos, o processo Phillips e o processo Standard Oil (conhecido também como Indiana). O primeiro trabalha com catalisadores de óxido de cromo enquanto o segundo trabalha com óxido de molibdênio. Os catalisadores de cromo são os mais utilizados para a produção de polietileno de alta densidade. A figura 2.7 ilustra o processo de formação do catalisador de óxido de cromo e o mecanismo de polimerização por coordenação do eteno.



**Figura 2.7:** (a) processo de formação do catalisador (b) redução para uma valência mais baixa, estado ativado (c) possível forma como ocorre a reação de polimerização (Peacock, 2000).

## 2.5 Bibliografia

McAuley, K. B., Xie, T., Hsu, J.C.C., Bacon, D.W.; **Gas Phase Ethylene Polymerization: Production Process, Polymer Properties, and Reactor Modeling**; *Ind. Eng. Chem. Res.*, 33, 449-479, 1994;

Peacock, A.J.; **Handbook of Polyethylene**; *Marcel Dekker, Inc., Basel, New York*, 2000;

Zacca, J.J.; **Distributed Parameter Modelling of the Polymerization of Olefins in Chemical Reactors**; *PhD Thesis, University of Wisconsin – Madison*, 1995;





## Capítulo 3

### Modelagem

Ao começar o trabalho de modelagem deve-se ter em vista o objetivo final ao qual o modelo deve servir. Nesse caso, a aplicação mais direta desse modelo deverá ser na área de controle de processos, na melhoria do controle regulatório e de qualidade do produto.

O desenvolvimento do modelo teve como foco o reator do processo UNIPOL, mas nunca se perdeu de vista o seu futuro uso em outros processos que apresentam reatores do tipo fase gás, como o processo Spheripol e Spherilene. Optou-se inicialmente pela modelagem da planta piloto, pelo fato da mesma estar disponível para realização de experimentos e, posteriormente o modelo pode ser aplicado para a planta industrial.

A cinética utilizada também deve ser abrangente o suficiente para cobrir os tipos de catalisador utilizados e algumas peculiaridades que porventura possam existir nos outros processos. No caso, o catalisador escolhido foi o de óxido de cromo, pelo fato dele ser utilizado por mais tempo em produção no reator em questão, e também por não se ter total compreensão dos seus efeitos.

Nesse capítulo são apresentados dois modelos, um modelo que será chamado de modelo completo é desenvolvido visando estudos de processo e de controle, e o segundo, chamado de modelo reduzido é desenvolvido a partir do modelo completo, com o objetivo de ser utilizado na estimação de parâmetros cinéticos.

#### 3.1 Revisão

O trabalho que iniciou a modelagem de reatores de polimerização em fase gás foi Choi e Ray (1985), onde realizou-se um estudo sobre o comportamento dinâmico de um reator de

polimerização em leito fluidizado. Para tanto foi desenvolvido um modelo de reator levando em conta a transferência de massa e calor em leito fluidizado, cujas correlações para o leito fluidizado foram obtidas, principalmente, a partir de Kunii e Levenspiel (1991).

Lagemann (1989) apresenta um modelo de reator de polimerização em fase-gás desenvolvido com base em Choi e Ray (1985), que foi implementado posteriormente no *software* de simulação comercial POLYRED (Ray, 1997). Apresenta também o modo como foram tratadas várias propriedades, os balanços de massa e energia, e os momentos do polímero.

McAuley (1991) apresenta um extenso trabalho que aborda os seguintes tópicos: *i*) análise dos principais problemas encontrados no controle dos reatores de polimerização e uma breve descrição do processo; *ii*) desenvolvimento de um modelo cinético para dois sítios (para catalisadores do tipo Ziegler-Natta), mostrando como utilizá-lo para obter previsões de produção, peso molecular médio e incorporação de comonômero; *iii*) desenvolvimento de um modelo dinâmico, utilizando a cinética previamente abordada, para uso em estudos de controle de produção e de propriedades; *iv*) metodologia para o cálculo de propriedades on-line; *v*) otimização de transições; e *vi*) controle de propriedades e atualização de parâmetros do modelo para utilização em controle.

McAuley et al. (1994a) fazem uma comparação dos resultados obtidos a partir de simulações de um modelo de reator em leito fluidizado, semelhante a Choi e Ray (1985) e um modelo de reator assumindo mistura perfeita (CSTR), com equações de fluidização para manter o tempo de residência das fases sólida e gasosa próximos do real. A conclusão de McAuley et al. (1994a) foi de que o modelo de leito fluidizado pode ser aproximado por um reator assumindo mistura perfeita. Neste estudo também são feitas algumas modificações nas equações de fluidização usadas por Choi e Ray (1985).

McAuley et al. (1994b) fazem uma revisão extensiva sobre o processo de polimerização em fase gás, catalisador, modelagem cinética e de reatores, propriedades e caracterização de produtos. Na modelagem cinética é apresentado um conjunto básico de reações para dois sítios, semelhante ao usado em McAuley (1991), podendo ser estendido para catalisadores de óxido de cromo. Também são mostradas as duas possíveis linhas para modelagem do reator, como um leito fluidizado, com transferência de massa e calor entre as fases (Choi e Ray, 1985, Talbot, 1990, McAuley et al., 1994a), e a outra, na qual o reator é considerado como perfeitamente misturado (CSTR) (McAuley et al., 1994a).

McAuley et al. (1995) utilizam um modelo de reator CSTR e fazem uma análise das condições de operação na estabilidade do mesmo. Citam que a transferência de calor para as paredes do reator causa diferenças entre as dinâmicas de reatores de diferentes escalas. Chegam a conclusão que podem obter resultados semelhantes ao do modelo utilizado por Choi e Ray (1985), com um modelo sem a consideração de transferência de massa e calor entre múltiplas fases. Também concluem que a dinâmica do reator pode ser modificada pelo uso de outro sitio ativo com diferentes parâmetros cinéticos.

No trabalho desenvolvido por Zacca (1995) pode ser encontrado um modelo para reator de polimerização em leito fluidizado baseado no modelo de Choi e Ray (1985), reações para catalisador do tipo Ziegler-Natta e a definição da distribuição de momentos do polímero para cadeias em crescimento (vivo), cadeias terminadas (morto) e *bulk*, que é a soma das cadeias em crescimento e terminadas.

Xie et al. (1995) fazem um estudo da influência dos parâmetros cinéticos no peso molecular médio em massa do polímero, utilizando o modelo cinético apresentado em McAuley et al. (1994b) e considerando o reator de leito fluidizado como perfeitamente misturado (CSTR) (McAuley et al., 1994a). Os parâmetros cinéticos utilizados foram os mesmos utilizados por McAuley (1991).

No *software* comercial POLYRED (Ray, 1997), o método utilizado para manter o reator no ponto de operação correto, chamado de “controlador perfeito”, não passa de um cálculo de quanto deve valer a variável manipulada para que a variável controlada fique no *set point*, ou seja, na condição da planta real. O modelo de reator utilizado no *software* POLYRED foi baseado no trabalho de Lagemann (1989).

## 3.2 Considerações sobre o modelo do reator

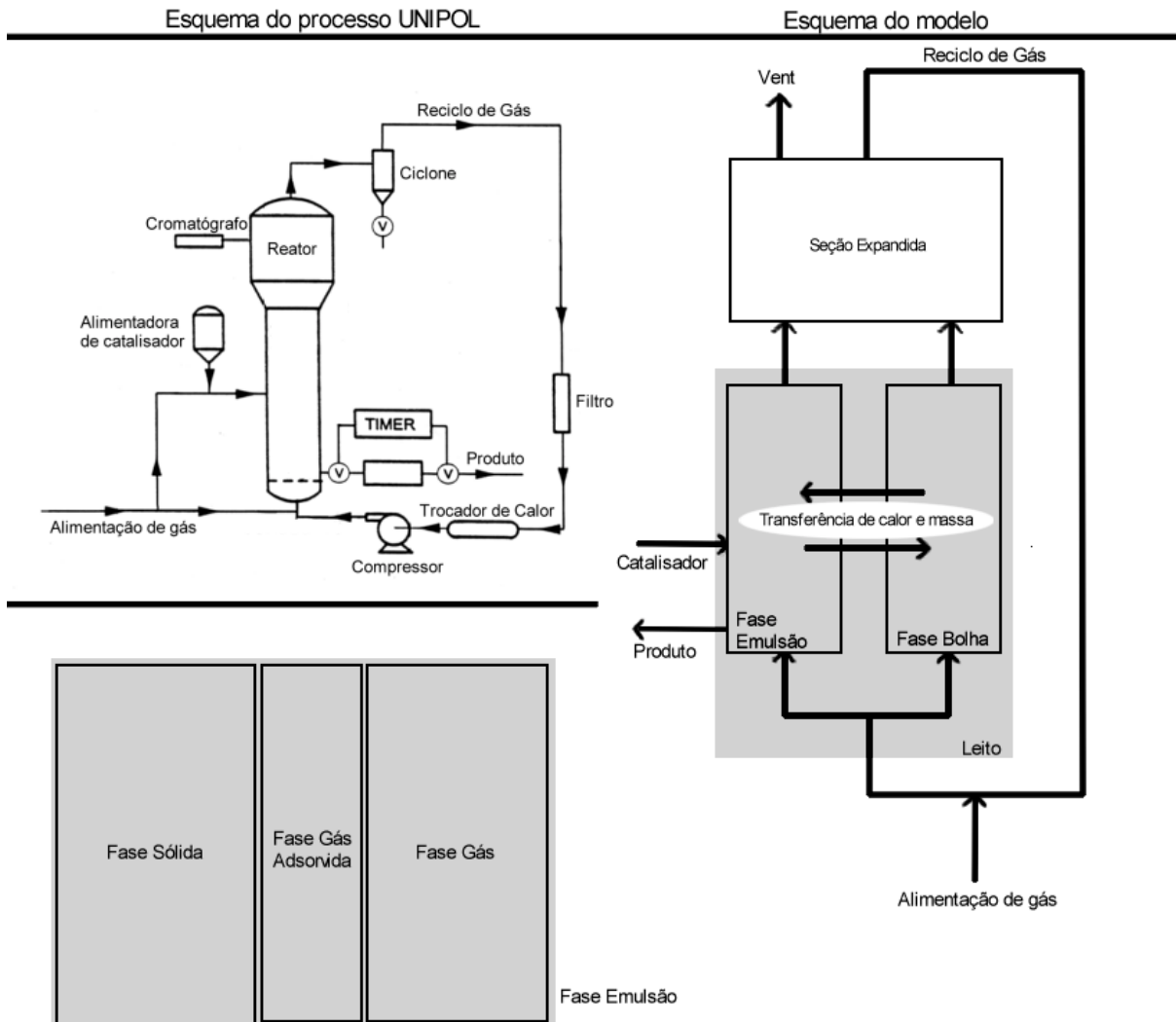
O reator é modelado como um vaso, que tem uma região ocupada por um leito fluidizado onde ocorre a reação (Kunni e Levenspiel, 1991, Choi e Ray, 1985) e uma região chamada de seção expandida, que tem como objetivo misturar os gases provenientes do leito fluidizado e servir como reservatório de componentes gasosos.

A perda de calor através das paredes do reator não é considerada no equacionamento do modelo, pelo fato da mesma representar uma pequena parcela da remoção do calor gerado pela reação. Em McAuley et al. (1995) cita-se a possibilidade de mudança da dinâmica com a escala do reator (piloto para industrial), como estando associado as perdas de calor para parede.

Os gases incluídos na modelagem são os monômeros (eteno, buteno e hexeno), hidrogênio, nitrogênio, oxigênio e impurezas, todos considerados como gases ideais.

O reciclo de gás existente nos reatores de leito fluidizado é incluído no modelo através de um balanço estacionário que recebe o gás proveniente do topo do reator e o realimenta na base do mesmo, no meio do caminho é adicionada a corrente de alimentação dos componentes gasosos e é feita a remoção de calor do sistema através de um trocador de calor.

Na figura 3.1 pode ser visto como o modelo é representado em relação ao esquema simplificado mostrado em McAuley et al. (1994a), e, como cada região do reator se relaciona com as demais, assim como a forma com que cada uma das regiões é subdividida.



**Figura 3.1:** Esquema simplificado do reator (McAuley et al., 1994a) e esquema do modelo do reator.

### 3.2.1 Leito fluidizado

O leito fluidizado é dividido em duas fases distintas: a fase emulsão e a fase bolha. Elas se relacionam através das transferências de calor e massa, dadas pelas equações de fluidização encontradas em Kunii e Levenspiel (1991), utilizadas por Choi e Ray (1985), as quais Lagemann (1989) e McAuley et al. (1994a) sugerem algumas modificações, discutidas no item 3.5.

#### *Fase Emulsão*

A fase emulsão é constituída por três fases distintas distribuídas de forma homogênea, a fase sólida (polímero, catalisador e co-catalisador - alquil-alumínio), a fase gás formada pelo gás em fluxo para manter condições de mínima fluidização, e a fase gás adsorvida pelo polímero, sempre associada a fase sólida. Na fase emulsão ocorre a adição de catalisador e a retirada de produto, com as mesmas propriedades da fase emulsão.

Considera-se que todo calor gerado no reator é originário da reação de propagação de cadeia e está totalmente distribuído uniformemente na fase emulsão.

A fase sólida da emulsão é constituída pelo polímero gerado pela reação e considerada isenta de gás, com sua densidade e índice de fluidez dados por correlações, obtidas de McAuley (1991) e Peacock (2000). O grau de inchamento e cristalinidade da partícula são considerados constantes.

A fase gás adsorvida é constituída pelo gás que se encontra adsorvido no polímero amorfo da fase sólida e no espaço não ocupado pelo polímero no interior das partículas, dado pelo inchamento da partícula. Esse gás se encontra em equilíbrio com a fase gás da emulsão, sendo essa relação descrita por Hutchinson (1995).

As reações que ocorrem na fase sólida e que envolvem componentes gasosos, utilizam a composição da fase gás adsorvida no cálculo de suas taxas de reação.

A fase gás é formada pelo fluxo de gás necessário para manter a fase emulsão nas condições de mínima fluidização.

#### ***Fase Bolha***

A fase bolha é considerada em estado quasi-estacionário, composta por bolhas de gás em fluxo empistonado, sendo que o gás que a compõe é aquele que excede o necessário para manter a fase emulsão nas condições de mínima fluidização.

### **3.3 Modelo cinético**

O modelo cinético desenvolvido a seguir foi baseado nos trabalhos de McAuley (1991), McAuley et al. (1994b) e Zacca (1995), para catalisadores do tipo vanádio/titânio (Ziegler-Natta). Segundo McAuley et al. (1994b) a cinética utilizada para catalisadores Ziegler-Natta pode ser estendida para catalisadores de cromo (Phillips). Na tabela 3.1 são mostradas as reações implementadas e os componentes envolvidos nas respectivas reações.

Assume-se que todas as reações seguem o modelo de Arrhenius (equação 3.1) e que o comprimento de cadeia do polímero não afeta as taxas de reação (McAuley et al., 1994b).

$$k = K.e^{-E/R.T} \quad (3.1)$$

onde  $k$  é a velocidade da reação,  $K$  é a constante pré-exponencial,  $E$  é a energia de ativação,  $R$  é a constante dos gases e  $T$  é a temperatura do leito.

**Tabela 3.1:** Reações implementadas no modelo cinético e os componentes envolvidos (marcados em cinza).

	<i>Monômero</i>	<i>Hidrogênio</i>	<i>Oxigênio</i>	<i>Impurezas</i>	<i>Alquil-Alumínio</i>	<i>Espontânea</i>
<b>Ativação de sítios</b>						
<b>Iniciação de cadeia</b>						
<b>Propagação de cadeia</b>						
<b>Transferência de cadeia</b>						
<b>Desativação de sítios</b>						
<b>Transformação de sítios</b>						
<b>Reações com alquil-alumínio</b>						

### 3.3.1 Equações cinéticas

A seguir são listadas todas as equações cinéticas incluídas na modelagem do reator, cada uma com sua respectiva taxa de reação ( $R$ ), onde o primeiro índice subscrito representa o tipo de reação ou as espécies envolvidas na reação (no caso da iniciação e propagação) e o segundo sempre representará as espécies envolvidas na reação. O primeiro índice sobrescrito se refere ao tipo de sítio ( $k$ ) e o segundo quando existir se refere ao vetor que indica o número de monômeros de cada tipo incorporados a uma molécula de polímero ( $\bar{n}$ ). A mesma notação é utilizada nas constantes cinéticas ( $k$ ) e para a ordem de reação ( $O$ ).

O primeiro índice subscrito pode se referir a ativação de sítios ( $a$ ), iniciação de cadeia com monômero tipo  $i$  ( $P_{0i}$ ), propagação de cadeia de polímero terminado em monômero  $i$  com monômero  $j$  ( $P_{ij}$ ), transferência de cadeia ( $c$ ), desativação de sítios ( $d$ ), transformação de sítios ( $t$ ), reativação de sítios ( $r$ ) e reações com alquil-alumínio ( $e$ ).

Os componentes gasosos que aparecem nas taxas de reação são aqueles presentes na fase gás adsorvida os monômeros ( $M_{gs,i}$ ), hidrogênio ( $H_{gs}$ ), nitrogênio ( $N_{gs}$ ), oxigênio ( $O_{gs}$ ) e impurezas ( $X_{gs}$ ). Os demais se referem a componentes existentes na fase sólida, sítios potenciais ( $C_p$ ), sítios ativos de tipo  $k$  ( $P_{\sigma}^k$ ), sítios mortos ( $C_d$ ), sub-produto ( $B$ ), polímero vivo de comprimento de cadeia  $\bar{n}$  do tipo  $k$  e terminado em monômero tipo  $i$  ( $P_{\bar{n},i}^k$ ) e polímero morto de comprimento de cadeia  $\bar{n}$  do tipo  $k$  ( $D_{\bar{n}}^k$ ), alquil-alumínio ( $A$ ).

**Ativação de sítios**

Apesar dos sítios entrarem na forma ativada, existe um tempo de indução no catalisador de cromo, que pode ser representado pelas reações de ativação de sítios. As reações de ativação de sítios incluídas no modelo são listadas na tabela 3.2.

**Tabela 3.2:** Reações de ativação de sítios.

Por Hidrogênio	$C_p + H_2 \rightarrow P_0^k$	$R_{aH}^k = k_{aH}^k \cdot C_p \cdot [H_{gs}]^{O_{aH}^k}$
Por Alquil-alumínio	$C_p + A \rightarrow P_0^k + B$	$R_{aA}^k = k_{aA}^k \cdot C_p \cdot [A]^{O_{aA}^k}$
Por Monômero $i$	$C_p + M_i \rightarrow P_0^k + M_i$	$R_{aMi}^k = k_{aMi}^k \cdot C_p \cdot [M_{gs,i}]^{O_{aMi}^k}$
Espontânea	$C_p \rightarrow P_0^k$	$R_{aSp}^k = k_{aSp}^k \cdot C_p$

onde o segundo índice subscrito se refere a hidrogênio ( $H$ ), alquil-alumínio ( $A$ ), monômero  $i$  ( $Mi$ ) e espontânea ( $Sp$ );  $C_p$  é a concentração de sítios potenciais.

**Iniciação de Cadeia**

As reações de iniciação de cadeia (tabela 3.3) representam a primeira ligação entre um sítio ativo e um monômero, a partir do qual o polímero continua a se desenvolver. Os sítios ativos que participam dessa reação são gerados pelas reações de ativações e transferência de cadeia.

**Tabela 3.3:** Reações de iniciação de cadeia.

Por Monômero $i$	$P_0^k + M_i \rightarrow P_{\delta_i,i}^k$	$R_{P0i}^k = k_{P0i}^k \cdot P_0^k \cdot [M_{gs,i}]$
------------------	--	--

onde o índice subscrito,  $P0i$ , se refere a sítio ativo com monômero  $i$ .

**Propagação de Cadeia**

As reações de propagação de cadeia são aquelas responsáveis pelo crescimento das cadeias de polímero, conforme o descrito na tabela 3.4.

**Tabela 3.4:** Reação de propagação de cadeia.

Por Monômero $j$	$P_{\bar{n},i}^k + M_j \rightarrow P_{\bar{n}+\delta_j,j}^k$	$R_{Pji}^{k,\bar{n}} = k_{Pji}^k \cdot P_{\bar{n},i}^k \cdot [M_{gs,j}]^{O_{Pji}^k}$
------------------	--	--

onde o segundo índice subscrito,  $Pji$ , se refere a polímero de grupo terminal  $i$  com monômero  $j$ .

**Transferência de Cadeia**

As reações de transferência de cadeia (tabela 3.5) são responsáveis pela terminação das cadeias em crescimento, liberando o sítio ativo para iniciar uma nova cadeia.

**Tabela 3.5:** Reações de transferência de cadeia.

Para Hidrogênio	$P_{\bar{n},i}^k + H_2 \rightarrow P_0^k + D_{\bar{n}}^k$	$R_{cHi}^{k,\bar{n}} = k_{cHi}^k \cdot P_{\bar{n},i}^k \cdot [H_{gs}]^{O_{cHi}^k}$
Para Oxigênio	$P_{\bar{n},i}^k + O_2 \rightarrow P_0^k + D_{\bar{n}}^k$	$R_{cOi}^{k,\bar{n}} = k_{cOi}^k \cdot P_{\bar{n},i}^k \cdot [O_{gs}]^{O_{cOi}^k}$
Espontânea	$P_{\bar{n},i}^k \rightarrow P_0^k + D_{\bar{n}}^k$	$R_{cSpi}^{k,\bar{n}} = k_{cSpi}^k \cdot P_{\bar{n},i}^k$
Para Monômero $j$	$P_{\bar{n},i}^k + M_j \rightarrow D_{\bar{n}}^k + P_{\bar{\delta},j}^k$	$R_{cMji}^{k,\bar{n}} = k_{cMji}^k \cdot P_{\bar{n},i}^k \cdot [M_{gs,j}]^{O_{cMji}^k}$

onde o segundo índice subscrito se refere a polímero de grupo terminal  $i$  com hidrogênio ( $Hi$ ), com oxigênio ( $Oi$ ), espontânea ( $Sp*i*$ ) ou com monômero  $j$  ( $M*j*i$ ).

### Desativação de sítios

As reações de desativação de sítios (tabela 3.6) fazem com que os sítios ativos e as cadeias de polímero em crescimento, convertam-se, respectivamente, em sítios mortos e cadeias de polímero morto. Considera-se que as velocidades das reações de desativação independem da existência ou não de cadeia de polímero no sítio, assim sendo, os parâmetros cinéticos para as reações envolvendo sítios ativos e polímero vivo são os mesmos.

**Tabela 3.6:** Reações de desativação de sítios.

Por Hidrogênio	$P_{\bar{n},i}^k + H_2 \rightarrow C_d + D_{\bar{n}}^k$	$R_{dHi}^{k,\bar{n}} = k_{dHi}^k \cdot P_{\bar{n},i}^k \cdot [H_{gs}]^{O_{dHi}^k}$
	$P_0^k + H_2 \rightarrow C_d$	$R_{dH0}^k = k_{dH0}^k \cdot P_0^k \cdot [H_{gs}]^{O_{dH0}^k}$
Por Alquil-alumínio	$P_{\bar{n},i}^k + A \rightarrow C_d + D_{\bar{n}}^k$	$R_{dAi}^{k,\bar{n}} = k_{dAi}^k \cdot P_{\bar{n},i}^k \cdot [A_s]^{O_{dAi}^k}$
	$P_0^k + A \rightarrow C_d$	$R_{dA0}^k = k_{dA0}^k \cdot P_0^k \cdot [A_s]^{O_{dA0}^k}$
Por Oxigênio	$P_{\bar{n},i}^k + O \rightarrow C_d + D_{\bar{n}}^k$	$R_{dOi}^{k,\bar{n}} = k_{dOi}^k \cdot P_{\bar{n},i}^k \cdot [O_{gs}]^{O_{dOi}^k}$
	$P_0^k + O \rightarrow C_d$	$R_{dO0}^k = k_{dO0}^k \cdot P_0^k \cdot [O_{gs}]^{O_{dO0}^k}$
Por Impurezas	$P_{\bar{n},i}^k + X \rightarrow C_d + D_{\bar{n}}^k$	$R_{dXi}^{k,\bar{n}} = k_{dXi}^k \cdot P_{\bar{n},i}^k \cdot [X_{gs}]^{O_{dXi}^k}$
	$P_0^k + X \rightarrow C_d$	$R_{dX0}^k = k_{dX0}^k \cdot P_0^k \cdot [X_{gs}]^{O_{dX0}^k}$
Espontânea	$P_{\bar{n},i}^k \rightarrow C_d + D_{\bar{n}}^k$	$R_{dSpi}^{k,\bar{n}} = k_{dSp}^k \cdot P_{\bar{n},i}^k$
	$P_0^k \rightarrow C_d$	$R_{dSp0}^k = k_{dSp}^k \cdot P_0^k$

onde o segundo índice subscrito se refere a polímero vivo de grupo terminal  $i$  ou sítio ativo com hidrogênio ( $Hi$  ou  $H0$ ), com alquil-alumínio ( $Ai$  ou  $A0$ ), com oxigênio ( $Oi$  ou  $O0$ ), com impurezas ( $Xi$  ou  $X0$ ) ou espontânea ( $Sp*i*$  ou  $Sp0$ ). Como os parâmetros cinéticos são iguais para os sítios ativos e o polímero vivo, não são escritos os índices  $i$  e  $0$ .

### Transformação de Sítios

As reações de transformação de sítios (tabela 3.7) foram incluídas no modelo com o objetivo de capturar efeitos de tempo de residência nas propriedades do produto, utilizando um segundo tipo de sítio.



**Tabela 3.7:** Reações de transformação de sítios.

Espontânea	$P_{\bar{n},i}^k \rightarrow P_0^l + D_{\bar{n}}^k$	$R_{tSpi}^{kl,\bar{n}} = k_{tSp}^{kl} \cdot P_{\bar{n},i}^k$
	$P_0^k \rightarrow P_0^l$	$R_{tSp0}^{kl} = k_{tSp}^{kl} \cdot P_0^k$

onde o primeiro termo sobrescrito  $kl$  representa o tipo de sítio consumido ( $k$ ) e o sítio gerado ( $l$ ) pela reação. Os termos subscritos  $Spi$  e  $Sp0$  representam, respectivamente, a reação espontânea envolvendo o polímero vivo terminado em grupo  $i$  e os sítios ativos.

### Reações com Alquil-Alumínio

O alquil-alumínio tem como função a remoção de impurezas que afetam a reação, assim como o próprio oxigênio que também pode estar presente como impureza na alimentação das matérias-primas, além de poder ser utilizado para o controle de índice de fluidez. As reações de com alquil-alumínio incluídas no modelo são mostradas na tabela 3.8.

**Tabela 3.8:** Reações com alquil-alumínio.

Com Impurezas	$A + X \rightarrow B$	$R_{eA} = k_{eA} \cdot [A_s] [X_{gs}]^{p_{ex}}$
Com Oxigênio	$A + O_2 \rightarrow B$	$R_{eO} = k_{eO} \cdot [A_s] [O_{gs}]^{p_{eO}}$

onde o segundo índice subscrito se refere a alquil-alumínio ( $A$ ) e oxigênio ( $O$ ).

### 3.3.2 Taxas de reação por componente

A partir das equações cinéticas descritas acima, é possível escrever as taxas de reação para cada um dos componentes, permitindo definir, posteriormente, as equações dos balanços de massa e energia de um modo mais simples e de fácil entendimento.

#### Hidrogênio

$$R_H = - \sum_{k=1}^{ns} \left( R_{aH}^k + R_{dH0}^k + R_{rH}^k + \sum_{i=1}^{nm} \sum_{\bar{n}=\bar{\delta}_i}^{\infty} (R_{dHi}^{k,\bar{n}} + R_{cHi}^{k,\bar{n}}) \right) \quad (3.2)$$

#### Alquil-alumínio

$$R_A = - \sum_{k=1}^{ns} \left( R_{aA}^k + R_{dA0}^k + \sum_{i=1}^{nm} \sum_{\bar{n}=\bar{\delta}_i}^{\infty} R_{dAi}^{k,\bar{n}} \right) - R_{eA} - R_{eO} \quad (3.3)$$

#### Monômero

A taxa de reação para o monômero do tipo  $i$  pode ser dada por:

$$R_{M_i} = - \sum_{k=1}^{ns} \left( R_{P0i}^k + \sum_{j=1}^{nm} \sum_{\bar{n}=\bar{\delta}_j}^{\infty} (R_{Pij}^{k,\bar{n}} + R_{cMij}^{k,\bar{n}}) \right) \quad (3.4)$$

### Sítios potenciais

$$R_{Cp} = -\sum_{k=1}^{ns} \left( R_{aH}^k + R_{aA}^k + R_{aSp}^k + \sum_{i=1}^m R_{aMi}^k \right) \quad (3.5)$$

### Sítios ativos

Para cada tipo de sítio ativo ( $k$ ) obtém-se a seguinte equação de taxa de reação:

$$R_{P_0^k} = \left[ R_{aH}^k + R_{aA}^k + R_{aSp}^k + R_{rH}^k - R_{dH0}^k - R_{dA0}^k - R_{dO0}^k - R_{dX0}^k - R_{dSp0}^k + \sum_{i=1}^{nm} \left( R_{aMi}^k - R_{P0i}^k + \sum_{\bar{n}=\bar{\delta}_i}^{\infty} \left( R_{cHi}^{k,\bar{n}} + R_{cOi}^{k,\bar{n}} + R_{cSpi}^{k,\bar{n}} + \sum_{\substack{l=1 \\ l \neq k}}^{ns} R_{tSpi}^{k,\bar{n}} \right) \right) + \sum_{\substack{l=1 \\ l \neq k}}^{ns} \left( R_{tSp0}^{lk} - R_{tSp0}^{kl} \right) \right] \quad (3.6)$$

### Sítios mortos

$$R_{Cd} = \sum_{k=1}^{ns} \left[ R_{dH0}^k + R_{dA0}^k + R_{dO0}^k + R_{dX0}^k + R_{dSp0}^k - R_{rH}^k + \sum_{i=1}^{nm} \sum_{\bar{n}=\bar{\delta}_i}^{\infty} \left( R_{dHi}^{k,\bar{n}} + R_{dAi}^{k,\bar{n}} + R_{dOi}^{k,\bar{n}} + R_{dXi}^{k,\bar{n}} + R_{dSpi}^{k,\bar{n}} \right) \right] \quad (3.7)$$

### Impurezas

$$R_X = -\sum_{k=1}^{ns} \left( R_{dX0}^k + \sum_{i=1}^{nm} \sum_{\bar{n}=\bar{\delta}_i}^{\infty} R_{dXi}^{k,\bar{n}} \right) - R_{eA} \quad (3.8)$$

### Oxigênio

$$R_{O_2} = -\sum_{k=1}^{ns} \left( R_{dO0}^k + \sum_{i=1}^{nm} \sum_{\bar{n}=\bar{\delta}_i}^{\infty} \left( R_{cOi}^{k,\bar{n}} + R_{dOi}^{k,\bar{n}} \right) \right) - R_{eO} \quad (3.9)$$

### Sub-produto

$$R_B = \sum_{k=1}^{ns} R_{aA}^k + R_{eA} + R_{eO} \quad (3.10)$$

### Polímero vivo

A taxa de reação para o polímero vivo de comprimento de cadeia  $\bar{n}$ , grupo terminal  $i$  e sítio do tipo  $k$ , pode ser escrita como:

$$R_{P_{\bar{n},i}^k} = \left( R_{P0i}^k + \sum_{j=1}^{nm} \sum_{\bar{m}=\bar{\delta}_j}^{\infty} R_{cMij}^{k,\bar{m}} \right) \delta(\bar{n} - \bar{\delta}_i) + \sum_{j=1}^{nm} \left( R_{Pij}^{k,\bar{n}-\bar{\delta}_i} - R_{Pji}^{k,\bar{n}} \right) - \alpha_i^k \cdot P_{\bar{n},i}^k \quad (3.11)$$

onde a função  $\delta(\bar{n} - \bar{\delta}_i)$  tem o seguinte comportamento:  $\delta(\bar{n} - \bar{\delta}_i) = \begin{cases} 1, & \text{se } \bar{n} = \bar{\delta}_i \\ 0, & \text{se } \bar{n} \neq \bar{\delta}_i \end{cases}$

A variável  $\bar{n}$  é um vetor de tamanho igual ao número de monômeros utilizados, e cada uma de suas posições indica a quantidade de moléculas de monômero, daquele determinado tipo, incorporadas no polímero. Um caso especial é  $\bar{\delta}_i$  que representa as cadeias de polímero em crescimento que apresentam apenas uma molécula de um único monômero.

Na equação 3.11 o primeiro termo representa as reações de formação dos polímeros com comprimento de cadeia  $\bar{\delta}_i$ , o segundo termo é o que leva em conta as reações de propagação e o terceiro termo é que leva em conta as reações de transferência, desativação e transformação de sítios, que por comodidade foram agrupadas como  $\alpha_i^k \cdot P_{\bar{n},i}^k$ . O termo  $\alpha_i^k$  é dado pela equação 3.12

$$\alpha_i^k = \left[ \begin{aligned} & k_{cHi}^k \cdot [H_{gs}]^{O_{cHi}^k} + k_{cSpi}^k + \sum_{j=1}^{nm} k_{cMji}^k \cdot [M_{gs,j}]^{O_{cMji}^k} + k_{cOi}^k \cdot [O_{gs}]^{O_{cOi}^k} + \sum_{\substack{l=1 \\ l \neq k}}^{ns} k_{tSp}^{kl} + \\ & + k_{dH}^k \cdot [H_{gs}]^{O_{dH}^k} + k_{dA}^k \cdot [A_s]^{O_{dA}^k} + k_{dX}^k \cdot [X_{gs}]^{O_{dX}^k} + k_{dSp}^k + k_{dOi}^k \cdot [O_{gs}]^{O_{dOi}^k} \end{aligned} \right] \quad (3.12)$$

### Polímero morto

A taxa de reação para o polímero morto, com comprimento de cadeia  $\bar{n}$  e sítio do tipo  $k$ , é dada pela equação 3.13.

$$R_{D_{\bar{n}}^k} = \sum_{i=1}^{nm} \alpha_i^k \cdot P_{\bar{n},i}^k \quad (3.13)$$

### 3.3.3 Distribuição de momentos

Como pode ser visto nos itens anteriores, várias reações envolvem as cadeias de polímero em crescimento, as quais podem variar de uma unidade monomérica até infinito, de modo que, para manter o registro da quantidade de cada uma dessas espécies seriam necessários infinitos balanços de massa. Essa distribuição de comprimentos de cadeias poliméricas pode ser descrita pela definição dos momentos do polímero, possibilitando a modelagem de propriedades do polímero utilizando um número finito e razoável de equações diferenciais.

Os momentos do polímero são definidos da seguinte forma (Zacca, 1995):

$$\mu_{\bar{f},i}^k = \sum_{\bar{n}=\bar{\delta}_i}^{\infty} \bar{n}^{\bar{f}} \cdot P_{\bar{n},i}^k \quad (3.14)$$

$$\mathbf{v}_{\bar{f}}^k = \sum_{\bar{n}=\delta_i}^{\infty} \bar{n}^{\bar{f}} \cdot D_{\bar{n}}^k \quad (3.15)$$

$$\lambda_{\bar{f}}^k = \sum_{i=1}^{nm} \mu_{\bar{f},i}^k + \mathbf{v}_{\bar{f}}^k \quad (3.16)$$

onde os  $\mu$ ,  $\mathbf{v}$  e  $\lambda$  representam, respectivamente, os momentos das cadeias do polímero vivo, morto e *bulk* (soma do vivo e do morto),  $\bar{f}$  é um vetor que representa a ordem do momento.

Sendo que o termo  $\bar{n}^{\bar{f}}$  é uma notação para indicar a seguinte operação:

$$\bar{n}^{\bar{f}} = n_1^{f_1} \cdot n_2^{f_2} \cdot \dots \cdot n_{nm}^{f_{nm}} \quad (3.17)$$

### Momentos de ordem zero

Os momentos de ordem zero do polímero representam a concentração de polímero terminado em um determinado tipo de monômero e originado em um determinado sítio, sendo definido para o polímero vivo, morto e *bulk*, em base molar, pelas seguintes equações:

$$\mu_{\bar{0},i}^k = \sum_{\bar{n}=\delta_i}^{\infty} P_{\bar{n},i}^k \quad (3.18)$$

$$\mathbf{v}_{\bar{0}}^k = \sum_{\bar{n}=\delta_i}^{\infty} D_{\bar{n}}^k \quad (3.19)$$

$$\lambda_{\bar{0}}^k = \sum_{i=1}^{nm} \mu_{\bar{0},i}^k + \mathbf{v}_{\bar{0}}^k \quad (3.20)$$

Seguindo os passos mostrados no Apêndice A, obtém-se, respectivamente, as equações para as taxas de reação para os momentos de ordem zero do polímero vivo (sítio tipo  $k$  e grupo terminal  $i$ ), morto (sítio  $k$ ) e *bulk* (sítio  $k$ ):

$$R_{\mu_{\bar{0},i}^k} = R_{P0i}^k + \sum_{j=1}^{nm} k_{cMij}^k \cdot \mu_{\bar{0},j}^k \cdot [M_{gs,i}]^{O_{Pij}^k} + \sum_{j=1}^{nm} \left( k_{Pij}^k \cdot \mu_{\bar{0},j}^k \cdot [M_{gs,i}]^{O_{Pij}^k} - k_{Pji}^k \cdot \mu_{\bar{0},i}^k \cdot [M_{gs,j}]^{O_{Pji}^k} \right) - \alpha_i^k \cdot \mu_{\bar{0},i}^k \quad (3.21)$$

$$R_{\mathbf{v}_{\bar{0}}^k} = \sum_{i=1}^{nm} \alpha_i^k \cdot \mu_{\bar{0},i}^k \quad (3.22)$$

$$R_{\lambda_{\bar{0},i}^k} = R_{P0i}^k + \sum_{j=1}^{nm} k_{cMij}^k \cdot \mu_{\bar{0},j}^k \cdot [M_{gs,i}]^{O_{Pij}^k} \quad (3.23)$$

### Momentos de ordem um

Os momentos de ordem um do polímero representam o número de unidades de um tipo de monômero que está presente na cadeia do polímero, podendo esta ser terminada por um determinado tipo de monômero ou ser de um determinado tipo de sítio ativo.

Os momentos de ordem um com relação a um determinado monômero, em base molar, para os polímeros vivo, morto e *bulk* são dados, respectivamente, por:

$$\mu_{\bar{\delta}_l, i}^k = \sum_{\bar{n}=\bar{\delta}_l}^{\infty} \bar{n}^{\bar{\delta}_l} \cdot P_{\bar{n}, i}^k \quad (3.24)$$

$$v_{\bar{\delta}_l}^k = \sum_{\bar{n}=\bar{\delta}_l}^{\infty} \bar{n}^{\bar{\delta}_l} \cdot D_{\bar{n}}^k \quad (3.25)$$

$$\lambda_{\bar{\delta}_l}^k = \sum_{i=1}^{nm} \mu_{\bar{\delta}_l, i}^k + v_{\bar{\delta}_l}^k \quad (3.26)$$

onde  $\bar{\delta}_l$  é um vetor de comprimento igual ao número de monômeros, composto por zeros e um único valor unitário, cuja posição indicará o monômero ao qual o momento de ordem um em questão está relacionado.

Seguindo os passos mostrados no Apêndice A, obtém-se, respectivamente, as equações das taxas de reação dos momentos de ordem um do polímero vivo, morto e *bulk*, em relação ao monômero tipo  $l$  com sítio tipo  $k$ :

$$R_{\mu_{\bar{\delta}_l}^k} = \sum_{i=1}^{nm} \left[ \delta(i-l) \left( R_{P0i}^k + \sum_{j=1}^{nm} k_{cMij}^k \cdot \mu_{0,j}^k \cdot [M_{gs,i}]^{O_{Pij}^k} \right) + \sum_{j=1}^{nm} \left( k_{Pij}^k \cdot \left( \mu_{\bar{\delta}_l, j}^k + \delta(i-l) \mu_{0,j}^k \right) [M_{gs,i}]^{O_{Pij}^k} - k_{Pji}^k \cdot \mu_{\bar{\delta}_l, i}^k \cdot [M_{gs,j}]^{O_{Pji}^k} \right) - \alpha_i^k \cdot \mu_{\bar{\delta}_l, i}^k \right] \quad (3.27)$$

$$R_{v_{\bar{\delta}_l}^k} = \sum_{i=1}^{nm} \alpha_i^k \cdot \mu_{\bar{\delta}_l, i}^k \quad (3.28)$$

$$R_{\lambda_{\bar{\delta}_l}^k} = \sum_{i=1}^{nm} \left( \delta(i-l) \left( R_{P0i}^k + \sum_{j=1}^{nm} k_{cMij}^k \cdot \mu_{0,j}^k \cdot [M_{gs,i}]^{O_{Pij}^k} \right) + \delta(i-l) \cdot \sum_{j=1}^{nm} k_{Pij}^k \cdot \mu_{0,j}^k \cdot [M_{gs,i}]^{O_{Pij}^k} \right) \quad (3.29)$$

### Momentos de ordem dois

Os momentos de ordem dois do polímero estão relacionados com a variação da distribuição dos pesos moleculares, podendo ser definidos para o polímero vivo, morto e *bulk*, respectivamente, como:

$$\mu_{\bar{\delta}_l + \bar{\delta}_p, i}^k = \sum_{\bar{n} = \bar{\delta}_i}^{\infty} \bar{n}^{-\bar{\delta}_l + \bar{\delta}_p} \cdot P_{\bar{n}, i}^k \quad (3.30)$$

$$\mathbf{v}_{\bar{\delta}_l + \bar{\delta}_p}^k = \sum_{\bar{n} = \bar{\delta}_i}^{\infty} \bar{n}^{-\bar{\delta}_l + \bar{\delta}_p} \cdot D_{\bar{n}}^k \quad (3.31)$$

$$\lambda_{\bar{\delta}_l + \bar{\delta}_p}^k = \sum_{i=1}^{nm} \mu_{\bar{\delta}_l + \bar{\delta}_p, i}^k + \mathbf{v}_{\bar{\delta}_l + \bar{\delta}_p}^k \quad (3.32)$$

O único momento de ordem dois necessário na modelagem do reator é o *bulk*, sua dedução é apresentada no Apêndice A, tendo a seguinte forma final:

$$R_{\lambda_2} = \sum_{k=1}^{ns} \sum_{l=1}^{nm} \sum_{p=1}^{nm} \sum_{i=1}^{nm} \left[ \left( R_{P0i}^k + \sum_{j=1}^{nm} k_{cMij}^k \cdot \mu_{0j}^k [M_{gs,i}]^{O_{Pij}^k} \right) \delta(i-l) \cdot \delta(i-p) + \right. \\ \left. + \sum_{j=1}^{nm} \left( k_{Pij}^k [M_{gs,i}]^{O_{Pij}^k} \cdot \left( \delta(i-l) \cdot \mu_{\bar{\delta}_l, j}^k + \delta(i-p) \cdot \mu_{\bar{\delta}_p, j}^k + \delta(i-l) \cdot \delta(i-p) \cdot \mu_{\bar{\delta}_l, j}^k \right) \right) \right] \quad (3.33)$$

### 3.4 Fases

Para realizar o balanço de massa e energia no reator, deve-se conhecer o volume de cada uma das regiões mencionadas anteriormente.

Os volumes das fases emulsão ( $V_g$ ), bolha ( $V_b$ ) e da seção expandida ( $V_d$ ), em relação ao volume da fase sólida ( $V_s$ ), podem ser dados, respectivamente, pelas equações 3.34, 3.35 e 3.36.

$$V_g = \frac{V_s \cdot \varepsilon_{mf}}{(1 - \varepsilon_{mf})} \quad (3.34)$$

$$V_b = \frac{V_s \cdot \delta^*}{(1 - \varepsilon_{mf})(1 - \delta^*)} \quad (3.35)$$

$$V_d = V - V_g - V_b - V_s - V_{gs} \quad (3.36)$$

onde  $\varepsilon_{mf}$  é a porosidade do leito,  $\delta^*$  é a fração de bolhas,  $V$  é o volume total do reator e  $V_{gs}$  é o volume da fase gás adsorvida (equação 3.84).

A massa de cada uma das fases é calculada utilizando o seu volume e massa específica, da seguinte maneira:

$$m_g = \rho_g \cdot V_g \quad (3.37)$$

$$m_s = \rho_s \cdot V_s \quad (3.38)$$

$$m_b = \rho_b \cdot V_b \quad (3.39)$$

$$m_d = \rho_d \cdot V_d \quad (3.40)$$

$$m = m_g + m_s + m_b + m_d + m_{gs} \quad (3.41)$$

onde  $m_i$  é massa da fase  $i$  e  $\rho_i$  é a sua massa específica, os índices subscritos  $g$ ,  $s$ ,  $b$ ,  $d$  e  $gs$ , indicam, respectivamente, fase gás, fase sólida, fase bolha, seção expandida e fase gás adsorvida. A variável  $m$  (sem sub-índice) é a massa total no reator.

A massa específica e a concentração total do gás podem ser escritas, respectivamente, da seguinte maneira:

$$\rho_j = \sum_{i=1}^{nm} [M_{j,i}] \cdot \bar{M}_{M_i} + [H_j] \cdot \bar{M}_H + [N_j] \cdot \bar{M}_N + [O_j] \cdot \bar{M}_O + [X_j] \cdot \bar{M}_X \quad (3.42)$$

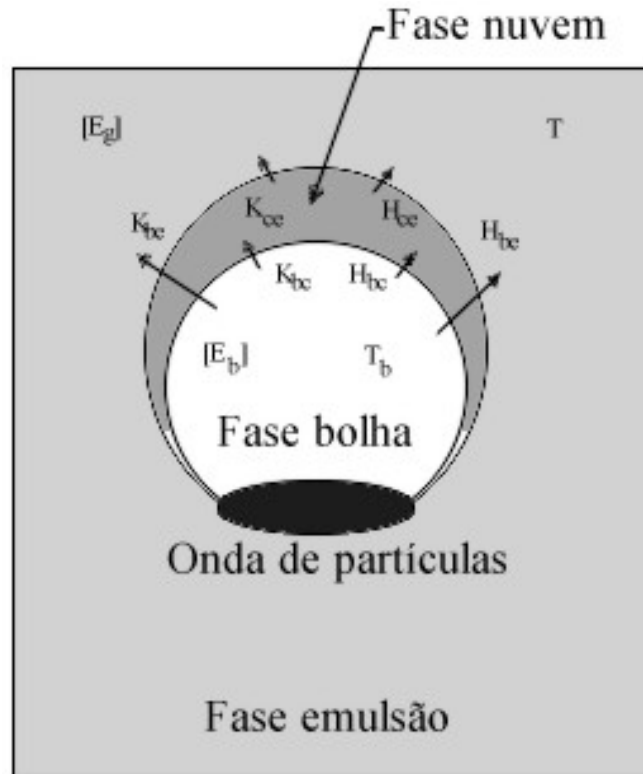
$$c_{Tj} = \sum_{i=1}^{nm} [M_{j,i}] + [H_j] + [N_j] + [O_j] + [X_j] \quad (3.43)$$

onde  $j$  indica a fase à qual a variável está associada e  $i$  o tipo de monômero.

### 3.5 Equações de fluidização

Estas equações fornecem ao modelo a capacidade de prever as condições da fluidização do leito, onde o conjunto básico de equações de fluidização pode ser obtido em Choi e Ray (1985), esse conjunto é utilizado em Lagemann (1989) e Zacca (1995), e é apresentado com algumas modificações em McAuley et al. (1994a). A referência principal utilizada em todos os trabalhos foi Kunii e Levenspiel (1991), onde a maioria dessas equações podem ser encontradas em sua forma original.

Apesar da implementação do leito fluidizado no modelo apenas incluir as fases bolhas e emulsão, Kunii e Levenspiel (1991) descrevem outras regiões do leito fluidizado, como a fase nuvem e uma região onde os sólidos se encontram mais concentrados (onda de partículas), como pode ser visto na figura 3.2. Essas regiões são consideradas no momento em que se escolhe as equações referentes a um determinado tipo de fluidização e, principalmente, nas correlações de transferência de massa e calor entre as fases bolha e emulsão. Fora isso, todas essas fases são consideradas como pertencentes a fase emulsão.



**Figura 3.2:** Representação das fases bolha e emulsão.

### 3.5.1 Porosidade da fase emulsão

A partir da consideração que a fase emulsão encontra-se em condições de fluidização mínima, a porosidade da fase emulsão relaciona-se com a fração de sólido existente na mesma.

Segundo Choi e Ray (1985), a correlação abaixo fornece ao modelo a porosidade do leito em condições de fluidização mínima ( $\epsilon_{mf}$ ).

$$\epsilon_{mf} = 0,586 \cdot \left[ \frac{\mu^2}{\rho_g \cdot g \cdot (\rho_s - \rho_g) \cdot d_p^3} \right]^{0,029} \cdot \left( \frac{\rho_g}{\rho_s} \right)^{0,021} \quad (3.44)$$

onde  $\mu$  é a viscosidade do gás,  $g$  é a aceleração da gravidade, e  $d_p$  é o diâmetro da partícula.

Em McAuley et al. (1994a) foi utilizado um valor constante (0,50) para a porosidade do leito, citando que Talbot (1990) obteve valores em torno de 0,38 em estudos utilizando a correlação acima, e que Wagner et al. (1981) obtiveram valores experimentais entre 0,46 e 0,65.

Optou-se por implementar a equação 3.44 no modelo, tendo em vista que a equação deve estar capturando os principais efeitos das variáveis que a compõe.



### 3.5.2 Reynolds em condições de fluidização mínima

No cálculo da velocidade mínima de fluidização ( $U_{mf}$ ) é necessário conhecer o valor do Reynolds nas condições de fluidização mínima ( $Re_{mf}$ ), que segundo Kunii e Levenspiel (1991) deve satisfazer a equação:

$$\frac{1,75}{\varepsilon_{mf}^3} \cdot Re_{mf}^2 + \frac{150 \cdot (1 - \varepsilon_{mf})}{\varepsilon_{mf}^3} Re_{mf} - \frac{d_p^3 \cdot \rho_g \cdot (\rho_s - \rho_g) \cdot g}{\mu^2} = 0 \quad (3.45)$$

Outra forma, usada por McAuley et al. (1994a), é a equação acima escrita para  $\varepsilon_{mf}$  constante, com os parâmetros obtidos de Lucas et al. (1986).

$$Re_{mf} = (29,5^2 + 0,0357 \cdot Ar)^{0,5} - 29,5 \quad (3.46)$$

onde Ar é número adimensional de Arquimedes, definido como  $Ar = \frac{d_p^3 \cdot \rho_g \cdot (\rho_s - \rho_g) \cdot g}{\mu^2}$ .

As equações 3.45 e 3.46 foram implementadas no modelo, onde foram obtidos resultados similares para ambas.

### 3.5.3 Velocidade mínima de fluidização

De modo a obter as vazões de gás entrando em cada uma das fases e consequentemente o volume da fase bolha, é necessário conhecer qual a velocidade mínima para que a fase emulsão permaneça fluidizada ( $U_{mf}$ ). A partir de Kunii e Levenspiel (1991), a velocidade mínima de fluidização é dada pela seguinte equação:

$$U_{mf} = \frac{Re_{mf} \cdot \mu}{d_p \cdot \rho_g} \quad (3.47)$$

### 3.5.4 Diâmetros de bolha

Com o objetivo de obter a velocidade de subida das bolhas utilizando a correlação apresentada no trabalho de Choi e Ray (1985), é necessário calcular o diâmetro máximo de bolha ( $d_{bm}$ ), o diâmetro da bolha acima do distribuidor ( $d_{bo}$ ) e o diâmetro efetivo de bolha ( $d_b$ ), dados, respectivamente, pelas equações 3.48, 3.49 e 3.50, também utilizadas por Choi e Ray (1985).

$$d_{bm} = 0,652 \cdot [A \cdot (U_0 - U_{mf})]^{0,4} \quad (3.48)$$

$$d_{bo} = 0,00376 \cdot (U_0 - U_{mf})^2 \quad (3.49)$$

$$d_b = d_{bm} - (d_{bm} - d_{bo}) \cdot \exp\left(\frac{-0,3 \cdot H}{2 \cdot D}\right) \quad (3.50)$$

onde  $U_0$  é a velocidade do gás na base do leito,  $D$  é o diâmetro do reator e  $H$  é altura do leito, definida como  $H = \frac{V - V_d}{A}$ , onde  $A$  é a área da seção transversal do reator.

McAuley et al. (1994a), em outra abordagem, assumem que as bolhas atingem o seu tamanho máximo próximo do distribuidor, sendo esse o tamanho de bolha efetivo, dado pela equação 3.51.

$$d_{bm} = \frac{2.U_T^2}{g} \quad (3.51)$$

onde  $U_T$  é a velocidade terminal da partícula, definida como  $U_T = \frac{4.d_p \cdot (\rho_s - \rho_g)g}{3 \cdot \rho_g \cdot C_D}$  (Kunii e

Levenspiel, 1991), sabendo que:

$$C_D = \frac{24}{Re_p} + 3,3643.Re_p^{0,3471} + \frac{0,4607.Re_p}{Re_p + 2682,5}$$

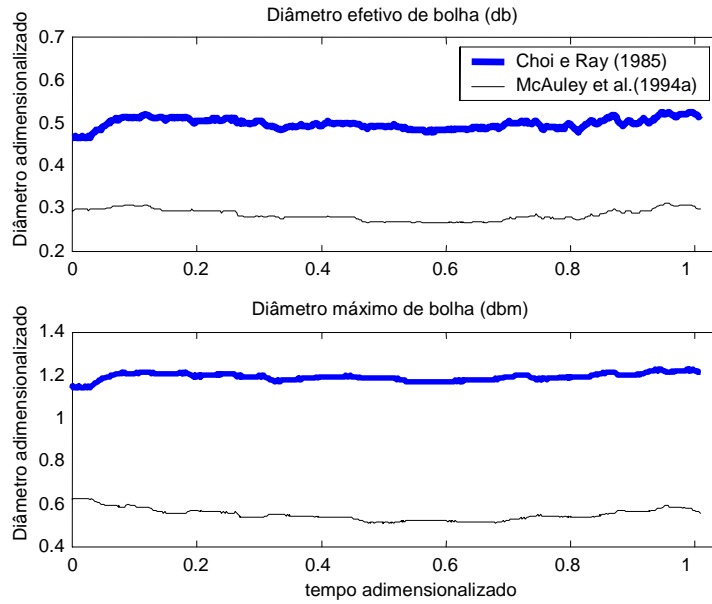
$$Re_p = \frac{d_p \cdot U_0 \cdot \rho_g}{\mu}$$

onde  $C_D$  é o coeficiente de arraste para partículas esféricas e  $Re_p$  é o número de Reynolds da partícula.

A maior diferença entre as duas abordagens, segundo McAuley et al. (1994a), é que as equações utilizadas por Choi e Ray (1985) não levam em conta a estabilidade da bolha, portanto estas gerariam bolhas muito maiores que as reais.

As equações 3.48 e 3.51 foram implementadas no modelo, de modo que ambas pudessem ser comparadas em condições de operação da planta piloto, obtendo os resultados mostrados na figura 3.3.

Verificando os resultados obtidos e sabendo que os diâmetros de bolha foram adimensionalizados dividindo-os pelo diâmetro do reator, pode-se ver que a correlação usada por Choi e Ray (1985) resulta num diâmetro máximo de bolha superior ao diâmetro do reator. Por apresentarem resultados mais coerentes, as equações utilizadas por McAuley et al. (1994) foram escolhidas para a implementação no modelo.



**Figura 3.3:** Diâmetros efetivo e máximo de bolha adimensionalizados, para as equações utilizadas por Choi e Ray (1985) e McAuley et al. (1994a), em condições de operação da planta piloto, para uma simulação de 70 horas.

### 3.5.5 Velocidade de subida das bolhas

A velocidade de subida das bolhas ( $U_b$ ) indica o fluxo de gás que entra na fase bolha, calculada pela equação 3.52, usada por Choi e Ray (1985).

$$U_b = U_0 - U_{mf} + 0,711 \cdot (g \cdot d_b)^{0,5} \quad (3.52)$$

O último termo leva em conta a velocidade de subida das bolhas em relação a fase emulsão.

### 3.5.6 Fração de bolhas no leito

A fração de bolhas ( $\delta^*$ ) utilizada por Choi e Ray (1985) é obtida através da seguinte equação:

$$\delta^* = \frac{U_0 - U_{mf}}{U_b} \quad (3.53)$$

Na forma em que foi apresentada a equação acima, verifica-se em Kunii e Levenspiel (1991) que a mesma se aplica para o caso de velocidade intermediária das bolhas com nuvens densas.

### 3.5.7 Velocidade do gás na emulsão

A velocidade do gás na emulsão ( $U_e$ ), segundo Choi e Ray (1985), é dada pela equação 3.54.

$$U_e = \frac{U_{mf}}{\varepsilon_{mf} \cdot (1 - \delta^*)} \quad (3.54)$$

### 3.5.8 Coeficiente de transferência de massa

As equações para o coeficiente de transferência de massa entre a fase bolha e emulsão usadas por Choi e Ray (1985), apresentavam incoerências nas unidades quando comparadas com as equações originais apresentadas por Kunii e Levenspiel (1991) e as utilizadas por McAuley et al. (1994a), portanto são utilizadas as equações apresentadas em Kunii e Levenspiel (1991), mostradas a seguir nas equações 3.55, 3.56 e 3.57.

$$K_{bc} = 4,5 \cdot \frac{U_{mf}}{d_b} + 5,85 \cdot \frac{D_g^{0,5} \cdot g^{0,25}}{d_b^{1,25}} \quad (3.55)$$

$$K_{ce} = 6,78 \cdot \left( \frac{\varepsilon_{mf} \cdot D_g \cdot U_b}{d_b^3} \right)^{0,5} \quad (3.56)$$

$$K_{be} = \left( \frac{1}{K_{bc}} + \frac{1}{K_{ce}} \right)^{-1} \quad (3.57)$$

O termo  $K_{bc}$  leva em conta a resistência à transferência de massa entre a bolha e a nuvem, assim como  $K_{ce}$  é referente a transferência entre a nuvem e a emulsão, e  $K_{be}$  é a combinação dos efeitos, utilizada posteriormente nos balanços de massa por componente e no balanço de energia no leito, e  $D_g$  é a difusividade do gás.

### 3.5.9 Coeficiente de transferência de calor

O coeficiente de transferência de calor entre a fase bolha e emulsão usado por Choi e Ray (1985), apresenta uma inconsistência do mesmo tipo que a mencionada no coeficiente de transferência de massa, optando-se pelas equações originais (3.58, 3.59 e 3.60) apresentadas em Kunii e Levenspiel (1991).

$$H_{bc} = 4,5 \cdot \frac{U_{mf} \cdot \rho_g \cdot c_p^g}{d_b} - 5,85 \cdot \left( \frac{\rho_g \cdot K_g \cdot c_p^g}{d_b^{2,5}} \right)^{0,5} \cdot g^{0,25} \quad (3.58)$$

$$H_{ce} = 6,78 \cdot (\rho_g \cdot K_g \cdot c_{pg})^{0,5} \cdot \left( \frac{\varepsilon_{mf} \cdot U_b}{d_b^3} \right)^{0,5} \quad (3.59)$$

$$H_{be} = \left( \frac{1}{H_{bc}} + \frac{1}{H_{ce}} \right)^{-1} \quad (3.60)$$

O termo  $H_{bc}$  leva em conta a resistência à transferência de calor entre a bolha e a nuvem, assim como  $H_{ce}$  é referente a transferência entre a nuvem e a emulsão, e  $H_{be}$  é a combinação dos efeitos, utilizada posteriormente nos balanços de energia por componente;  $K_g$  é a condutividade térmica do gás e  $c_{pg}$  é a capacidade térmica do gás.

Adicionalmente, é citado em McAuley et al. (1994a) que a transferência de calor da nuvem para emulsão ( $H_{ce}$ ) não deve ser levada em conta devido a presença de partículas sólidas na nuvem, tornando a transferência de calor nessa região alta em relação ao outro termo.

No modelo foi implementado os dois termos, como foi proposto por Choi e Ray (1985), utilizando as equações dadas por Kunii e Levenspiel (1991).

### 3.6 Reciclo de gás

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

De modo a manter o modelo o mais simples possível, não foi incluído o modelo de um trocador de calor na linha do reciclo, passando a alimentar diretamente no modelo a medição da temperatura do gás de reciclo na entrada do reator, ou seja, a temperatura resultante após a troca de calor. Uma outra opção que pode ser utilizada no modelo é um controle de temperatura do leito atuando diretamente na temperatura de entrada do gás no reator, e essa temperatura pode ser posteriormente comparada com a temperatura de entrada do gás medida na planta.

Através de manuais de operação da planta piloto estima-se que o tempo para o gás fazer uma passagem completa pelo sistema (reator + reciclo) seja próximo de um minuto, sendo que a maior parte deste é transcorrido dentro do reator, devido a alta velocidade do gás no reciclo, quando comparada a velocidade do gás dentro do reator (a seção do tubo é muito menor que a seção do reator). Pelo que foi citado pode-se considerar que tanto o atraso quanto a dinâmica associada ao reciclo são desprezáveis.

O seu equacionamento é basicamente um conjunto de balanços de massa em estado estacionário, tendo como entradas as concentrações dos componentes na seção expandida, as vazões mássicas de alimentação de cada componente e a vazão mássica total que entra na base

do reator. As informações que são necessárias para o restante do modelo são as concentrações na base do reator e a vazão volumétrica total retirada na seção expandida.

Uma vez que a vazão mássica de gás entrando no reator ( $W_{r0}$ ) e as vazões de alimentação de cada um dos componentes são entradas para o modelo (e medidas em planta), a vazão mássica saindo da seção expandida ( $W_r$ ) é dada pelo balanço de massa global:

$$W_r = W_{r0} - \sum_{i=1}^{nm} W_{fM_i} - W_{fH} - W_{fN} - W_{fO} - W_{fX} \quad (3.61)$$

onde  $W_{f_i}$  é a vazão de alimentação do componente  $i$ .

Como foi dito anteriormente, a vazão volumétrica retirada na seção expandida ( $Q_r$ ) é necessária nos balanços de massa da seção expandida, podendo ser escrita como:

$$Q_r = \frac{W_r}{\rho_d} \quad (3.62)$$

onde, a massa específica ( $\rho_d$ ), a concentração total ( $c_{Td}$ ) e a massa molecular média ( $\bar{M}_d$ ) do gás na seção expandida podem ser definidas, respectivamente, por:

$$\rho_d = c_{Td} \cdot \bar{M}_d \quad (3.63)$$

$$c_{Td} = \sum_{i=1}^{nm} [M_{d,i}] + [H_d] + [N_d] + [O_d] + [X_d] \quad (3.64)$$

$$\bar{M}_d = \sum_{i=1}^{nm} x_{dM_i} \cdot \bar{M}_{M_i} + x_{dH} \cdot \bar{M}_H + x_{dN} \cdot \bar{M}_N + x_{dO} \cdot \bar{M}_O + x_{dX} \cdot \bar{M}_X \quad (3.65)$$

sabendo que  $x_{dE}$  é a fração molar do componente E na seção expandida, dada por:  $x_{dE} = \frac{[E_d]}{c_{Td}}$

Além do balanço de massa global, também são necessários os balanços de massa por componente, que apresentam-se com a forma genérica da equação 3.66.

$$W_{r0} \cdot w_{r0E} = W_r \cdot w_{rE} + W_{fE} \quad (3.66)$$

onde  $w_{r0E}$  e  $w_{rE}$  são, respectivamente, a fração mássica do componente genérico E na base do reator e na entrada do reciclo.

A fração mássica por componente na base do reator ( $w_{r0E}$ ) é dada por:

$$w_{r0E} = \frac{W_{rE} + W_{fE}}{W_{r0}} \quad (3.67)$$

onde  $W_{rE}$  e  $W_{fE}$  são, respectivamente, as vazões mássicas do componente E, na entrada do reciclo e na alimentação, com  $W_{rE}$  podendo ser definido como:

$$W_{rE} = F_{rE} \cdot \bar{M}_E \quad (3.68)$$

sabendo que  $F_{rE}$  é a vazão molar do componente E na entrada do reciclo, definido por:  
 $F_{rE} = [E_d] \cdot Q_r$ .

Uma vez que é conhecida a vazão mássica total e por componentes na entrada do reciclo, é possível obter o valor da fração mássica por componente na entrada do reciclo,  $w_{rE}$ , conforme a equação:

$$w_{rE} = \frac{W_{rE}}{W_r} \quad (3.69)$$

As concentrações molares na base do reator são dadas por:

$$[E_0] = x_{0E} \cdot c_{T0} \quad (3.70)$$

onde  $x_{0E}$  é a fração molar do componente na base do reator e  $c_{T0}$  é a concentração total do gás na base do reator, respectivamente, definidas por:

$$c_{T0} = \frac{P_0}{R \cdot T_0} \quad (3.71)$$

$$x_{0E} = \frac{F_{0E}}{F_0} \quad (3.72)$$

sabendo que  $P_0$  é a pressão na base do reator,  $T_0$  é a temperatura na base do reator (temperatura do gás de reciclo),  $F_{0E}$  e  $F_0$  são as vazões molares por componente e total na base do reator. Sendo que  $F_0$  é obtida pelo somatório das vazões molares por componente e,  $P_0$  e  $F_{0E}$ , são dadas pelas seguintes equações:

$$P_0 = P + \frac{m_s \cdot g \cdot 10^{-5}}{A} \quad (3.73)$$

$$F_{0E} = \frac{W_{r0} \cdot W_{r0E}}{\bar{M}_E} \quad (3.74)$$

onde P é a pressão na seção expandida (em bar).

A vazão volumétrica na base do reator ( $Q_{r0}$ ) é função da vazão mássica total e da massa específica do gás.

$$Q_{r0} = \frac{W_{r0}}{\rho_0} \quad (3.75)$$

A partir destas informações é possível calcular a velocidade superficial na entrada do leito, necessária para utilizar as equações de fluidização.

$$U_0 = \frac{Q_{r0}}{A} \quad (3.76)$$

Uma outra informação relevante, obtida a partir dessas equações, é a relação entre a velocidade superficial de entrada e a velocidade mínima de fluidização.

$$U_r = \frac{U_0}{U_{mf}} \quad (3.77)$$



### 3.7 Balanços de massa e energia no reator

Na tabela 3.9 são listados os balanços de massa e energia incluídos em cada uma das regiões consideradas no modelo do reator, com o respectivo número de equações variando com o número de sítios ( $ns$ ) e monômeros ( $nm$ ).

**Tabela 3.9:** Balanços de massa e energia presentes em cada uma das regiões do reator, com o respectivo número de equações, dependendo do número de sítios ( $ns$ ) e monômeros ( $nm$ ) utilizados.

		número de equações
Fase Emulsão	Balanço de massa total	1
	Balanço de sítios potenciais	1
	Balanços dos sítios ativos	$ns$
	Balanço de sítios mortos	1
	Balanço de alquil-alumínio	1
	Balanços dos momentos de ordem zero vivo	$ns*nm$
	Balanços dos momentos de ordem zero <i>bulk</i>	$ns$
	Balanços dos momentos de ordem um vivo	$ns*nm*nm$
	Balanços dos momentos de ordem um <i>bulk</i>	$ns*nm$
	Balanço do momento de ordem dois <i>bulk</i>	1
	Balanços de monômeros	$nm$
	Balanço de hidrogênio	1
	Balanço de nitrogênio	1
	Balanço de oxigênio	1
	Balanço de impurezas	1
Balanço de energia	1	
Fase Bolha	Balanços de monômeros	$nm$
	Balanço de hidrogênio	1
	Balanço de nitrogênio	1
	Balanço de oxigênio	1
	Balanço de impurezas	1
	Balanço de energia	1
Seção expandida	Balanços de monômeros	$nm$
	Balanço de hidrogênio	1
	Balanço de nitrogênio	1
	Balanço de oxigênio	1
	Balanço de impurezas	1
	Balanço de energia	1

Como as reações ocorrem na interface entre a fase sólida e a fase adsorvida, e essa última está relacionada com a fase gás, faz-se necessário calcular suas concentrações. As concentrações de cada componente nestas fases são dadas por:

$$[E_g] = \frac{E_g}{V_g} \quad (3.78)$$

$$[E_{gs}] = \frac{E_{gs}}{V_{gs} + (1 - f_c)V_s} \quad (3.79)$$

onde  $E_g$  é o número de moles de um componente genérico na fase gás e  $E_{gs}$  é o número de moles deste componente na fase gás adsorvida. O volume utilizado como base para a concentração do monômero na fase amorfa inclui, além do volume de gás na fase amorfa, o próprio volume da fase amorfa, pois esta é a base usual na literatura para o desenvolvimento das equações de taxa de reação.

O fator de cristalinidade ( $f_c$ ) é definido através da equação 3.80.

$$f_c = \frac{(\text{volume de polímero cristalino})}{(\text{volume total de polímero})} \quad (3.80)$$

O volume da fase adsorvida pode ser obtido em função do volume da fase sólida (conhecido através da massa de sólido). Para se obter o volume de gás agregado à fase amorfa do polímero, parte-se do volume da fase sólida, utilizando o fator de cristalinidade de modo a descontar a parte cristalina, e utilizando a relação de volume de gás por volume de polímero amorfo (dada por correlações), obtêm-se:

$$V_{gs} = (1 - f_c)V_s \cdot \frac{(\text{volume de gás})}{(\text{volume de amorfo})} \quad (3.81)$$

Utilizando o conceito de inchamento do polímero (*swelling*,  $\chi$ ), que é uma medida de quanto o polímero expande com a presença de gás.

$$\chi = \frac{(\text{volume de gás})}{(\text{volume de gás} + \text{volume de amorfo})} = \frac{V_{gs}}{V_{gs} + (1 - f_c)V_s} \quad (3.82)$$

obtém-se então a relação de volumes:

$$\frac{\chi}{1 - \chi} = \frac{V_{gs}}{(1 - f_c)V_s} = \frac{(\text{volume de gás})}{(\text{volume de amorfo})} \quad (3.83)$$

necessária na expressão de  $V_{gs}$ , que passa a ser dada pela seguinte expressão:

$$V_{gs} = (1 - f_c)V_s \cdot \frac{\chi}{(1 - \chi)} \quad (3.84)$$

Deste modo, a concentração de um componente na fase amorfa pode ser reescrita como:

$$[E_{gs}] = \frac{(1-\chi) E_{gs}}{(1-f_c) V_s} \quad (3.85)$$

Para obter as concentrações dos componentes nas fases a partir do estado ( $E_e$ ), número de moles de monômero na fase emulsão (fase gás + fase adsorvida), e do  $V_s$ , que pode ser obtido a partir do balanço de massa global da fase sólida e de correlações de massa específica do sólido, utiliza-se o seguinte equacionamento.

Sabendo que o número de moles total no volume de controle é igual a soma do número de moles em cada uma das fases tem-se que:

$$E_e = E_g + E_{gs} \quad (3.86)$$

Escrevendo o lado direito em função de volumes e concentrações, tem-se:

$$E_e = V_g \cdot [E_g] + (V_{gs} + (1-f_c)V_s)[E_{gs}] \quad (3.87)$$

Considerando que a fase gás adsorvida está em equilíbrio termodinâmico com a fase gás, tem-se a seguinte relação:

$$\alpha_E = \frac{[E_{gs}]}{[E_g]} \quad (3.88)$$

onde  $\alpha_E$  é o fator de adsorção do componente genérico  $E$  (Hutchinson, 1995).

Utilizando a equação 3.87 e a equação acima, é possível obter a expressão para o cálculo da concentração do componente na fase gás:

$$[E_g] = \frac{E_e}{V_g + \alpha_E \cdot (V_{gs} + (1-f_c)V_s)} \quad (3.89)$$

Com essa equação tem-se todas as concentrações e volumes em função do volume da fase sólida e do número de moles totais no volume de controle.

### 3.7.1 Fase bolha

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

A suposição de que a fase bolha se encontra em estado quasi-estacionário, sem dispersão e com velocidade constante, é utilizada por Choi e Ray (1985), Lagemann (1989) e McAuley (1994a), devido ao fato da passagem rápida da bolha através do leito, fazendo com que a temperatura e concentração sejam apenas função da posição ( $z$ ).

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

$$\frac{d[E_b]}{dz} = \frac{K_{be}}{U_b} \cdot ([E_g] - [E_b]) \quad (3.90)$$

$$\frac{dT_b}{dz} = \frac{H_{be}}{U_b \cdot c_{Tb} \cdot c_{pg} \cdot \bar{M}_b} (T - T_b) \quad (3.91)$$

Resolvendo analiticamente as equações 3.90 e 3.91, para cada um dos componentes gasosos e temperatura, considerando as propriedades físicas constantes e lembrando que:

- A fase emulsão é bem misturada;
- A temperatura em  $z=0$  é  $T_0$ , temperatura do gás na base do reator;
- A concentração dos componentes em  $z=0$  é igual a concentração dos componentes na base do reator.

podem ser obtidas as equações que descrevem o perfil das concentrações e da temperatura ao longo da altura do leito.

Através da integração da equação 3.90 em relação a altura ( $z$ ), entre zero e a altura do leito ( $H$ ), é possível obter as concentrações médias dos componentes na fase bolha, semelhantes a apresentada na equação 3.92 para um componente genérico:

$$[\bar{E}_b] = [E_g] + ([E_0] - [E_g]) \cdot \frac{U_b}{H \cdot K_{be}} \left( 1 - \exp\left(-\frac{H \cdot K_{be}}{U_b}\right) \right) \quad (3.92)$$

A partir da solução também pode ser obtida a concentração dos componentes na saída da fase bolha (altura  $H$ ), mostrada na equação 3.93 para um componente genérico.

$$[E_b^h] = [E_g] + ([E_0] - [E_g]) \cdot \exp\left(\frac{-H.K_{be}}{U_b}\right) \quad (3.93)$$

A temperatura média na fase bolha é obtida através da integração do perfil de temperatura (entre 0 e  $H$ ), obtendo a equação 3.94.

$$\bar{T}_b = T + (T_o - T) \cdot \frac{U_b \cdot c_{Tb} \cdot c_{pg} \cdot \bar{M}_b}{H \cdot H_{be}} \left( 1 - \exp\left(\frac{-H \cdot H_{be}}{U_b \cdot c_{Tb} \cdot c_{pg} \cdot \bar{M}_b}\right) \right) \quad (3.94)$$

A partir do perfil de temperatura, obtém-se a equação 3.95, que representa a temperatura do gás na saída da fase bolha.

$$T_b^h = T + (T_o - T) \cdot \exp\left(\frac{-H \cdot H_{be}}{U_b \cdot c_{Tb} \cdot c_{pg} \cdot \bar{M}_b}\right) \quad (3.95)$$

### 3.7.2 Fase emulsão

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

$$\frac{dm_s}{dt} = W_f - Q_p \cdot (1 - \varepsilon_{mf}) \cdot \rho_s - \sum_{i=1}^{nm} R_{M_{e,i}} \cdot \bar{M}_{M,i} \quad (3.96)$$

onde o primeiro termo do lado direito representa uma possível alimentação mássica de sólidos (polímero) no reator (como por exemplo, proveniente de outro reator), o segundo termo leva em conta a retirada de produto do reator e o terceiro termo é a massa de monômero que é incorporada à fase sólida pelas reações. Deve-se observar que a retirada volumétrica de produto ( $Q_p$ ) deve ser controlada de modo a manter a altura do leito no valor especificado.

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

$$\frac{dV_d}{dt} = - \frac{1 - \chi \cdot (1 - (1 - \varepsilon_{mf})(1 - \delta^*)(1 - f_c))}{(1 - \varepsilon_{mf})(1 - \delta^*)(1 - \chi)} \cdot \frac{1}{\rho_s} \cdot \frac{dm_s}{dt} \quad (3.97)$$

O balanço molar para os sítios potenciais é dado por:

$$\frac{dC_p}{dt} = W_{cat} \cdot E_{cat} \cdot W_t + F_{C_{p,f}} - Q_p \cdot (1 - \varepsilon_{mf}) \cdot \frac{C_p}{V_s} + R_{C_p} \quad (3.98)$$

onde  $E_{cat}$  é número de moles de sítios por grama de catalisador,  $W_t$  é a fração mássica de metal no catalisador,  $F_{C_{p,f}}$  é uma possível alimentação molar de sítios potenciais.

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

$$\frac{dE}{dt} = F_{E,f} - Q_p \cdot (1 - \varepsilon_{mf}) \cdot \frac{E}{V_s} + R_E \quad (3.99)$$

onde  $E$  é o número de moles do componente genérico, o qual pode ser sítio (ativo ou morto), alquil-alumínio ou qualquer um dos momentos,  $F_{E,f}$  é uma possível alimentação molar do componente genérico e  $R_E$  é a taxa de reação deste componente.

A seguir é apresentado um balanço molar genérico para os componentes gasosos na fase emulsão.

$$\frac{dE_e}{dt} = \left[ U_e \cdot A \cdot \varepsilon_{mf} \cdot (1 - \delta^*) \cdot ([E_0] - [E_g]) + K_{be} \cdot ([\bar{E}_b] - [E_g]) \cdot V_b + \right. \\ \left. + F_{E,f} - Q_p \cdot [\varepsilon_{mf} \cdot [E_g] + (1 - \varepsilon_{mf}) \cdot (1 - f_c) \cdot \chi \cdot [E_{gs}]] + R_E \right] \quad (3.100)$$

onde o primeiro termo do lado direito representa a taxa líquida do componente genérico ( $E$ ) que entra na fase emulsão pela base do reator, o segundo termo representa a transferência de massa entre as fases bolha e emulsão, o terceiro termo representa uma possível alimentação molar (como por exemplo, originária de outro reator), o quarto termo representa a perda do componente junto com a retirada de produto, sendo uma parte proveniente da fase gás e outra da fase gás adsorvida, e o último termo representa a taxa de consumo.

O balanço de energia para a fase emulsão pode ser escrito como:

$$\left( m_g \cdot c_{pg} + m_s \cdot c_{ps} \right) \frac{dT}{dt} = U_e \cdot A \cdot \varepsilon_{mf} \cdot (1 - \delta^*) \cdot \rho_{g_0} \cdot c_{p_0} \cdot (T_0 - T) + \sum_{i=1}^{nm} (-\Delta H_{R_i}) \cdot R_{M_i} \cdot \bar{M}_{M_i} + \\ - H_{be} \cdot V_b \cdot (T - \bar{T}_b) + K_{be} \cdot V_b \cdot c_{pb} \cdot (\bar{T}_b - T) + \left[ \sum_{i=1}^{nm} ([\bar{M}_{b,i}] - [M_{g,i}]) \cdot \bar{M}_{M_i} + ([\bar{H}_{b,i}] - [H_{g,i}]) \cdot \bar{M}_H + \right. \\ \left. + ([\bar{N}_{b,i}] - [N_{g,i}]) \cdot \bar{M}_N + ([\bar{O}_{b,i}] - [O_{g,i}]) \cdot \bar{M}_O + \right. \\ \left. + ([\bar{X}_{b,i}] - [X_{g,i}]) \cdot \bar{M}_X \right] \quad (3.101)$$

onde o primeiro termo representa a remoção de calor pelo fluxo de gás através da fase emulsão, o segundo termo representa a troca calor entre as fases bolha e emulsão, o terceiro termo representa o calor gerado pelas reações de propagação e o último termo representa a transferência de calor associada ao gás que é transferido entre as fases bolha e emulsão.

### 3.7.3 Seção expandida

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

$$\frac{d[E_d]}{dt} = \left( U_e \cdot A \cdot \varepsilon_{mf} \cdot (1 - \delta^*) \cdot [E_g] + U_b \cdot A \cdot \delta^* \cdot [E_b^h] - (Q_v + Q_r) \cdot [E_d] - [E_d] \cdot \frac{dV_d}{dt} \right) \frac{1}{V_d} \quad (3.102)$$

onde o primeiro termo representa a entrada de gás que vem da fase emulsão, o segundo termo representa o gás que vem da fase bolha, o terceiro termo compreende o gás que é retirado pela purga e reciclo, e o último termo decorre da variação de volume da seção que depende da variação da massa de sólido no sistema e das condições de fluidização, obtida na equação 3.97.

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

$$c_{pg} \cdot V_d \cdot \rho_d \cdot \frac{dT_d}{dt} = U_e \cdot A \cdot \varepsilon_{mf} \cdot (1 - \delta^*) \cdot \rho_e \cdot c_{pe} \cdot (T - T_d) + U_b \cdot A \cdot \delta^* \cdot \rho_b \cdot c_{pb} \cdot (T_b - T_d) \quad (3.103)$$

onde ambos os termos do lado direito se referem ao calor trocado pelo fluxo de gás através da seção expandida, com a diferença que o primeiro termo está associado ao fluxo de gás que se originou da fase emulsão e o segundo tem origem na fase bolha.

### 3.8 Equações de qualidade do produto

Uma vez que todas as equações requeridas para simulação do processo estão definidas, é possível agregar algumas equações que forneçam características do produto em função das condições de operação.

O grau de polimerização médio em número ( $DP_{n_i}^k$ ), representa o número médio de unidades repetitivas de um determinado monômero do tipo  $i$  por cadeia de polímero originada por um determinado tipo de sítio  $k$ , dada pela relação entre os momentos de ordem zero e um, através da seguinte equação:

$$DP_{n_i}^k = \frac{\lambda_{\delta_i}^k}{\lambda_o^k} \quad (3.104)$$

No caso, foram usados os momentos de ordem zero e um do polímero *bulk*, de modo a obter a propriedade acumulada no reator, outra opção seria utilizar os momentos do polímero vivo, obtendo a propriedade instantânea.

A partir dessa definição é possível obter a massa molecular média numeral ( $\bar{M}_n^k$ ) para o polímero formado pelo sítio  $k$ , através da seguinte equação:

$$\bar{M}_n^k = \sum_{i=1}^{nm} \bar{M}_{M_i} \cdot DP_{n_i}^k \quad (3.105)$$

O grau de polimerização médio em massa ( $DP_{w_i}^k$ ), é obtido a partir da relação entre os momentos *bulk* de ordem um e dois, resultando na seguinte equação:

$$DP_{w_i}^k = \frac{\lambda_2}{\lambda_{\delta_i}^k} \quad (3.106)$$

A partir dessa definição é possível obter a massa molecular média em massa ( $\bar{M}_w^k$ ), para o polímero formado pelo sítio  $k$  conforme a equação abaixo:

$$\bar{M}_w^k = \sum_{i=1}^{nm} \bar{M}_{M_i} \cdot DP_{w_i}^k \quad (3.107)$$

Outra medida útil para se incluir no modelo é a polidispersão global ( $PD$ ) ou por sítio ( $PD^k$ ) do produto, conforme as equações abaixo:

$$PD^k = \frac{\lambda_2 \cdot \lambda_0^k}{\left( \sum_{i=1}^{nm} \lambda_{\delta_i}^k \right)^2} \quad (3.108)$$

$$PD = \frac{\lambda_2 \cdot \sum_{k=1}^{ns} \lambda_0^k}{\left( \sum_{k=1}^{ns} \sum_{i=1}^{nm} \lambda_{\delta_i}^k \right)^2} \quad (3.109)$$

Uma forma de calcular o índice de fluidez do polímero ( $MI$ ) pode ser encontrada em McAuley (1991), no qual é apresentada uma equação empírica com os parâmetros ajustados a dados experimentais, como segue abaixo:

$$MI = \left( \frac{\bar{M}_w}{111525} \right)^{-1/0.288} \quad (3.110)$$

onde o  $\bar{M}_w$  é a massa molecular média em massa do polímero, definida como

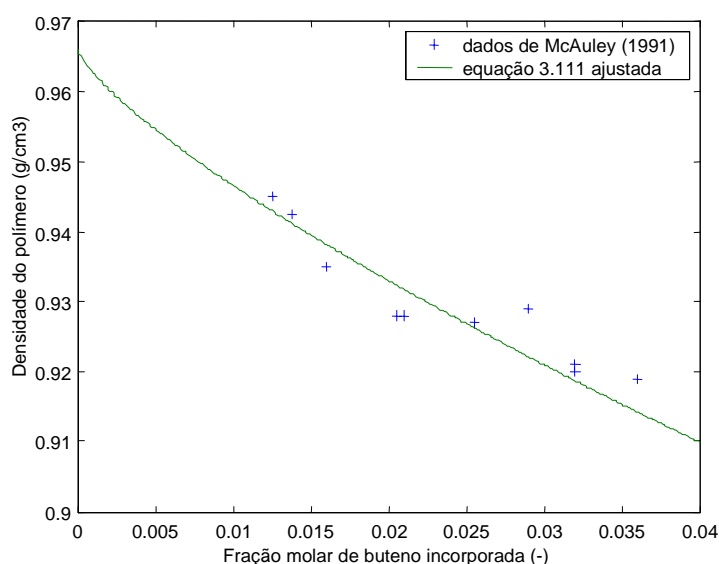
$$\bar{M}_w = \sum_{i=1}^{ns} \bar{M}_{M_i} \cdot \frac{\lambda_2}{\sum_{k=1}^{ns} \lambda_{\delta_i}^k} .$$

A densidade do polímero, para dois monômeros, segundo McAuley (1991), pode ser dada por:

$$\rho_s = 0,966 - a.C_X^b \quad (3.111)$$



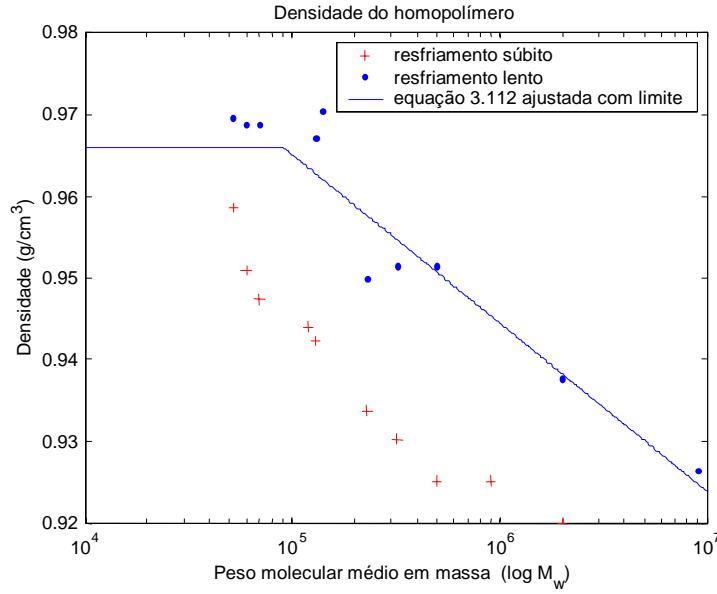
onde o valor de 0,966 é a densidade do polímero quando ele é unicamente constituído de eteno (homopolímero) e  $C_x$  é a fração de comonômero incorporada ao polímero;  $a$  e  $b$  são parâmetros que devem ser estimados utilizando dados de laboratório. Para o caso dos monômeros serem eteno e buteno,  $A$  e  $B$  valem, respectivamente, 0,65798 e 0,76503. Esses valores foram estimados utilizando dados publicados em McAuley (1991), conforme figura 3.4.



**Figura 3.4:** Densidade do polímero em função da fração de buteno incorporada.

Uma observação feita por McAuley (1991) é que o comprimento de cadeia do polímero deve afetar a densidade, uma vez que cristalinidade do polímero diminui a medida que a comprimento das cadeias do polímero aumenta. Uma variável medida em planta que pode dar essa indicação sobre o produto é o índice de fluidez. Essa observação também foi confirmada por dados experimentais, durante a produção de homopolímero, quando a densidade do mesmo chegou a 0,956 g/cm<sup>3</sup>.

Em Peacock (2000) podem ser encontrados dados para a densidade do homopolímero (figura 3.5) em relação a elevação do peso molecular médio em massa ( $\bar{M}_w$ ). Utilizando esses dados é possível obter uma equação para substituir o valor constante de 0,966 g/cm<sup>3</sup> que é utilizado na equação 3.111.



**Figura 3.5:** Densidade do homopolímero (polietileno) variando com o peso molecular médio em massa, para amostras resfriadas subitamente e lentamente (Peacock, 2000).

A equação utilizada para representar a densidade do homopolímero ( $\rho_{homo}$ ) é a seguinte:

$$\rho_{homo} = c - d \cdot \log(\bar{M}_w) \quad (3.112)$$

Estimando os parâmetros da equação acima, para o caso do resfriamento lento,  $c$  e  $d$  valem, respectivamente, 1,0681 e 0,008946. Deve-se salientar que essa equação tem a forma de uma reta no gráfico acima, ou seja, para valores de  $\bar{M}_w$  abaixo de 50000 a densidade continuaria a aumentar, portanto foi aplicado um limite superior de 0,966 g/cm<sup>3</sup>.

A fração de comonômero incorporado ao polímero, pode ser obtida utilizando os momentos de ordem um *bulk*, por representar o número de moles de determinado tipo de monômero incorporado ao polímero, através da seguinte equação, para o caso de dois monômeros:

$$C_x = \frac{\sum_{k=1}^{ns} \lambda_{\delta_0}^k}{\sum_{k=1}^{ns} (\lambda_{\delta_0}^k + \lambda_{\delta_1}^k)} \quad (3.113)$$

onde  $C_x$  é a fração molar de buteno incorporado ao polímero.

### 3.9 Implementação do modelo

O modelo foi implementado na forma de *S-function*, para uso no *software* MATLAB (versão 5.3). De modo a aumentar a velocidade da simulação o modelo foi escrito em linguagem C. Uma *S-function* é composta de três partes principais: *i*) a inicialização onde são definidos quantas entradas, saídas e estados tem o sistema; *ii*) a função onde são geradas a saídas do modelo; e *iii*) a função onde estão definidas as equações diferenciais a serem integradas durante a execução da simulação.

O método de integração utilizado no MATLAB foi o ODE23s (*stiff* / mod. Rosenbrock), com uma tolerância relativa de 1e-3 para o integrador, uma vez que tolerâncias maiores não modificam o resultado das simulações, apenas aumentando o tempo execução.

As entradas utilizadas no modelo são apresentadas na tabela 3.10, onde também é indicado o número de elementos existentes para cada uma das entradas. As entradas superiores a 11 só serão utilizadas numa simulação que utilize dois reatores em série, representando a corrente de produto do primeiro reator que entra em outro reator.

**Tabela 3.10:** Vetor de entradas do modelo, onde *nm* representa o número de monômeros e *ns* o número de sítios.

Posição	Nome	Unidade	n <sup>o</sup> de elementos
1	Vazão mássica de catalisador	g/s	1
2	Vazão mássica do reciclo	g/s	1
3	Vazão volumétrica de retirada de produto	cm <sup>3</sup> /s	1
4	Vazão mássica de monômero	g/s	nm
5	Vazão mássica de hidrogênio	g/s	1
6	Vazão mássica de nitrogênio	g/s	1
7	Vazão mássica de oxigênio	g/s	1
8	Vazão mássica de impurezas	g/s	1
9	Vazão mássica de alquil-alumínio	g/s	1
10	Vazão volumétrica da purga	cm <sup>3</sup> /s	1
11	Temperatura do reciclo de gás	K	1
12	Vazão molar de sítios mortos	mol/s	1
13	Vazão molar de sítios ativos	mol/s	ns
14	Vazão molar de sítios potenciais	mol/s	1
15	Vazão molar de alquil-alumínio	mol/s	1
16	Vazão molar de monômero	mol/s	nm
17	Vazão molar de hidrogênio	mol/s	1
18	Vazão molar de nitrogênio	mol/s	1
19	Vazão molar de oxigênio	mol/s	1
20	Vazão molar de impurezas	mol/s	1
21	Vazão molar de momento vivo de ordem zero	mol/s	nm*ns
22	Vazão molar de momento <i>bulk</i> de ordem zero	mol/s	ns
23	Vazão molar de momento vivo de ordem um	mol/s	nm*nm*ns
24	Vazão molar de momento <i>bulk</i> de ordem um	mol/s	nm*ns
25	Vazão molar de momento <i>bulk</i> de ordem dois	mol/s	1
26	Calor específico da alimentação	cal/(g.K)	1
27	Temperatura da alimentação	K	1

Os estados devem ser escalonados de modo a garantir uma integração mais rápida e precisa do modelo. Para atingir esse objetivo, todos os estados com exceção dos momentos de ordem um e dois, são escalonados de forma linear, onde o valor mínimo e máximo da variável a ser escalonada corresponderá a zero e um na nova escala. No caso dos momentos de ordem um e dois é utilizada a abordagem proposta por Pereira (1997), na qual é usada uma forma logarítmica para fazer o escalonamento dos estados, o motivo para isso é o fato desses estados terem uma grande variação na sua grandeza.

O escalonamento linear é feito usando a equação 3.114 e a equação 3.115 é utilizada para o caso dos momentos de ordem um e dois.

$$x_{ie} = \frac{x_i - LB_i}{UB_i - LB_i} \quad (3.114)$$

$$x_{ie} = \frac{\log(x_i + 1)}{F_i} \quad (3.115)$$

onde  $x_i$  é o  $i$ -ésimo estado do sistema e  $x_{ie}$  é o seu valor escalonado;  $LB_i$  e  $UB_i$  são, respectivamente, o limite inferior e superior do estado não escalonado, e  $F_i$  é um fator de escala.

O presente modelo foi implementado de modo a ser possível a simulação com um máximo de três monômeros e dois sítios.

### 3.10 Controle regulatório do sistema

De modo a obter uma simulação com uma solução estável e condições de operação condizentes com as reais se fazem necessários os seguintes controladores:

O controle de inventário de sólido no reator se faz necessário, para manter o nível do leito fluidizado, cujo *set point* é a massa do leito (medida em planta através da queda de pressão no leito);

O controle da pressão através da alimentação de eteno;

A pressão parcial do eteno é controlada pela vazão de nitrogênio, que é um gás inerte a reação;

A pressão parcial de hidrogênio é controlada através da vazão de alimentação do mesmo;

A temperatura do reator é controlada pela temperatura do gás de reciclo na entrada do reator, que é medida em planta e por consequência pode ser utilizada para comparação com as predições do modelo. O controle real na planta atua na vazão de água e vapor no trocador de calor, e a manipulação destas afeta a temperatura do gás de reciclo;

Os controladores foram implementados na forma de espaço de estado (equações 3.116 e 3.117), sendo todos do tipo PI e dispostos de forma multi-SISO.

$$\frac{dx}{dt} = A.x + B.u \quad (3.116)$$

$$y = C.x + D.u \quad (3.117)$$

No espaço de estado,  $x$  são os estados do controlador,  $y$  as saídas e  $u$  as entradas. Para os controladores as entradas são os erros (variáveis de processo menos os seus *set points*),  $y$  são as ações de controle e  $x$  são as integrais dos erros. As matrizes  $A$ ,  $B$ ,  $C$  e  $D$  tem as seguintes formas:

$$A = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (3.118)$$

$$B = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (3.119)$$

$$C = \begin{bmatrix} \frac{K_{p1}}{I_1} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{K_{p2}}{I_2} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{K_{p3}}{I_3} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{K_{p4}}{I_4} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{K_{p5}}{I_5} \end{bmatrix} \quad (3.120)$$

$$D = \begin{bmatrix} K_{p1} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & K_{p2} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & K_{p3} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & K_{p4} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & K_{p5} \end{bmatrix} \quad (3.121)$$

onde  $K_{pi}$  é o ganho do controlador e  $I_i$  é a constante de tempo integral.

Os parâmetros dos controladores utilizados no modelo são mostrados na tabela 3.11.

**Tabela 3.11:** Parâmetros dos controladores.

Controlador	$K_p$	$I (s)$
Massa do leito	0,001	10000
Pressão	-10	50000
Concentração de hidrogênio	-40	400000
Concentração de monômero	200	40000
Temperatura do leito	-3	5000

## 3.11 Modelo reduzido

Quando são utilizadas as malhas de controle sugeridas no modelo do reator desenvolvido ao longo desse capítulo, tem-se como objetivo manter as condições de operação do modelo próximas a do reator real, para que então os parâmetros cinéticos em conjunto com as condições de operação, possam prever a produção e propriedades do polímero de acordo com a da planta real.

Uma idéia simples é alimentar as variáveis de processo diretamente como entradas em um modelo reduzido, com as mesmas características que o modelo completo. As informações disponíveis são a temperatura do leito, temperatura da seção expandida, frações molares dos componentes na região expandida e a massa do leito. A exceção da temperatura da seção expandida todas as outras são variáveis controladas do processo.

### 3.11.1 Considerações do modelo

Como a fração molar dos componentes, a pressão e a temperatura na região expandida são conhecidas, é possível através da equação dos gases ideais obter a concentração de cada componente na mesma. Adicionalmente, de acordo com McAuley et al.(1994a), é possível aproximar o leito (emulsão e bolha) por um reator CSTR. Também a conversão por ciclo no reator é muito baixa, dada pela baixa razão entre vazão mássica alimentada de monômero e vazão mássica do reciclo, chegando-se a conclusão que se pode considerar a composição dos gases da seção expandida similar a do leito.

A única exceção para essa simplificação é o oxigênio, que não possui medida por cromatógrafo, portanto o único modo de incorporá-lo ao modelo é através de sua vazão e como consequência um balanço de massa para ele deve ser mantido no reator, representando a composição de oxigênio em todo reator.

O balanço de massa para o oxigênio fica com a seguinte forma:

$$\frac{d[O]}{dt} = \frac{\frac{W_{fO}}{\bar{M}_{O_2}} - (Q_p \cdot \varepsilon_{mf} + Q_v)[O] + R_o}{V_g + V_d + V_b}} \quad (3.122)$$

onde  $[O]$  é a concentração de oxigênio no reator,  $W_{fO}$  é a vazão mássica de alimentação de oxigênio,  $\bar{M}_{O_2}$  é a massa molecular do oxigênio  $Q_p$  é a vazão volumétrica da retirada de produto,  $\varepsilon_{mf}$  é a porosidade do leito,  $Q_v$  é a vazão volumétrica da purga,  $R_o$  é taxa de reação de oxigênio,  $V_g$ ,  $V_d$  e  $V_b$ , são respectivamente, os volumes da fase gás, seção expandida e fase bolha.

Como conseqüência dessa redução, a complexidade do modelo é reduzida em 4 a 6 equações diferenciais, respectivamente, para um e três monômero, e retira três controladores PI da malha, contabilizando menos 3 equações diferenciais e realimentações (reciclos de dados) no caso de um monômero, e até 5 no caso de três monômeros, como pode ser visto na tabela 3.12.

Da mesma forma, visando a remoção dos balanços de energia do modelo, utiliza-se como entrada a temperatura do leito medida em planta, reduzindo com isso a complexidade do modelo em mais duas equações diferenciais e um controlador PI.

O balanço de massa global de sólido pode ser substituído pela medição de planta, reduzindo o sistema em mais uma equação diferencial e um controlador PI. Esta simplificação no modelo pode causar desvios durante transições de nível, mas como o nível é normalmente uma variável bem controlada, sem transições de *set point*, não se espera que os dados contenham variações significativas de nível.

**Tabela 3.12:** Balanços de massa e energia após a redução do modelo, com o respectivo número de equações no modelo, dependendo do número de sítios ( $ns$ ) e do número de monômeros ( $nm$ ) utilizados.

<b>Fase Sólida</b>  Idênticos aos implementados no modelo completo.	Balanço de sítios potenciais
	Balanço de sítios ativos ( $ns$ )
	Balanço de sítios mortos
	Balanço de alquil-alumínio
	Balanço do momentos de ordem zero vivo ( $ns*nm$ )
	Balanço do momentos de ordem zero bulk ( $ns$ )
	Balanço do momentos de ordem um vivo ( $ns*nm*nm$ )
	Balanço do momentos de ordem um bulk ( $ns*mn$ )
	Balanço do momentos de ordem dois bulk
<b>Fase Gás</b>	Balanço de oxigênio

A redução no número de equações diferenciais foi de 17 a 23, contando o modelo do reator e os controladores PI, e eliminou-se toda realimentação de dados que as malhas de controle e o reciclo de gás causavam. A redução total pode ser vista na tabela 3.13.

**Tabela 3.13:** Número de equações diferenciais dos modelos reduzido e completo, em função do número de monômeros e sítios utilizados.

	<b>Modelo completo</b>	<b>Modelo reduzido</b>
número de equações diferenciais para um sítio e um monômero	22	10
número de equações diferenciais para dois sítios e três monômeros	55	39
número de ciclos	5 a 7	0

Além da redução mencionada acima, pode-se notar que todo equacionamento referente aos balanços quasi-estacionários de massa e energia da fase bolha tornaram-se desnecessários. Assim como eliminou-se o ciclo de gás, que tinha como principais funções a interligação entre a região expandida e o fundo do reator, a alimentação de componentes e a remoção de calor do reator pela entrada do gás a uma temperatura mais baixa. A remoção do ciclo de gás contribuiu para a redução da integração de erros numéricos e aceleração da simulação.

A informação da vazão mássica total do ciclo ainda é necessária ao modelo, para que este possa prever as condições de fluidização e, conseqüentemente, a densidade do leito, mantendo assim o valor do tempo de residência da fase sólida similar ao da planta real.

Na tabela 3.14, pode ser visto o tempo que ambos os modelos levam para executar a simulação do primeiro conjunto de dados para homopolímero (figura 4.2), com apenas um sítio. Utilizando o integrador ODE 15s (*stiff*/NDF), do MATLAB, com tolerância relativa de  $10^{-4}$ .

**Tabela 3.14:** Tempo de execução de uma simulação utilizando o modelo completo e o modelo reduzido.

	<b>Modelo completo</b>	<b>Modelo reduzido</b>
Tempo de simulação (segundos)	374,2	30,1

As entradas do modelo reduzido são apresentadas na tabela 3.15.



**Tabela 3.15:** Entradas do modelo reduzido.

Posição	Nome	Unidade
1	Vazão mássica de catalisador	g/s
2	Vazão mássica do reciclo	g/s
3	Massa do leito	g
4	Concentração de monômero ( <i>nm</i> )	g/s
5	Concentração de hidrogênio	g/s
6	Concentração de nitrogênio	g/s
7	Vazão mássica de oxigênio	g/s
8	Concentração de impurezas	g/s
9	Vazão mássica de alquil-alumínio	g/s
10	Vazão volumétrica da purga	cm <sup>3</sup> /s
11	Temperatura do leito	K

### 3.11.2 Comparação entre os modelos

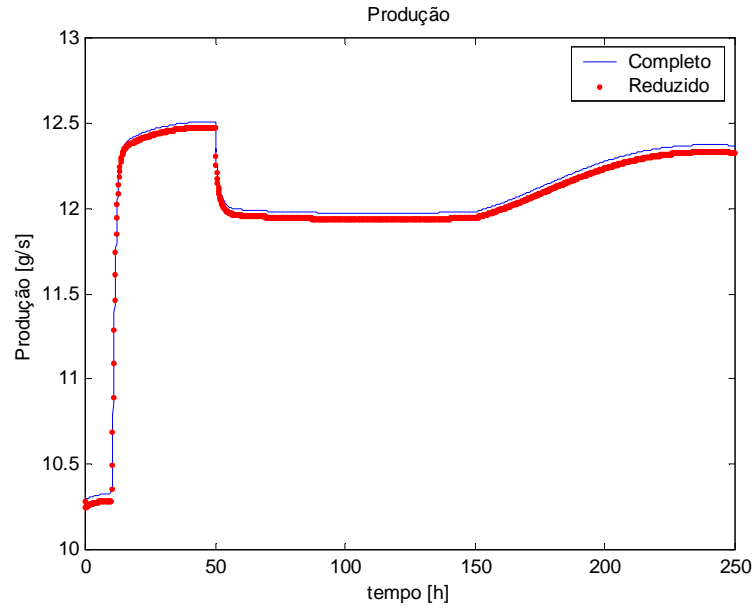
Uma vez que ambos os modelos foram implementados, pode-se utilizar o modelo completo como se fosse a planta, ou seja, a partir de entradas que definem uma condição de operação são geradas saídas do modelo. Com o conjunto de dados obtido do modelo completo, pode-se gerar um conjunto de dados para ser alimentado como entrada do modelo reduzido, e as saídas resultantes do modelo reduzido podem ser então comparadas com as saídas resultantes do modelo completo. As principais saídas que podem ser comparadas são a produção, peso molecular médio e a polidispersão.

Para fazer a comparação entre os modelos foi realizada uma simulação de 250 horas para o caso de produção de polietileno, com apenas um sítio ativo. A simulação consiste da partida em uma condição de operação base, a partir da qual foram realizados degraus na vazão de catalisador, *set point* de temperatura do leito e *set point* de concentração de eteno, realizados em um determinado tempo e com um intervalo suficientemente grande entre eles para permitir ao modelo se aproximar do estado estacionário. As intensidades dos degraus foram escolhidas de modo a resultar num aumento significativo na produção. A tabela 3.16 descreve em detalhes os degraus realizados no modelo completo.

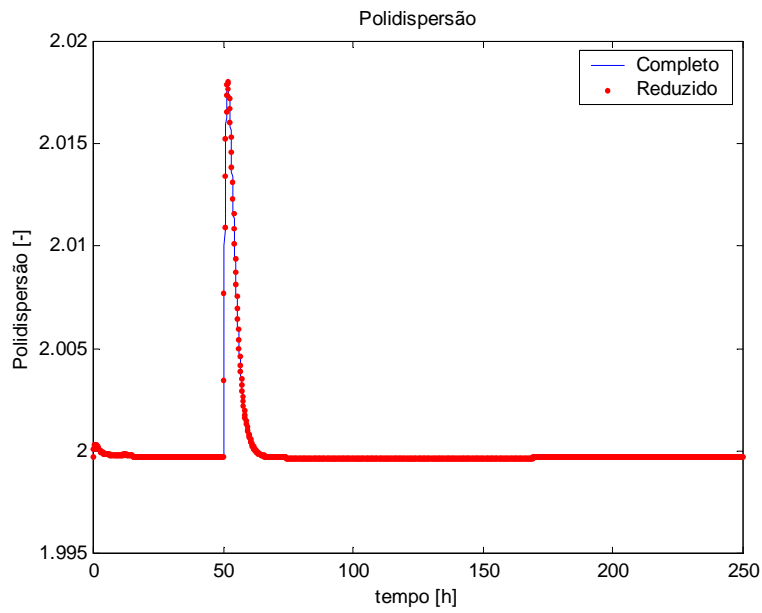
**Tabela 3.16:** Descrição dos degraus realizados na simulação do modelo completo.

Degrau	Tempo	Intensidade
Vazão de catalisador	10 horas	+50%
<i>Set point</i> de temperatura do leito	50 horas	+1%
<i>Set point</i> de concentração de eteno no reator	150 horas	+5%

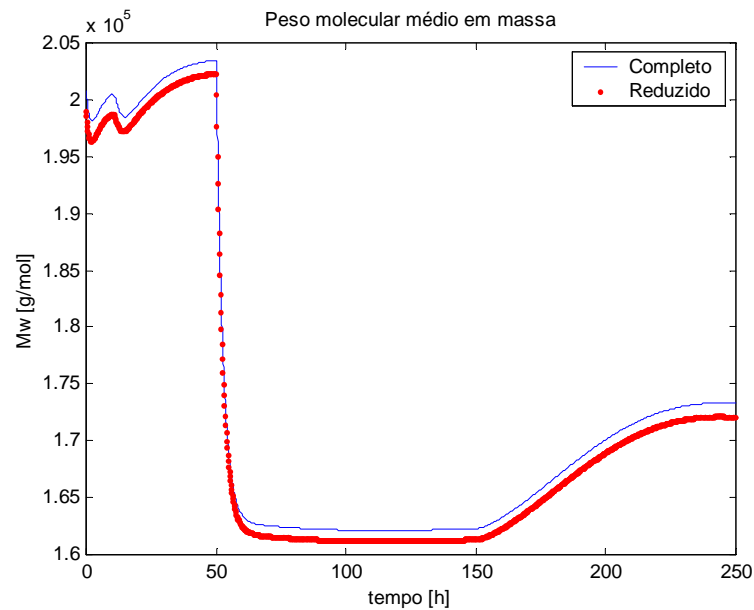
Nas figuras 3.6 a 3.8 são mostrados, respectivamente, os resultados para produção, polidispersão e peso molecular médio, obtidos por ambos os modelos.



**Figura 3.6:** Produção obtida para os modelos completo e reduzido.



**Figura 3.7:** Polidispersão obtida para os modelos completo e reduzido.



**Figura 3.8:** Peso molecular médio em massa obtido para os modelos completo e reduzido.

Pelos resultados obtidos (figuras 3.6 a 3.8) nota-se que dinâmica foi capturada, apesar da diferença na estrutura dos modelos, indicando que o modelo reduzido pode ser utilizado para representar a planta na etapa de estimação de parâmetros, e uma vez obtidos, estes podem ser utilizados no modelo completo.

A pequena diferença existente entre as respostas dos modelos, deve-se ao fato das concentrações dos componentes gasosos alimentadas no modelo reduzido serem aquelas existentes na seção expandida, ao invés da concentração dos gases na fase emulsão. Espera-se encontrar o mesmo tipo de problema ao se trabalhar com as plantas piloto e industrial, uma vez que a medição de concentração pelo cromatógrafo é realizada na seção expandida do reator.

## 3.12 Conclusões

Os modelos desenvolvidos nesse capítulo foram implementados no MATLAB, e através da utilização da malha de controle implementada no modelo completo é possível levar o reator a uma condição de operação compatível com as encontradas nas plantas piloto e industrial. As principais medidas de planta que podem ser previstas pelo modelo em malha fechada são: a produção, índice de fluidez, densidade, vazões de alimentação ou concentração dos gases, temperatura do gás de reciclo e nível do leite.

O modelo reduzido foi desenvolvido a partir do modelo completo, tendo seu principal uso na estimação de parâmetros, uma vez que ele não necessita de malhas de controle para se manter nas condições de operação encontradas na planta. O fato do modelo reduzido ser cerca de dez vezes mais rápido que o modelo completo permitirá que a estimação tenha um ganho de velocidade de mesma ordem.

Na comparação entre os dois modelos, onde o modelo completo gerou dados em um determinado ponto de operação, pode-se observar que modelo reduzido obteve resultados similares aos obtidos pelo modelo completo, quando alimentados com algumas entradas e saídas do modelo completo. Essa comparação também serve para indicar que o modelo reduzido conseguirá representar a planta se o modelo completo também o fizer, e que os parâmetros cinéticos obtidos com o modelo reduzido poderão ser utilizados no modelo completo.

Um ponto que ainda precisa ser melhor desenvolvido, é a parte de correlações para propriedades do produto, pois até o presente momento elas foram obtidas da literatura para casos específicos, não abrangendo todos os fatores que as influenciam.

### 3.13 Bibliografia

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;

Dotson, N.A., Galván, R., Laurance, R.L., Tirrel, M.; **Polymerization Process Modeling**; *VCH Publishers, Inc., New York, 1996*;

Hutchinson, R.; **Modelling of Particle Growth in Heterogeneous Catalyzed Olefin Polymerization**; *Ph D Thesis, University of Wisconsin – Madison, 1995*;

Kunii, D., Levenspiel, O., **Fluidization Engineering, 2nd Edition**, *Butterworth-Heinemann, 1991*;

Lagemann, B., **Modelling, Simulation and Control of Fluidized Bed Reactor for the Gas Phase Polymerization of Olefins**, *Master of Science Thesis, University of Wisconsin, Madison, 1989*;

Lucas, A., Arnaldos, J. e Puigjaner, L., **Improved Equation for the Calculation of Minimum Fluidization Velocity**, *Ind.Eng.Chem.Process Des.Dev.*, 25, 426-429, 1986;

McAuley, K.B., **Modelling, Estimation and Control of Product Properties in a Gas Phase Polyethylene Reactor**, *Ph.D. Thesis, McMaster University, Ontario, 1991*;

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, 2035-2045, 1994 (a);

McAuley, K.B., Xie, T., Hsu, J.C.C., Bacon, D.W., **Gas Phase Ethylene Polymerization: Production Process, Polymer Properties, and Reactor Modeling**, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 33, 449-479, 1994 (b);

McAuley, K.B., Macdonald, D.A., McLellan, P.J.; **Effects of Operating Conditions on Stability of Gas-Phase Polyethylene Reactors**, *AIChE Journal*, vol 41, No.4, 868-879, 1995;

Peacock, A.J.; **Handbook of Polyethylene**; Marcel Dekker, Inc., Basel, New York, 2000;

Pereira, F.A.; **Modelagem e Simulação de um Reator Tubular de Polimerização de Etileno em Alta Pressão**, *Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre*, 1997;

Ray, W.H., **POLYRED Users's Manual Version 4.1**, *University of Wisconsin*, 1997.

Talbot, J.P., **The Dynamic Modelling and Particle Effects on a Fluidized Bed Polyethylene Reactor**, *Ph.D. Thesis, Queen's University, Kingston, Canada*, 1990;

Xie, T., McAuley, K.B., Hsu, J.C.C., Bacon, D.W., **Modeling Molecular Weight Development of Gas-Phase  $\alpha$ -Olefin Copolymerization**, *AIChE Journal*, Vol. 41, No. 5, 1995;

Zacca, J.J.; **Distributed Parameter Modelling of the Polymerization of Olefins in Chemical Reactors**; *PhD Thesis, University of Wisconsin – Madison*, 1995;



## Capítulo 4

### Ajuste e Validação do Modelo

Com o modelo completo descrito no capítulo 3, é possível obter predições de produção, temperatura, nível do leite, concentrações no reator e propriedades do polímero produzido, comparáveis às medições da planta real. A partir dessas comparações é possível ajustar os parâmetros cinéticos para as reações propostas obtendo um modelo ajustado a planta real.

De modo a obter predições satisfatórias de produção e propriedades do polímero é necessário que o modelo esteja no ponto de operação no qual a planta real esteve operando para obter aqueles resultados. Para que o modelo represente bem um determinado ponto de operação é necessário que os parâmetros dos controladores estejam ajustados ao comportamento dinâmico desse ponto. A medida que os parâmetros cinéticos são modificados pela rotina de estimação de parâmetros, o comportamento dinâmico nesse ponto se modifica, necessitando reajustes nos parâmetros dos controladores.

A partir do descrito acima é possível ver que é indesejável que ocorra a interação entre estimação de parâmetros cinéticos e ajuste dos parâmetros dos controladores. Para resolver este problema, foi realizada uma redução do modelo que elimina esta interação, com a utilização de outros dados medidos em planta, esse modelo reduzido também é apresentado no capítulo 3, e permitirá uma estimação de parâmetros mais rápida e eficiente.

Com o objetivo de conhecer como as saídas medidas se comportam com relação as entradas e os parâmetros cinéticos, foi realizada a análise de sensibilidade do modelo, através da qual se espera obter informações para uso na estimação de parâmetros.

## 4.1 Revisão

McAuley (1991) utilizou um modelo cinético de dois sítios na predição de produção e propriedades instantâneas, com os parâmetros cinéticos obtidos da literatura para catalisador do tipo Ziegler-Natta.

Xie et al. (1995) fazem uma análise do impacto de várias reações possíveis em catalisador Ziegler-Natta no peso molecular do polímero, em reatores fase gás, usando um modelo cinético de dois sítios e o reator modelado segundo um CSTR (McAuley et al., 1994). Os parâmetros cinéticos utilizados foram os mesmos de McAuley (1991).

O desenvolvimento da estimação de parâmetros foi baseado em Secchi (1997), assim como o material de análise de sensibilidade foi baseado em Secchi (2000). Este último pode ser encontrado em maiores detalhes em Neumann (2001).

## 4.2 Análise de sensibilidade

A análise de sensibilidade (Secchi, 2000, Neumann, 2001) é uma ferramenta de auxílio na estimação de parâmetros e no planejamento de experimentos, permitindo descobrir a influência dos parâmetros do modelo sobre as variáveis medidas e quais são as entradas que devem ser utilizadas em um experimento de modo que este possa ser utilizado para a estimação de um determinado parâmetro.

O principal objetivo da análise de sensibilidade é a obtenção das matrizes de sensibilidade das entradas para as saídas ( $G_0$ ) e dos parâmetros para as saídas ( $W_0$ ), a partir do modelo desenvolvido. Empregando o seguinte procedimento:

Obter o estado estacionário para o ponto de operação e parâmetros cinéticos escolhidos;

Obter o modelo linearizado das entradas para as saídas e dos parâmetros para as saídas medidas;

A partir dos modelos linearizados, obtém-se, dois conjuntos de matrizes  $A$ ,  $B$ ,  $C$  e  $D$  do espaço de estados (ver eqs. 3.116 e 3.117);

É possível então obter a matriz de sensibilidade estacionária das entradas para as saídas, através da seguinte equação:

$$G_0 = C_g \cdot (-A_g)^{-1} \cdot B_g + D_g \quad (4.1)$$

De forma semelhante obtém-se a matriz de sensibilidade estacionária dos parâmetros para as saídas, como mostrado a seguir:



$$W_0 = C_w \cdot (-A_w)^{-1} \cdot B_w + D_w \quad (4.2)$$

Para os parâmetros cinéticos obtidos na etapa de estimação, são obtidas as matrizes  $G_0$  e  $W_0$ , mostradas, respectivamente, nas tabelas 4.1 e 4.2.

**Tabela 4.1:** Matriz de sensibilidade da entradas para a saídas,  $G_0$ .

	$W_{cat}$	$Q_r$	$m_s$	$[M_{gs,1}]$	$[M_{gs,2}]$	$[H_{gs}]$	$[N_{gs}]$	$W_{fo}$	$Q_v$	$T$
<i>Produção</i>	0.514476	-0.00036	0.627191	0.517833	-0.00367	1.93E-07	1.52E-05	-0.04106	0.000721	1.934444
<i>Polidispersão</i>	1.33E-07	-8.7E-10	4.92E-06	-9.9E-05	0.000105	1.4E-11	3.7E-11	-1E-07	1.75E-09	-0.00013
$\bar{M}_n$	-0.00032	-1.9E-06	0.000423	0.844682	-0.23172	9.94E-10	7.9E-08	-0.00021	3.75E-06	-9.38762
$\bar{M}_w$	-0.00032	-1.9E-06	0.000427	0.844607	-0.23165	1E-09	7.9E-08	-0.00021	3.75E-06	-9.38754
<i>Densidade</i>	4.76E-06	2.81E-08	-6.4E-06	-0.00113	-0.00812	-1.5E-11	-1.2E-09	3.22E-06	-5.7E-08	0.141752
<i>Índice de fluidez</i>	0.009383	5.54E-05	-0.01271	-25.1489	6.897551	-3E-08	-2.4E-06	0.006351	-0.00011	279.5223

A tabela 4.1 apresenta o efeito no estado estacionário de cada uma das entradas sobre as saídas estudadas, e a partir dela pode-se retirar as seguintes conclusões:

As ordens de grandeza dos efeitos de  $Q_r$ ,  $Q_v$ ,  $[H_{gs}]$  e  $[N_{gs}]$  sobre as saídas, revelam que essas entradas não tem influência sobre as saídas estudadas;

Como era de se esperar, a polidispersão de um sítio em estado estacionário é igual a dois, nesse caso, não sendo influenciada por qualquer uma das entradas;

As saídas  $\bar{M}_n$  e  $\bar{M}_w$  sofrem efeitos semelhantes de cada uma das entradas.

Visando a redução do condicionamento da matriz  $G_0$  e manter apenas as saídas existentes na planta real nas próximas etapas, removem-se as saídas polidispersão,  $\bar{M}_n$  e  $\bar{M}_w$ , e entradas  $Q_r$ ,  $Q_v$ ,  $[H_{gs}]$  e  $[N_{gs}]$ .

**Tabela 4.2:** Matriz de sensibilidade dos parâmetros cinéticos para as saídas,  $W_0$ , onde  $K$  e  $E$  são, respectivamente, a constante pré-exponencial e a energia de ativação das reações.

	$K_{aSp}^1$	$K_{P01}^1$	$K_{P02}^1$	$K_{P11}^1$	$K_{P12}^1$	$K_{P21}^1$	$K_{P22}^1$	$K_{cO1}^1$	$K_{cO2}^1$	$K_{cSp1}^1$
<i>Produção</i>	0.488542	2.05E-05	-5.7E-06	0.504169	0.0143	-0.00368	1.22E-05	4.92E-09	5E-11	-2.9E-05
<i>Polidispersão</i>	-0.00031	-0.00032	0.000322	0.001332	0.000186	-0.00049	-2.2E-07	-4.7E-11	3.24E-13	-0.00049
$\bar{M}_n$	6.65E-05	0.000195	-0.0002	0.604791	0.238941	-0.23123	1.4E-05	-3E-08	-3E-10	-0.37059
$\bar{M}_w$	-0.00013	-3.4E-06	3.44E-06	0.605604	0.239052	-0.23153	1.39E-05	-3E-08	-3E-10	-0.37089
<i>Densidade</i>	1.94E-06	9.74E-06	-9.7E-06	0.002446	-0.00359	-0.0081	-1.9E-05	4.56E-10	4.48E-12	0.005601
<i>Índice de fluidez</i>	0.00382	0.000102	-0.0001	-18.0324	-7.118	6.894016	-0.00041	8.99E-07	8.84E-09	11.04362
	$K_{cSp2}^1$	$K_{dSp}^1$	$E_{aSp}^1$	$E_{P01}^1$	$E_{P02}^1$	$E_{P11}^1$	$E_{P12}^1$	$E_{P21}^1$	$E_{P22}^1$	$E_{cO1}^1$
<i>Produção</i>	0.000219	-0.35082	-24.8371	-0.00017	4.84E-05	0.000691	1.96E-05	-5E-06	1.67E-08	-1.4E-07
<i>Polidispersão</i>	-0.00014	0.000224	0.016012	0.002727	-0.00273	1.83E-06	2.55E-07	-6.8E-07	-3.1E-10	1.21E-09
$\bar{M}_n$	-0.23887	-0.00208	-0.00338	-0.00166	0.001657	0.000829	0.000328	-0.00032	1.92E-08	8.42E-07
$\bar{M}_w$	-0.23895	-0.00194	0.006522	2.92E-05	-2.9E-05	0.00083	0.000328	-0.00032	1.91E-08	8.43E-07
<i>Densidade</i>	0.003607	2.93E-05	-9.9E-05	-8.3E-05	8.26E-05	3.35E-06	-4.9E-06	-1.1E-05	-2.7E-08	-1.3E-08
<i>Índice de fluidez</i>	7.115	0.05781	-0.19421	-0.00087	0.000868	-0.02472	-0.00976	0.00945	-5.7E-07	-2.5E-05
	$E_{cO2}^1$	$E_{cSp1}^1$	$E_{cSp2}^1$	$E_{dSp}^1$						
<i>Produção</i>	-1.4E-09	0.000436	-0.00332	22.70634						
<i>Polidispersão</i>	5.39E-12	0.007463	0.002078	-0.01447						
$\bar{M}_n$	8.3E-09	5.619139	3.621894	0.134609						
$\bar{M}_w$	8.31E-09	5.62366	3.623118	0.125659						
<i>Densidade</i>	-1.3E-10	-0.08493	-0.0547	-0.0019						
<i>Índice de fluidez</i>	-2.5E-07	-167.449	-107.882	-3.74162						

Na tabela 4.2 são apresentados os efeitos no estado estacionário de vários parâmetros cinéticos usados na estimação de parâmetros sobre as saídas estudadas.

Similarmente ao realizado para a matriz  $G_0$ , removem-se as saídas polidispersão,  $\bar{M}_n$  e  $\bar{M}_w$ , e os parâmetros  $E_{P11}^1$ ,  $E_{P12}^1$ ,  $E_{P21}^1$ ,  $E_{P22}^1$ ,  $E_{cO1}^1$  e  $E_{cO2}^1$ , com o objetivo de reduzir o condicionamento da matriz  $W_0$ .

A partir da decomposição em valores singulares das matrizes  $G_0$  e  $W_0$  (equações 4.3 e 4.4), são obtidas as matrizes  $u_G$ ,  $u_W$ ,  $s_G$ ,  $s_W$ ,  $v_G$  e  $v_W$ , da seguinte maneira:

$$G_0 = u_G \cdot s_G \cdot v_G^T \quad (4.3)$$

$$W_0 = u_W \cdot s_W \cdot v_W^T \quad (4.4)$$

onde  $u$ ,  $s$  e  $v$ , são matrizes que representam, respectivamente, as direções das saídas do modelo, os valores singulares do modelo (na diagonal) e as direções das entradas ou parâmetros cinéticos do modelo. As matrizes obtidas podem ser vistas no Apêndice B.

Conhecendo as matrizes  $u_w$ ,  $s_w$  e  $v_w$ , é possível separar os parâmetros cinéticos e as saídas em grupos, sendo que há a possibilidade de se obter grupos que podem ser estimados em separado.

Para o caso da matriz de sensibilidade  $W_0$ , mostrada na tabela 4.2, os grupos formados podem ser vistos na tabela 4.3. Na montagem dos grupos foi necessário estabelecer as seguintes tolerâncias: *i*) tolerância para a eliminação de entrada; *ii*) tolerância para a eliminação de saídas; e *iii*) tolerância para eliminação de valores singulares. Devido ao fato de cada um dos valores singulares estar associado a uma das direções de saídas, foram escolhidas tolerâncias envolvendo saídas e valores singulares de modo a englobar as três saídas e os três valores singulares (tabela B.2).

**Tabela 4.3:** Grupos formados a partir da matriz  $W_0$ , mostrada na tabela 4.2.

Valor singular	Saída	Parâmetros
1	Índice de Fluidez	$K_{P11}^1, K_{P12}^1, K_{P21}^1, K_{cSp1}^1, K_{cSp2}^1, E_{cSp1}^1, E_{cSp2}^1$ e $E_{dSp}^1$
2	Produção	$K_{aSp}^1, K_{P11}^1, K_{dSp}^1, E_{aSp}^1, E_{cSp1}^1$ e $E_{dSp}^1$
3	Densidade	$K_{P11}^1, K_{P21}^1, E_{cSp1}^1$ e $E_{cSp2}^1$

Para mostrar como a tolerância em relação as variáveis de saída tem importância para o resultado da análise, se esta fosse reduzida em dez vezes, os parâmetros indicados na tabela 4.4 seriam incluídos aos mostrados na tabela 4.3. Certamente esses novos parâmetros devem ter um impacto bem menor do que aqueles listados na tabela 4.3.

**Tabela 4.4:** Novos parâmetros incluídos nos grupos da tabela 4.3, no caso de uma redução da tolerância em relação a saída.

Valor singular	Saída	Parâmetros
1	Índice de Fluidez	-
2	Produção	$E_{cSp2}^1$
3	Densidade	$K_{P12}^1, K_{cSp1}^1, K_{cSp2}^1, E_{aSp}^1$ e $E_{dSp}^1$

A partir dessa análise pode-se ver que vários parâmetros cinéticos se repetem nos grupos, e o que pode ser concluído é que os três grupos devem ser estimados juntos.

Os grupos formados pela metodologia da análise de sensibilidade confirmam alguns fatos já esperados, como:

As três saídas devem ser usadas juntas nas estimações de parâmetros;

As principais reações para realizar o ajuste da produção são aquelas associadas a ativação, propagação e desativação;

O índice de fluidez e a densidade seriam definidos pelas reações de propagação cruzadas e transferência.

### 4.3 Estimação de parâmetros

Durante a revisão bibliográfica não foram encontradas referências sobre os parâmetros cinéticos para a polimerização de eteno utilizando catalisador de óxido de cromo, assim sendo, o presente estudo foi baseado em experimentos conduzidos em planta piloto.

De posse dos resultados obtidos na análise de sensibilidade tem-se os parâmetros cinéticos do modelo a serem estimados e o fato de que todos eles, devem ser estimados ao mesmo tempo.

A partir desses fatos, tentou-se reduzir o número de parâmetros cinéticos a serem estimados através dos experimentos obtidos da planta piloto. Seguindo a metodologia descrita abaixo:

1. Estimar os valores das constantes pré-exponenciais e de energias de ativação da propagação, ativação e desativação espontâneas, e transferência de cadeia espontânea, mantendo um valor alto para a iniciação de cadeia, para um sítio ativo e homopolímero, inicialmente buscando acertar a produção e posteriormente o índice de fluidez;
2. Estimar as mesmas constantes acima para um caso de produção de copolímero, buscando acertar a produção e posteriormente o índice de fluidez e a densidade ;
3. Estimar os valores das constantes pré-exponenciais e de energias de ativação da transferência de cadeia e desativação por oxigênio, buscando acertar a produção e posteriormente o índice de fluidez e a densidade;

#### 4.3.1 Método de estimação

De modo a minimizar o erro entre as saídas do modelo e os dados reais, foi utilizada a função *fminsearch* do MATLAB (Coleman, 1999), que é um método de minimização não-linear multi-variável, sem restrições, baseado no método dos poliedros flexíveis de *Nelder-Mead* (1964) (citado em Secchi e Bolsoni, 1998).

A função objetivo utilizada foi:

$$erro = \frac{\sum_{n=1}^{nd} \left( 1 - \frac{y_{modelo}}{y_{medido}} \right)^2}{nd} \quad (4.5)$$

onde  $nd$  é o número total de dados utilizados,  $y_{modelo}$  é valor obtido da simulação e  $y_{medido}$  é o valor da variável medido na planta.

### 4.3.2 Estimação de parâmetros para o homopolímero

Foram executados dois experimentos em planta piloto, produzindo homopolímero (polietileno) com catalisador de óxido de cromo, a vários níveis de temperatura. Com esses experimentos espera-se obter as constantes cinéticas das reações mostradas na tabela 4.5. Várias reações podem ser descartadas rapidamente, pelo componente não estar presente nos experimentos (hidrogênio, oxigênio e alquil-alumínio) ou por ele não ser medido em planta (impurezas). No caso da ativação de sítios e transferência por monômero, considera-se que as reações espontâneas tem uma importância muito maior.

**Tabela 4.5:** Reações implementadas no modelo (tabela 3.1) marcadas em cinza e as reações que serão consideradas na estimação de parâmetros para homopolímero (marcadas com X).

	<i>Monômero (eteno)</i>	<i>Hidrogênio</i>	<i>Oxigênio</i>	<i>Impurezas</i>	<i>Alquil-Alumínio</i>	<i>Espontânea</i>
<b>Ativação de sítios</b>						X
<b>Iniciação de cadeia</b>	X					
<b>Propagação de cadeia</b>	X					
<b>Transferência de cadeia</b>						X
<b>Desativação de sítios</b>						X
<b>Transformação de sítios</b>						
<b>Reações com alquil-alumínio</b>						

O primeiro experimento teve uma duração de 70 horas, consistindo de vários pulsos de catalisador espaçados, cada um durando trinta minutos (figura 4.2a). Quando a produção chegava a um determinado valor era realizada a mudança de temperatura (figura 4.2b), para então ser dado um novo pulso de catalisador. A alimentadora de catalisador ficava os trinta

minutos funcionando a uma determinada rotação, não sendo recarregada ao longo do experimento.

O segundo experimento, com duração de 72 horas, consiste em uma alimentação constante de catalisador (figura 4.3a) com variações de temperatura (figura 4.3b) varrendo por uma região onde especula-se a existência de um máximo de produção. Durante o experimento pode-se notar a existência de quedas na vazão de catalisador, indicando onde foram realizadas as recargas de catalisador, com duração de até 10 minutos. No fim do experimento, a vazão de catalisador é cortada, visando a observação do decaimento da produção.

Durante a execução do segundo experimento a alimentadora de catalisador ficou sem catalisador, detectado através da queda de produção na planta, pois o registro da vazão de catalisador é feito através de correlação linear com a rotação do motor da alimentadora, independente da massa de catalisador no vaso. Esse problema aconteceu entre 20 e 27 horas, como pode ser visto através da queda brusca de produção (figura 4.3c), enquanto a vazão de catalisador permanecia constante (figura 4.3a).

### ***Correção na produção medida na planta***

No primeiro experimento a produção apresentava um distúrbio não usual durante as mudanças de temperatura, como pode ser visto na figura 4.1 (linha pontilhada). Esse erro de medição deve-se a dois fatos, primeiro, do controlador manipular a temperatura do gás de reciclo para atingir o *set point* de temperatura do leito, e segundo, do modo como é calculada a produção instantânea na planta (equação 4.6), que é simplesmente um balanço de energia estacionário.

$$produção = \frac{W_r \cdot c_{pg}}{\Delta H_R} \cdot (T - T_0) \quad (4.6)$$

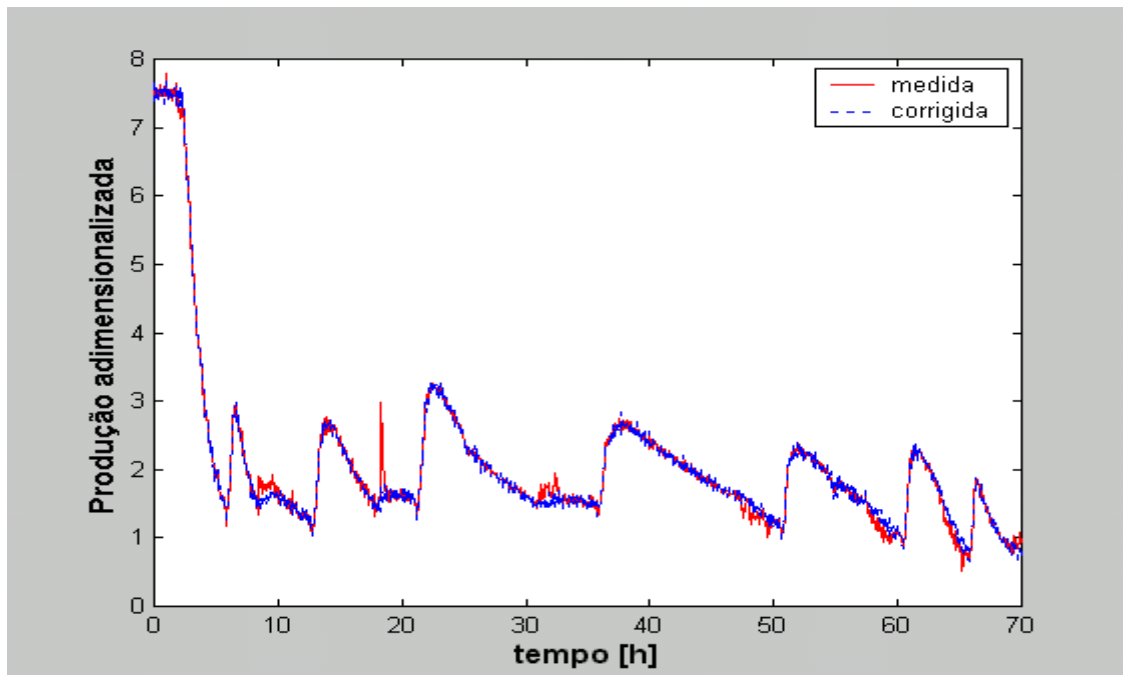
onde  $W_r$  é a vazão mássica de reciclo,  $c_{pg}$  é a capacidade térmica do gás,  $\Delta H_R$  é o calor de reação de polimerização,  $T$  é a temperatura do leito e  $T_0$  é a temperatura do reciclo de gás.

A correção para a medida de produção foi feita pela equação 4.7, que considera a dinâmica da variação de temperatura do leito e de parte do metal na região do leito.

$$produção = \frac{W_r \cdot c_{pg} \cdot (T - T_0) - (m_s \cdot c_{ps} + m_g \cdot c_{pg} + m_r \cdot c_{pr}) \cdot \frac{dT}{dt}}{\Delta H_R} \quad (4.7)$$

onde  $m_s$  é a massa de sólido no leito,  $m_g$  é a massa de gás no leito,  $m_r$  é a massa de metal do reator na região do leito,  $c_{ps}$  é a capacidade térmica do polímero e  $c_{pr}$  é a capacidade térmica do metal.

Como pode ser visto na figura 4.1, a correção só modifica a produção real quando há transientes de temperatura no leito (figura 4.2b), no restante do tempo a equação 4.7 produz resultados idênticos a utilizada na planta (equação 4.6).

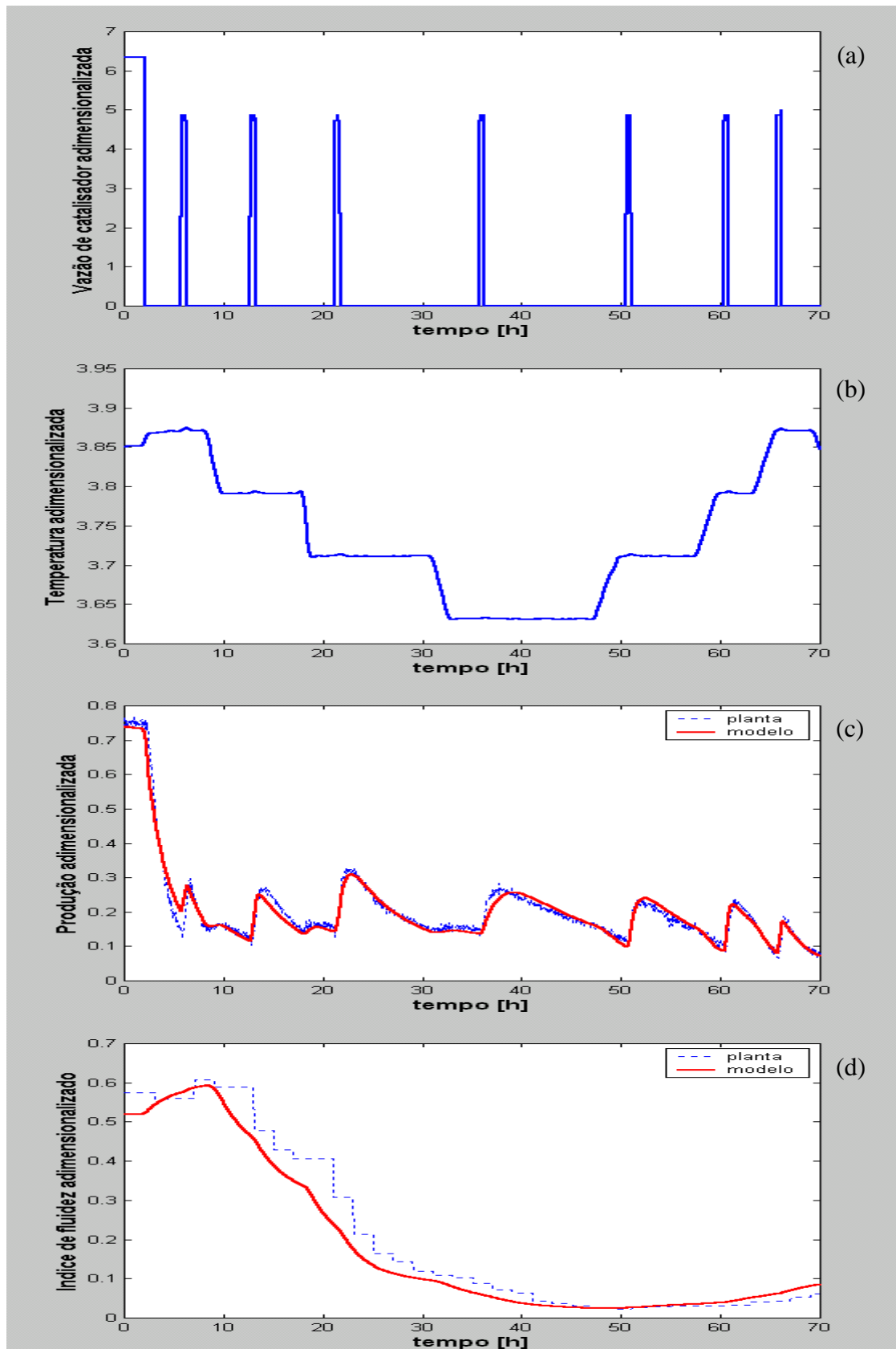


**Figura 4.1:** Produção adimensionalizada medida e corrigida, para o segundo conjunto de dados para homopolímero.

### **Resultados**

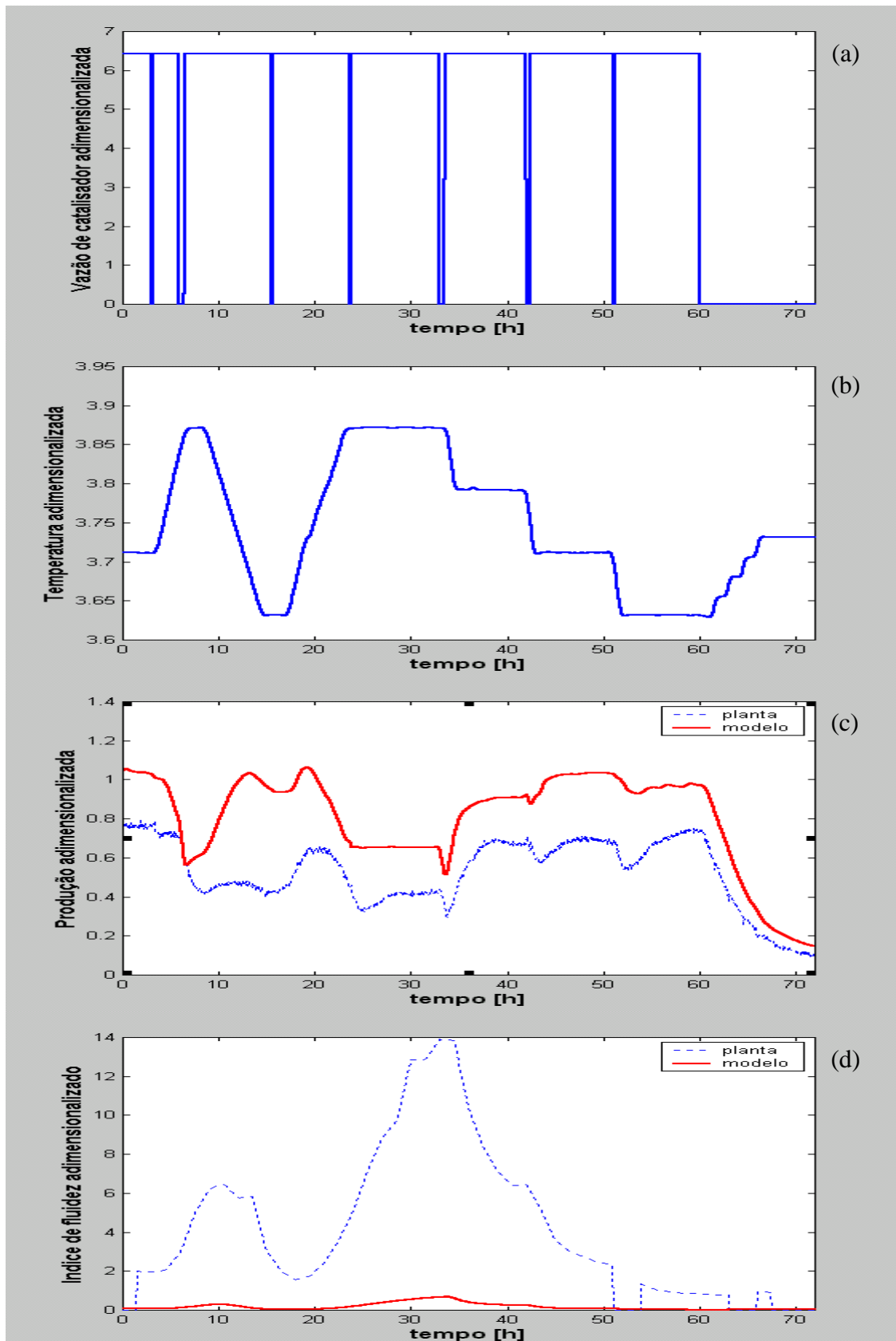
A estimação de parâmetros foi realizada utilizando as 50 horas iniciais do primeiro experimento, sendo obtidos como resultado a produção e índice de fluidez, respectivamente, nas figuras 4.2c e 4.2d. As vinte horas finais de experimento são usadas como validação dos parâmetros cinéticos obtidos. Na figura 4.2 pode-se ver que o modelo reduzido consegue representar a planta inclusive no intervalo de validação.

O motivo que levou ao uso apenas do primeiro experimento como base, foi o fato de que, no segundo experimento a produção apresentava um comportamento não explicável pelas condições de operação do reator. Os resultados para o segundo experimento de produção e índice de fluidez são mostrados, respectivamente, nas figuras 4.3b e 4.3c. Como é possível observar na figura 4.3, o modelo apresenta problemas para representar o segundo experimento, e os principais responsáveis por isso podem ser a vazão de catalisador medida e o nível de envenenamento do reator. A grande discrepância no índice de fluidez pode estar associado a grande diferença nas condições de operação do reator em cada experimento.



**Figura 4.2:** Primeiro experimento com homopolímero, incluindo o intervalo de validação, onde podem ser vistas as variáveis adimensionalizadas: (a) vazão de catalisador, (b) temperatura do leito, (c) produção e (d) índice de fluidez.





**Figura 4.3:** Segundo experimento com homopolímero, onde podem ser vistas as variáveis adimensionalizadas: (a) vazão de catalisador, (b) temperatura do leito, (c) produção e (d) índice de fluidez.

### 4.3.3 Estimação de parâmetros para copolímero e oxigênio

Originalmente pensou-se na possibilidade de se ter experimentos com inclusão de buteno e oxigênio separados, mas isso não se realizou em tempo hábil, havendo a disponibilidade de um experimento onde foi utilizado oxigênio e buteno. O experimento teve de ser dividido em duas partes devido a uma parada na planta piloto durante o experimento, a primeira parte apresenta cerca de 152 horas de dados de planta e, o outro, cerca de 442 horas.

A partir desses dados espera-se obter os seguintes parâmetros cinéticos para as seguintes reações indicadas na tabela 4.6 (marcadas com X), sendo que os parâmetros cinéticos obtidos para homopolímero não serão modificados (tabela 4.5).

**Tabela 4.6:** Reações implementadas no modelo (tabela 3.1) marcadas em cinza, as reações que serão consideradas na estimação de parâmetros para copolímero com adição de oxigênio estão marcadas com X, e os \* indicam quais as reações já tem seus parâmetros conhecidos a partir da estimação de parâmetros para homopolímero (tabela 4.5).

	<i>Monômero (eteno)</i>	<i>Monômero (buteno)</i>	<i>Oxigênio</i>	<i>Espontânea</i>
<b>Ativação de sítios</b>				X*
<b>Iniciação de cadeia</b>	X*	X		
<b>Propagação de cadeia de grupo terminal eteno</b>	X*	X		
<b>Propagação de cadeia de grupo terminal buteno</b>	X	X		
<b>Transferência de cadeia de grupo terminal eteno</b>			X	X*
<b>Transferência de cadeia de grupo terminal buteno</b>			X	X
<b>Desativação de sítios</b>			X	X*

As estimativas iniciais dos parâmetros para as reações com oxigênio foram escolhidos partindo do valor zero, até que os mesmos comesçassem a ter efeito sobre a resposta do modelo. Os demais parâmetros foram deixados com valores iguais as reações de mesmo tipo.

Nas figuras 4.5a e 4.6a, podem ser vistas as vazões de catalisador medida (linha pontilhada) e catalisador corrigida. Essa correção se fez necessária quando a vazão de catalisador se encontra abaixo do limite inferior de medição. O critério utilizado foi, verificar a medição de *set point* de rotação da alimentadora de catalisador para ver se a mesma estava

em operação, em caso afirmativo, a medida zero foi substituída pelo limite inferior da medição de vazão de catalisador.

#### *Ajuste da vazão de catalisador*

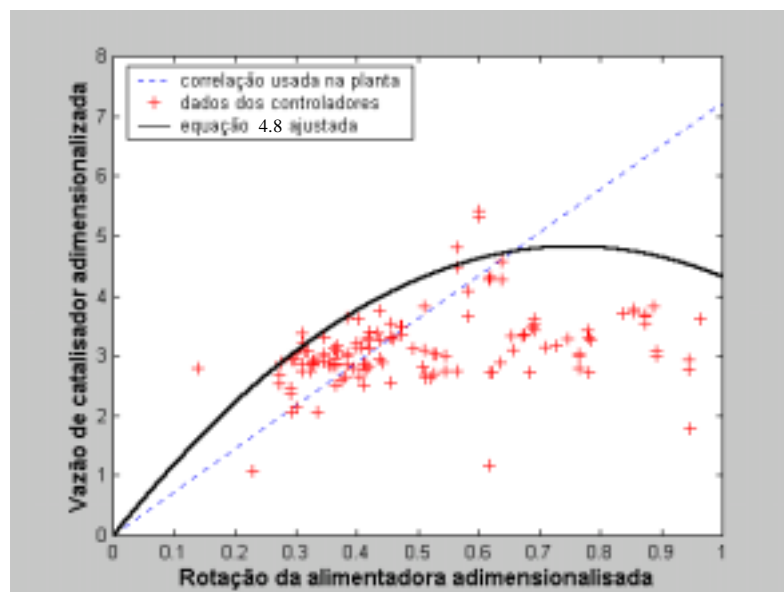
Ao utilizar estes conjuntos de dados, foi detectado o mesmo problema de *bias* de produção encontrado no segundo conjunto de dados de homopolímero. Esse problema inviabilizava o procedimento de estimação de parâmetros, e de modo a contorná-lo foi considerado que a vazão de catalisador era a responsável por todo erro na produção e, sabendo que a base da produção deveria ser dada pelos parâmetros do homopolímero, fechou-se uma malha de controle, tendo como variável controlada a produção do modelo, variável manipulada a vazão da catalisador e o *set point* a produção real do reator. O que se espera desse procedimento, descrito em maiores detalhes no Apêndice C, é a obtenção de um novo perfil de vazão de catalisador para comparação com o perfil medido na planta, e uma nova funcionalidade da rotação da alimentadora com a vazão de catalisador.

A nova correlação para a vazão de catalisador, é mostrada na equação 4.8, que já considera que um dos pontos por onde ela deve passar como sendo aquela utilizado no experimento de homopolímero.

$$vazão = (26000 \cdot rotação) \left( \frac{(1 - par)}{0,65} \cdot rotação + par \right) \quad (4.8)$$

onde *par* é o parâmetro a ser ajustado, que indica quanto vale a eficiência com a alimentadora parada.

Após o ajuste da equação 4.8, obtém-se o resultado mostrado na figura 4.4.



**Figura 4.4:** Correlação entre a velocidade de rotação da alimentadora e a vazão de catalisador adimensionalizadas.

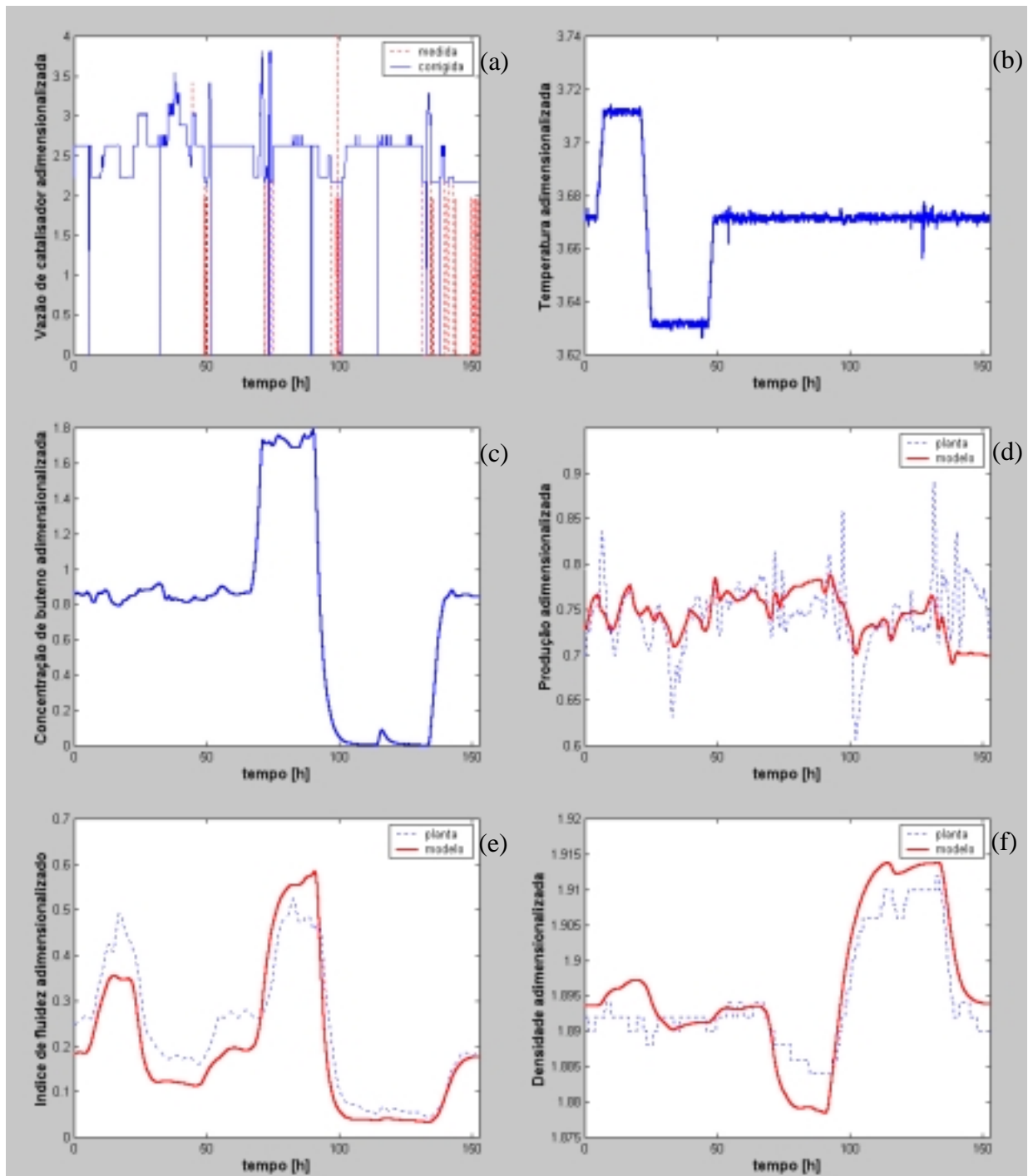
### **Resultados**

Após aplicada a correção na vazão de catalisador (Apêndice C) em cada um dos conjuntos de dados, utiliza-se o primeiro conjunto de dados para realizar a estimação de parâmetros e o segundo conjunto de dados para fazer a validação dos parâmetros obtidos. Como resultado da estimação obtém-se o conjunto final de parâmetros cinéticos e os resultados das simulações para cada um dos conjunto de dados (figuras 4.5 e 4.6).

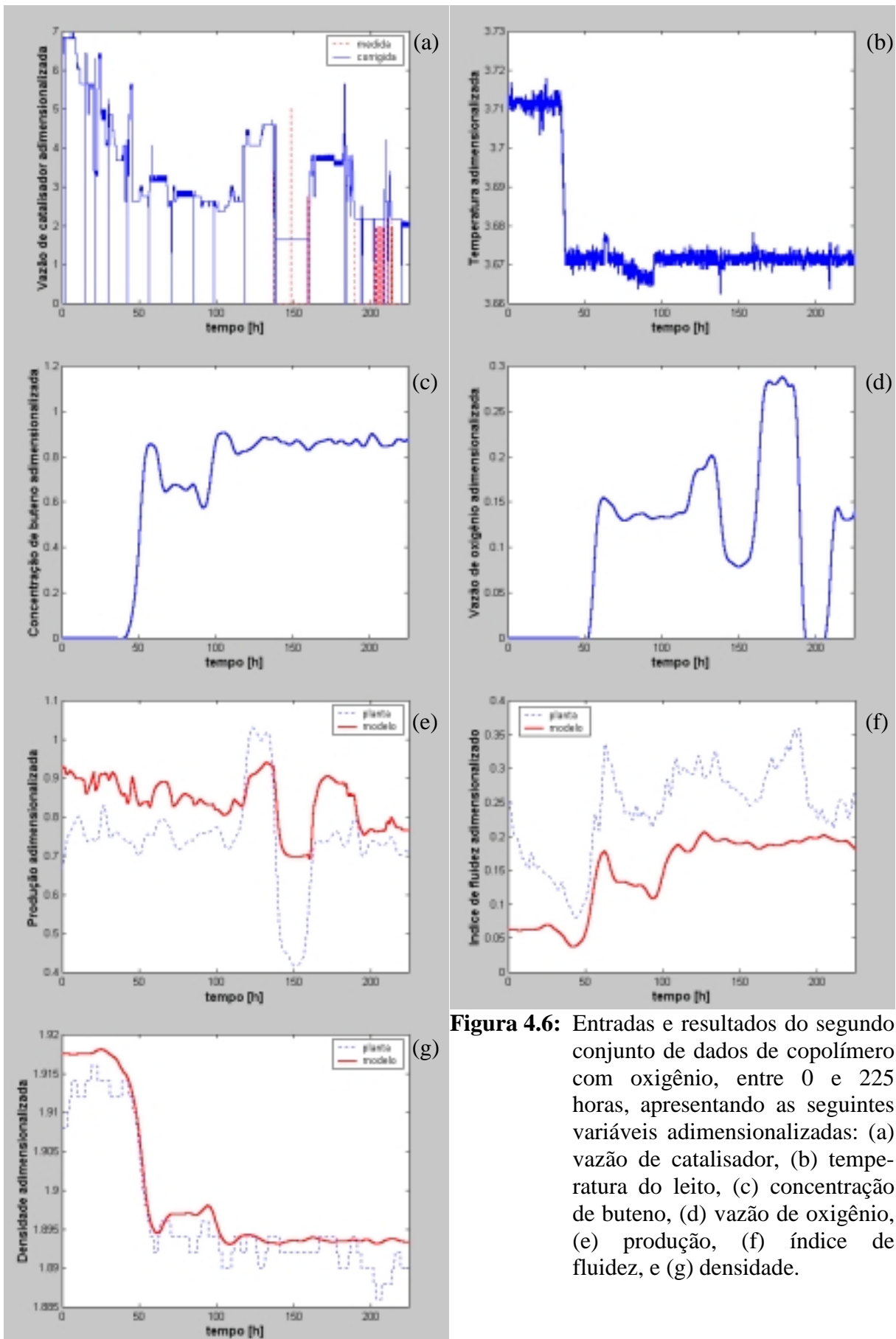
Na figura 4.5, pode-se ver a resposta do modelo com o conjunto utilizado na estimação de parâmetros, onde a produção obtida do modelo se encontra no nível de produção da planta, mas não reproduzindo as intensidades das perturbações que podem ser vistas nas planta. Esse fato poderia ser explicado pela correção feita na vazão de catalisador para acertar os pontos onde a variável medida se encontrava abaixo do limite mínimo de medição da rotação da alimentadora de catalisador. Por outro lado as propriedades, que dependem mais do nível de produção, apresentaram um resultado melhor, mostrando que o modelo conseguiu capturar de forma satisfatória os efeitos da variação da temperatura do leite e da concentração de buteno.

Nos resultados da validação (figura 4.6 e 4.7), percebe-se que há um pequeno *bias* na produção, além de que o efeito do degrau na vazão de catalisador não foi completamente capturado pelo modelo. Como no primeiro conjunto de dados não há variação significativa na vazão de oxigênio, o efeito da vazão de oxigênio nas propriedades ainda precisa ser melhorado. O *bias* na produção se manifesta diretamente no índice de fluidez. No início do conjunto de dados (figura 4.6) pode-se ver que a produção permanece constante para uma queda contínua de vazão de catalisador, o que indica a presença de veneno dentro do reator, ou algum problema de eficiência da alimentadora de catalisador.

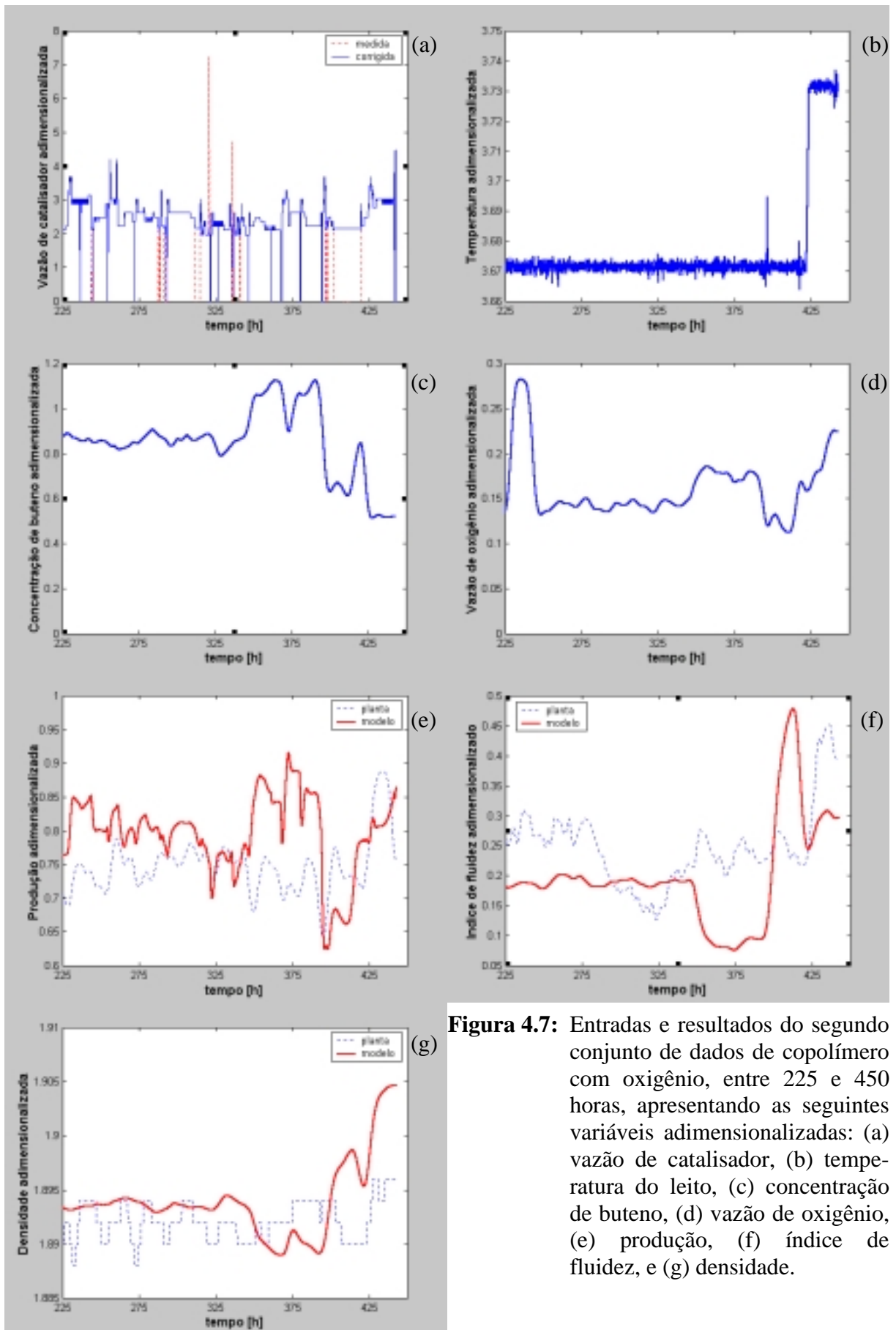
Apesar da grande quantidade de problemas encontrados com esse conjunto de dados, os resultados obtidos mostram que o modelo reduzido com os parâmetros cinéticos obtidos na estimação de parâmetros, consegue capturar os efeitos existentes na planta.



**Figura 4.5:** Entradas e resultados do primeiro conjunto de dados de copolímero com oxigênio, apresentando as seguintes variáveis adimensionalizadas: (a) vazão de catalisador, (b) temperatura do leito, (c) concentração de buteno, (d) produção, (e) índice de fluidez, e (f) densidade.



**Figura 4.6:** Entradas e resultados do segundo conjunto de dados de copolímero com oxigênio, entre 0 e 225 horas, apresentando as seguintes variáveis adimensionalizadas: (a) vazão de catalisador, (b) temperatura do leito, (c) concentração de buteno, (d) vazão de oxigênio, (e) produção, (f) índice de fluidez, e (g) densidade.



**Figura 4.7:** Entradas e resultados do segundo conjunto de dados de copolímero com oxigênio, entre 225 e 450 horas, apresentando as seguintes variáveis adimensionalizadas: (a) vazão de catalisador, (b) temperatura do leito, (c) concentração de buteno, (d) vazão de oxigênio, (e) produção, (f) índice de fluidez, e (g) densidade.

## 4.4 Análise dos resultados

Uma vez concluída a etapa de estimação de parâmetros é necessário quantificar a qualidade dos parâmetros obtidos (Secchi, 1997). Algumas medidas que podem ser utilizadas para esse fim são os desvios padrões,  $\sigma_i$ , e os coeficientes de correlação,  $\rho_{i,j}$ , obtidos a partir da matriz de covariância entre os parâmetros,  $V_\alpha$ , que tem a seguinte forma:

$$V_\alpha = \begin{bmatrix} \sigma_{1,1}^2 & \sigma_{1,2}^2 & \cdots & \sigma_{1,n}^2 \\ \sigma_{1,2}^2 & \sigma_{2,2}^2 & \cdots & \sigma_{2,n}^2 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \sigma_{1,n}^2 & \sigma_{2,n}^2 & \cdots & \sigma_{n,n}^2 \end{bmatrix} \quad (4.9)$$

Os desvios padrões são dados pela raiz quadrada da diagonal principal e coeficientes de correlação são dados por:

$$\rho_{i,j} = \frac{\sigma_{i,j}^2}{\sigma_{i,i} \cdot \sigma_{j,j}} \quad (4.10)$$

A matriz de correlações formada pelos elementos  $\rho_{i,j}$ , indica a intensidade da correlação entre os parâmetros, sendo esta mais alta quanto mais alto é o valor de  $|\rho_{i,j}|$ , o sinal indica em que direção deve se mover uma das variáveis de modo a compensar um movimento na outra.

A matriz de covariância é obtida através da aplicação de distúrbios nos parâmetros cinéticos e observando os efeitos destes sobre as saídas utilizadas na estimação de parâmetros, sendo dada pela seguinte equação:

$$V_\alpha = \frac{1}{nexp - npar} \cdot \mathcal{E} \cdot T^{-1} \quad (4.11)$$

onde  $nexp$  é o número total pontos amostrados das saídas,  $npar$  é o número de parâmetros utilizados na análise, o  $\mathcal{E}$  é o somatório dos erros quadráticos ponderados entre as saídas medidas e as saídas obtidas pelo modelo, e  $T$  é dada por:

$$T = M \cdot V_e^{-1} \cdot M^T \quad (4.12)$$

A matriz  $M$  é obtida, aproximadamente, a partir das saídas geradas por simulações do modelo, com variações nos parâmetros cinéticos, apresentando a seguinte forma:



$$M \approx \begin{bmatrix} \frac{\Delta y_1}{\Delta p_1} & \frac{\Delta y_2}{\Delta p_1} & \dots & \frac{\Delta y_{nexp}}{\Delta p_1} \\ \frac{\Delta y_1}{\Delta p_2} & \frac{\Delta y_2}{\Delta p_2} & \dots & \frac{\Delta y_{nexp}}{\Delta p_2} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\Delta y_1}{\Delta p_{npar}} & \frac{\Delta y_2}{\Delta p_{npar}} & \dots & \frac{\Delta y_{nexp}}{\Delta p_{npar}} \end{bmatrix} \quad (4.13)$$

onde  $\Delta y$  é a diferença entre as saídas da simulação com distúrbio e o valor de referência, e  $\Delta p$  é o distúrbio nos parâmetros, e a matriz diagonal  $V_e$  contém as variâncias das medições reais associadas a cada uma das saídas utilizadas. No caso de se utilizar mais de uma medida de planta,  $\Delta y$  será um vetor linha contendo todas as medições para um determinado tempo.

O distúrbio a ser aplicado nos parâmetros cinéticos tem sua grandeza determinada pelo equilíbrio entre um valor suficientemente alto para perturbar as saídas do modelo além do erro numérico, que é dependente das tolerâncias do integrador, e um valor baixo o suficiente para obter uma boa aproximação para as derivadas que compõe a matriz  $M$  (equação 4.13). A grandeza utilizada para o distúrbio nos parâmetros cinéticos foi de  $10^{-5}$  e as tolerâncias do integrador  $10^{-6}$ .

Ao adotar a metodologia acima aplicada a todos os parâmetros, chegou-se a conclusão que os parâmetros que não influenciavam as saídas, para um dado distúrbio, causavam um aumento do condicionamento da matriz  $T$ , levando a resultados não confiáveis na matriz de correlação e nos desvios padrões. Mostrando a necessidade da realização de mais experimentos planejados para determinar corretamente estes parâmetros. Após a eliminação dos parâmetros cinéticos não sensíveis ao distúrbio aplicado, foi obtida matriz de correlação mostrada na tabela 4.7, levando em conta a produção e o índice de fluidez.

**Tabela 4.7:** Matriz de correlação de alguns parâmetros cinéticos estimados.

	$K_{p11}^1$	$K_{asp}^1$	$E_{asp}^1$	$K_{dsp}^1$	$E_{dsp}^1$	$K_{csp1}^1$	$E_{csp1}^1$
$K_{p11}^1$	1	-0,43585	0,38379	0,07481	0,0797	0,18018	-0,19765
$K_{asp}^1$	-0,43585	1	0,60826	-0,00446	0,02123	-0,19955	-0,03534
$E_{asp}^1$	0,38379	0,60826	1	-0,00929	0,03487	-0,06379	-0,21018
$K_{dsp}^1$	0,07481	-0,00446	-0,00929	1	0,91582	-0,29364	-0,32531
$E_{dsp}^1$	0,0797	0,02123	0,03487	0,91582	1	-0,32479	-0,36487
$K_{csp1}^1$	0,18018	-0,19955	-0,06379	-0,29364	-0,32479	1	0,92775
$E_{csp1}^1$	-0,19765	-0,03534	-0,21018	-0,32531	-0,36487	0,92775	1

Observando a tabela 4.7, pode-se ver que as energias de ativação do modo como estão implementadas no modelo estão altamente correlacionadas com seus respectivos parâmetros

pré-exponenciais. É possível ver como uma variação em um parâmetro cinético pode ser compensada pela movimentação em outros parâmetros, como por exemplo, um aumento na propagação ( $K_{P11}^1$ ), pode ser compensada pela redução da ativação ( $K_{aSp}^1$ ) ou pelo aumento da desativação ( $K_{dSp}^1$ ), o que é coerente com a cinética proposta no capítulo 3.

Os desvios padrões dos parâmetros cinéticos, mostrados na tabela 4.7, são apresentados na tabela 4.8.

**Tabela 4.8:** Desvios padrões relativos dos parâmetros cinéticos estimados, apresentados na tabela 4.7.

	Desvio padrão
$K_{P11}^1$	0,2039
$K_{aSp}^1$	0,43044
$E_{aSp}^1$	0,00859
$K_{dSp}^1$	0,33341
$E_{dSp}^1$	0,00542
$K_{cSp1}^1$	0,57659
$E_{cSp1}^1$	0,04021

A partir dos desvios padrões mostrados na tabela 4.8, pode-se observar que as energias de ativação foram os parâmetros que melhor foram estimados, devido principalmente ao experimento realizado para o caso do homopolímero.

## 4.5 Conclusões

Analisando os resultados apresentados nesse capítulo é possível ver que o modelo reduzido, apresentado no capítulo 3, consegue representar a planta por longos períodos de tempo. A validação do modelo foi conseguida com maior êxito para o caso do homopolímero, onde o conjunto de dados utilizado para a validação era contínuo ao utilizado na estimação de parâmetros. Quando foram utilizados outros conjuntos de dados, obteve-se um *bias* na produção, tendo como principais causas a alimentação de catalisador e o nível de envenenamento do reator.

Para estimar os parâmetros cinéticos do copolímero e do oxigênio, assumiu-se que a base da produção era dada pelos parâmetros cinéticos obtidos para o homopolímero, e que todo o erro na produção era causado pela alimentadora de catalisador. A partir dessa suposição foi possível modificar a funcionalidade da vazão de catalisador com a rotação da alimentadora de catalisador conforme o Apêndice C.

De modo a poder realmente garantir que os parâmetros obtidos sejam aqueles que melhor representam o processo, é necessário ter dados confiáveis sem o acoplamento da concentração de buteno e do oxigênio. No caso do experimento é interessante notar que ele deve ser grande o suficiente para conter dados para a validação dos parâmetros obtidos, uma vez que as variáveis de interesse são muito suscetíveis ao modo como está operando a alimentadora de catalisador e o nível de envenenamento do reator.

Faz-se necessário um estudo teórico e experimental da alimentadora de catalisador, e possivelmente a sua modelagem. O que poderia permitir o desacoplamento das principais causas de erro na planta piloto, possibilitando a inclusão de ambas na modelagem e na estimação de parâmetros cinéticos.

## 4.6 Bibliografia

Choi, K.Y., Ray, W.H., **The Dynamic Behaviour of Fluidized Bed Reactors for Solid Catalyzed Gas Phase Olefin Polymerization**, *Chem.Eng.Sci.* 1985, 40, 2261-2279.

Coleman, T., Branch, M.A., Grace, A., **Optimization Toolbox User Guide**, *The Mathworks, Inc., Natick/MA/EUA*, 1999.

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, 2035-2045, 1994;

McAuley, K.B., **Modelling, Estimation and Control of Product Properties in a Gas Phase Polyethylene Reactor**, *Ph.D. Thesis, McMaster University, Ontario*, 1991.

Neumann, G.A., **Modelagem e Simulação de um Reator de Alta Pressão para Produção de PEBD**, *Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brasil*, 2001.

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

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

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

Xie, T., McAuley, K.B., Hsu, J.C.C., Bacon, D.W., **Modeling Molecular Weight Development of Gas-Phase  $\alpha$ -Olefin Copolymerization**, *AIChE Journal*, Vol. 41, No. 5, 1995.



## Capítulo 5

### Aplicações do Modelo

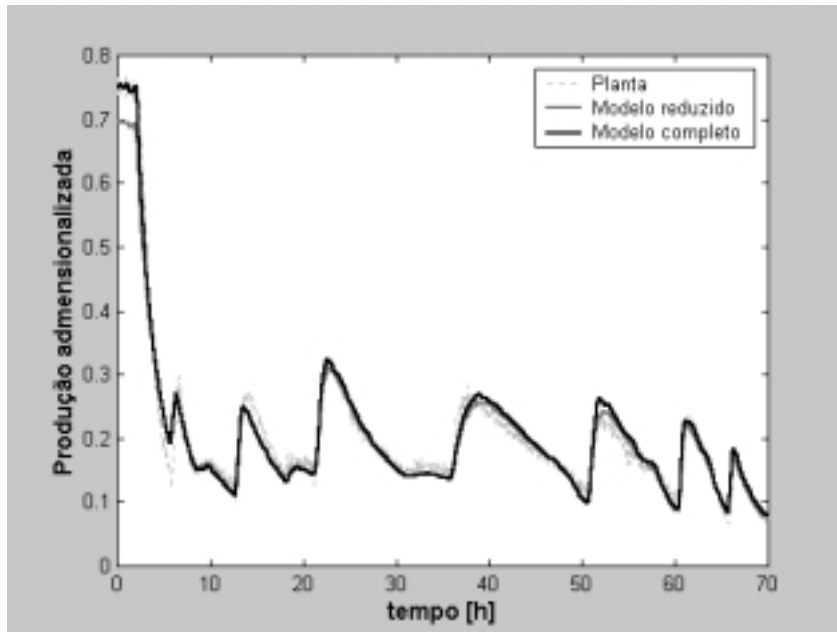
Neste capítulo serão apresentados alguns usos dos modelos completo e reduzido, como um comparativo mostrando os resultados obtidos por ambos os modelos, para o conjunto de dados usado na estimação dos parâmetros cinéticos do homopolímero, de modo a validar o modelo completo e comparar possíveis diferenças no comportamento entre os modelos.

De posse do modelo e dos parâmetros cinéticos é mostrada a existência do ponto de produção máxima com a temperatura, dentro da faixa onde foram realizados os experimentos.

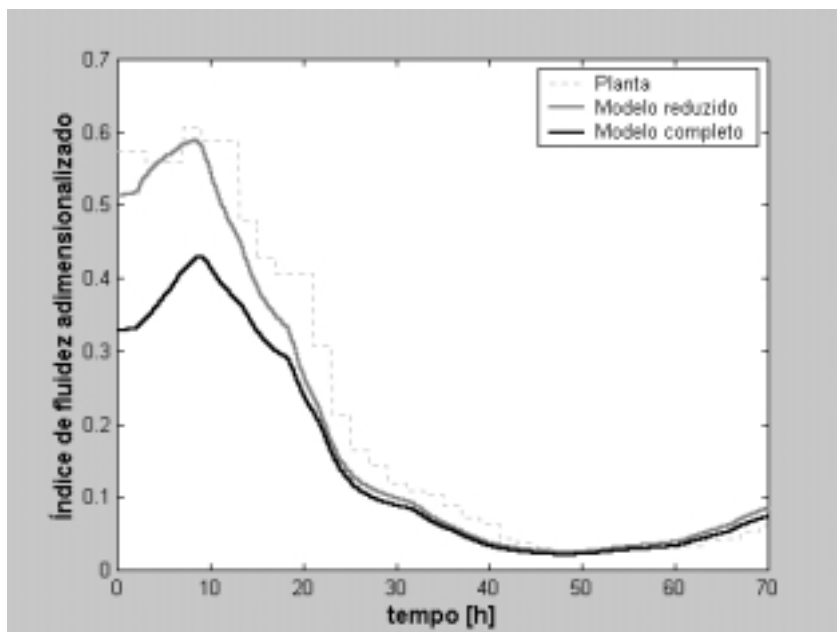
#### 5.1 Modelo completo x Modelo reduzido

Uma vez que os parâmetros cinéticos para o catalisador de óxido de cromo foram obtidos empregando o modelo reduzido (capítulo 4), pode-se utilizar os mesmos dados empregados na estimação de modo a validar o modelo completo.

Na validação do modelo completo foi utilizado o primeiro conjunto de dados de homopolímero, cujas entradas são exibidas na figura 4.2. Os resultados obtidos pelo modelo completo são apresentados nas figuras 5.1 e 5.2, que são respectivamente, a produção e o índice de fluidez. Em cada uma das figuras são apresentadas as respostas da planta real e do modelo completo em malha fechada, conforme descrito no capítulo 3.

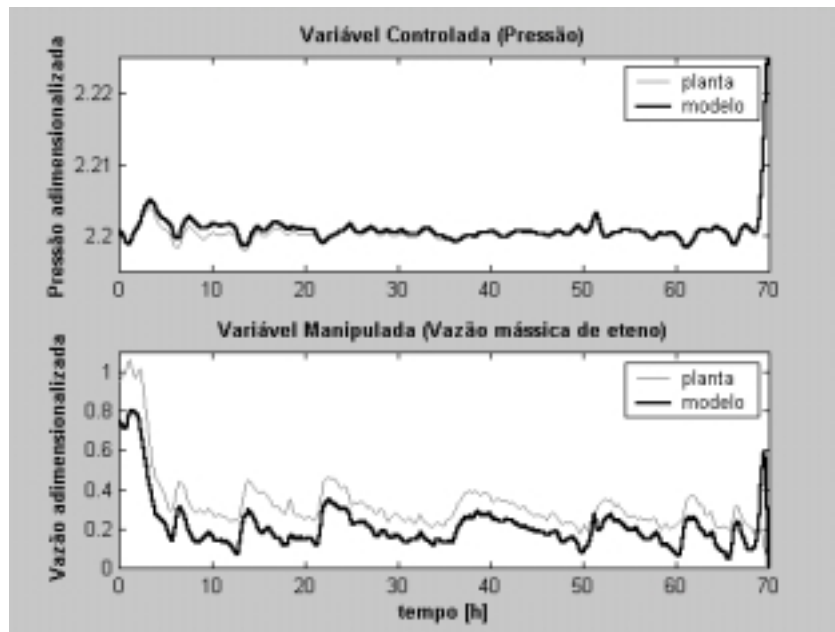


**Figura 5.1:** Produção adimensionalizada, comparando a respostas dos modelos reduzido e completo com a resposta da planta.

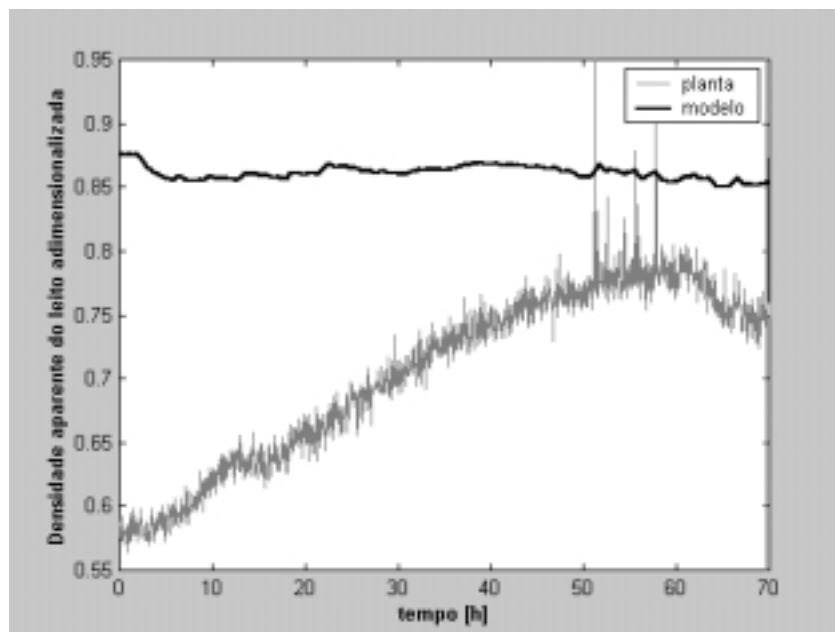


**Figura 5.2:** Índice de fluidez adimensionalizado, comparando as respostas dos modelos reduzido e completo com a resposta da planta.

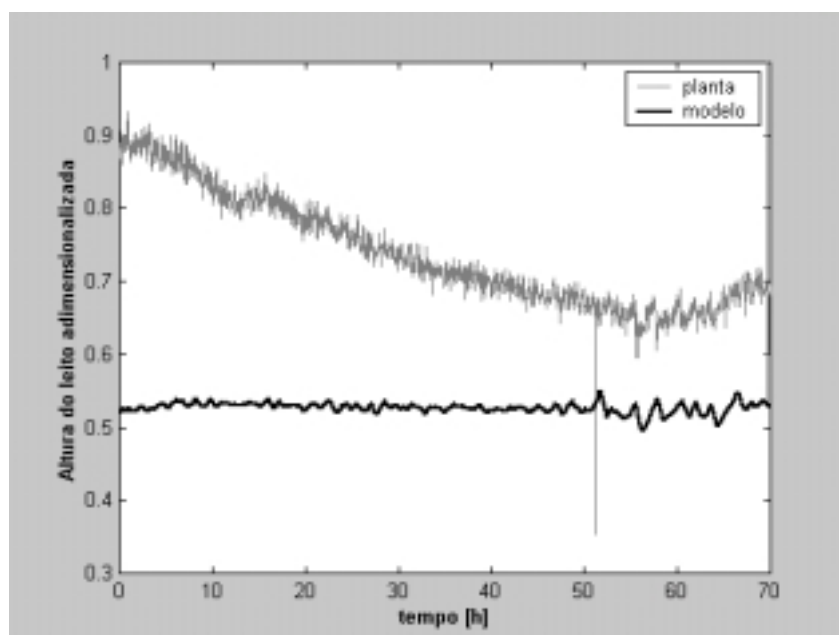
Nas figuras 5.3 a 5.5, podem ser observadas, respectivamente, a atuação do controlador de pressão, a densidade aparente do leito e o nível do reator.



**Figura 5.3:** Atuação da malha de controle de pressão durante a simulação do modelo completo.



**Figura 5.4:** Densidade aparente do leito adimensionalizada obtida na simulação do modelo completo.



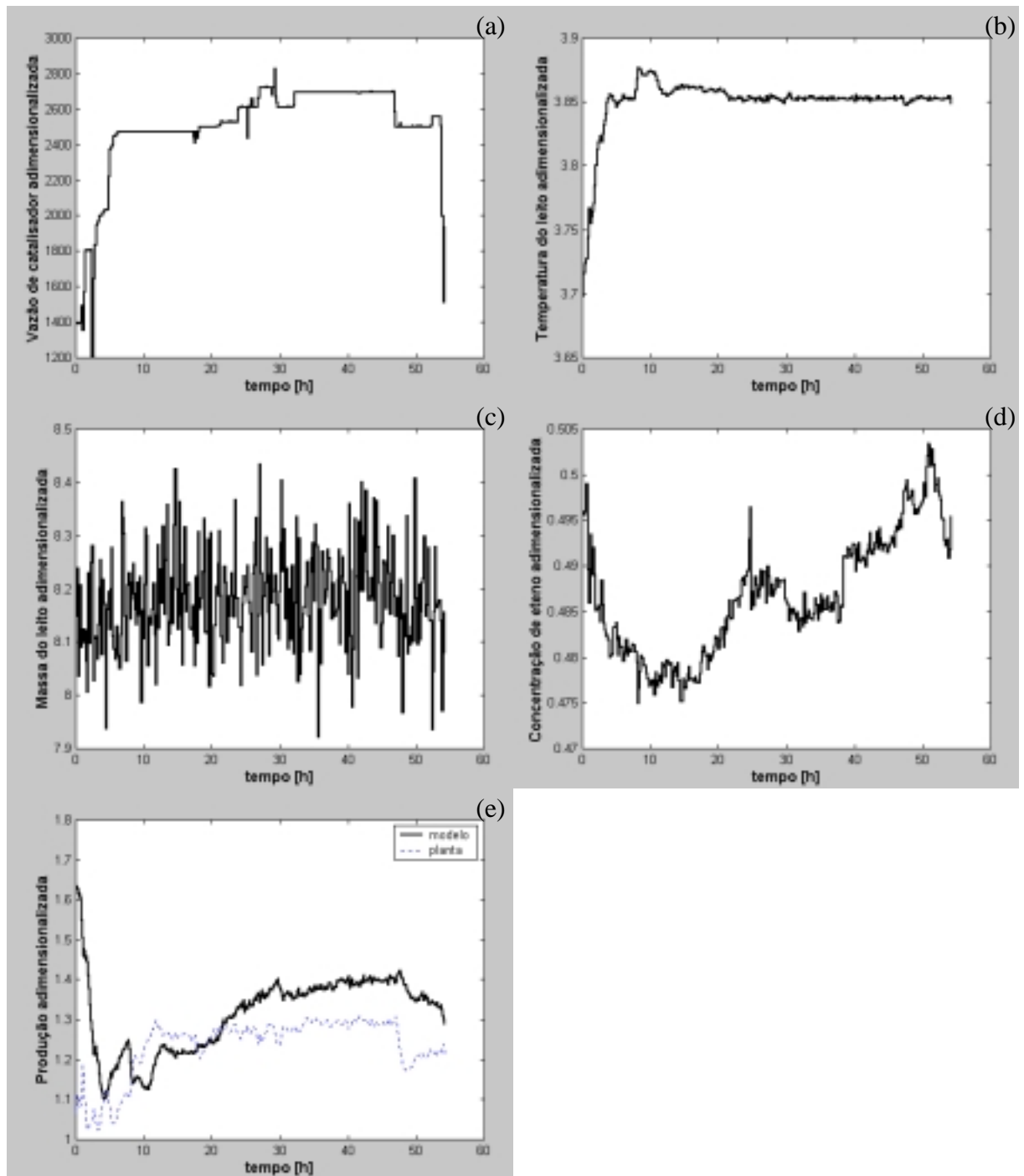
**Figura 5.5:** Altura do leito adimensionalizada obtida na simulação do modelo completo.

Como é possível ver nessa seção, o modelo completo consegue prever a produção da mesma maneira que o modelo reduzido (figura 5.1), a vazão de eteno utilizada na planta está próxima da predita pelo controlador do modelo para manter a pressão do reator no *set point* (figura 5.3), a diferença que aparece pode ser devido a perdas não medidas, erros de medição na alimentação de monômero ou na vazão da purga, diferença entre produção predita pelo modelo e a real, ou devido a discrepâncias entre as condições de fluidização preditas pelo modelo e as condições reais. Pela altura do leito (figura 5.5) e pela densidade aparente (figura 5.4) pode-se ver que as equações de fluidização precisam ser revistas. A diferença no índice de fluidez (figura 5.2) deve-se principalmente a diferenças no estado estacionário entre as duas simulações e ajuste dos parâmetros dos controladores usados no modelo completo.

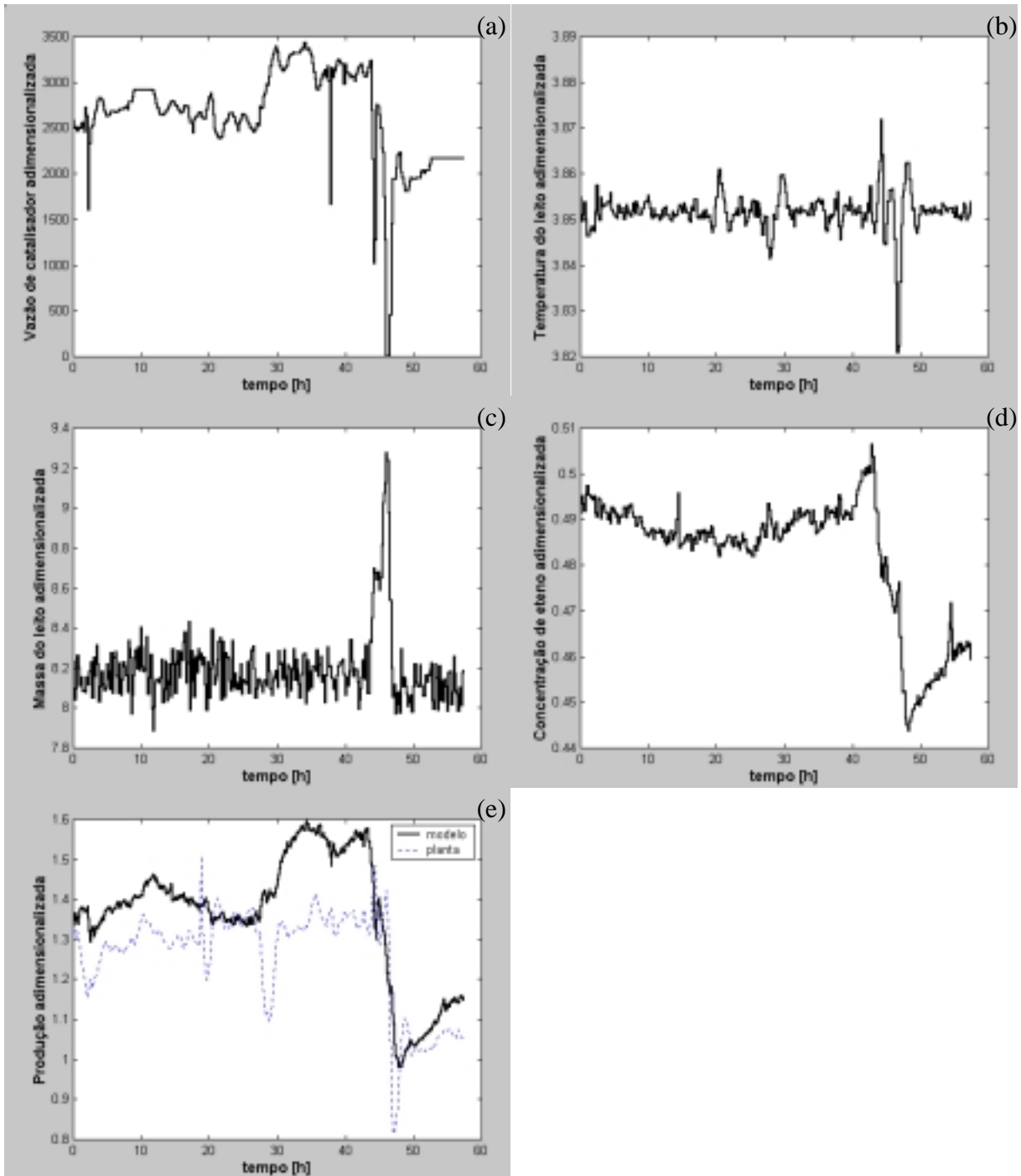
## 5.2 Modelo aplicado na planta industrial

Modificando os parâmetros responsáveis pelo dimensionamento do reator no modelo reduzido, é possível realizar simulações da planta industrial, utilizando quatro conjuntos de dados em períodos de produção utilizando catalisador de cromo, não levando em conta os efeitos de buteno e oxigênio. Como resultado dessas simulações são apresentadas, nas figuras 5.6 a 5.9, as produções adimensionalizadas e suas respectivas entradas.

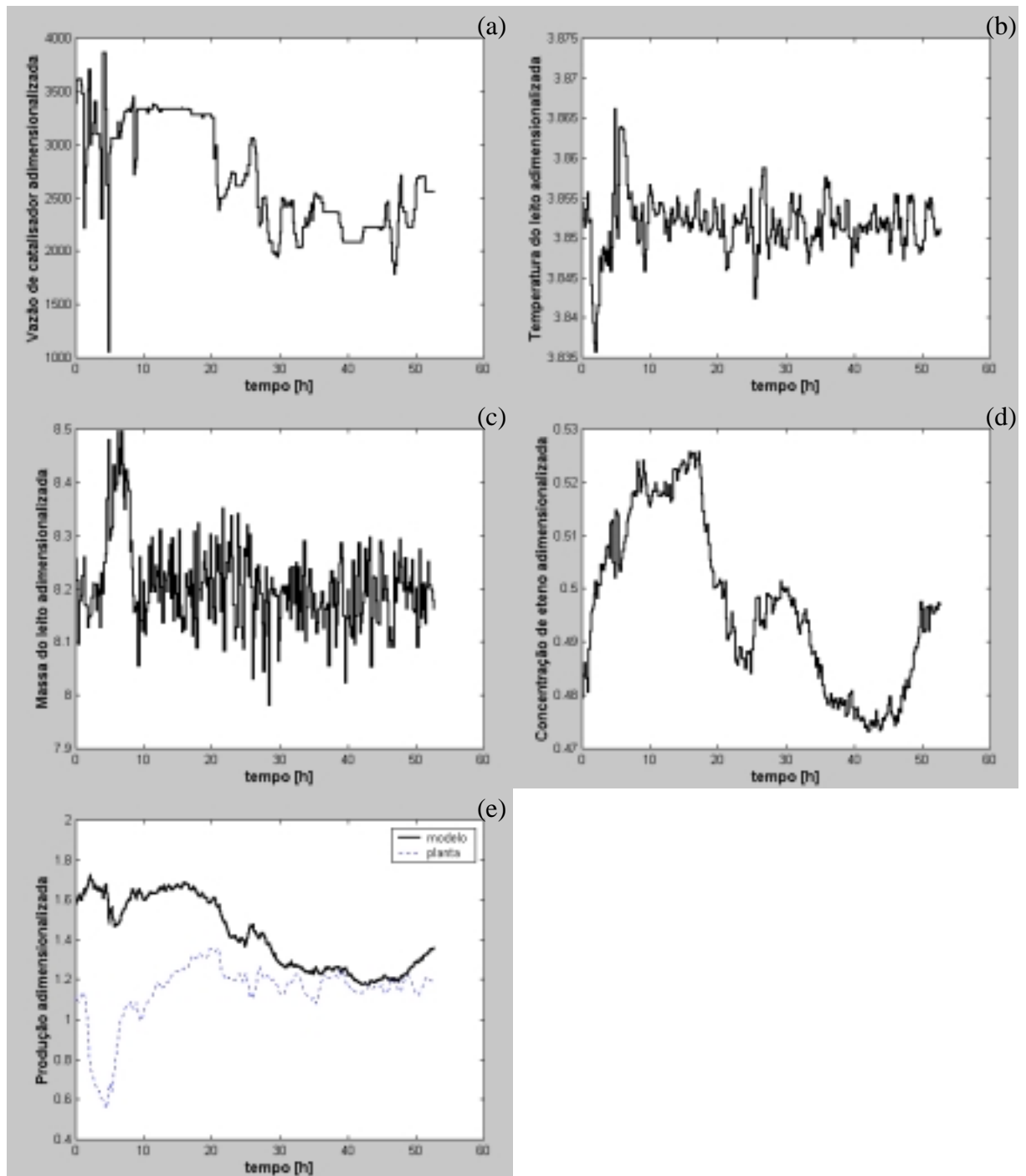




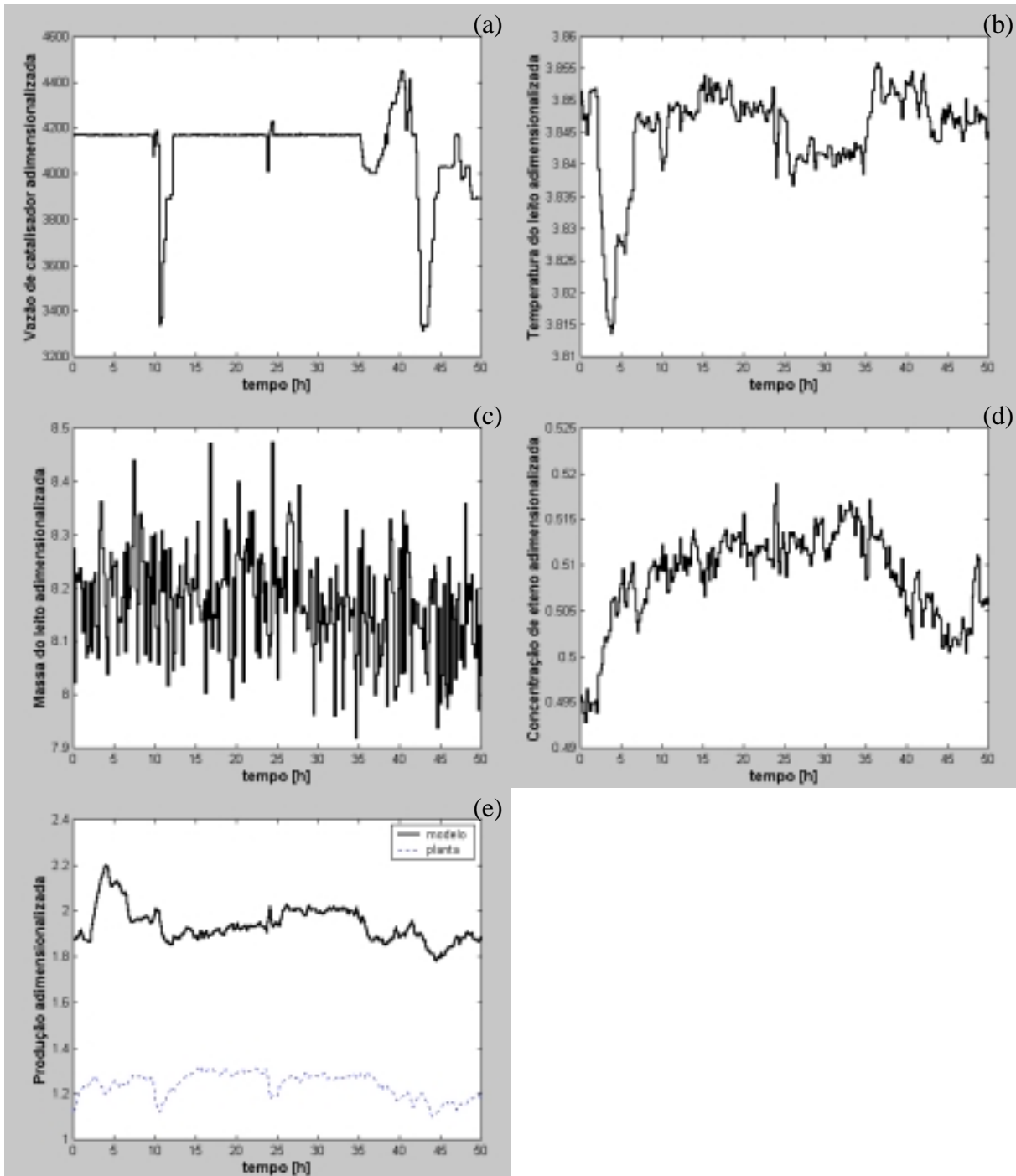
**Figura 5.6:** Produção adimensionalizada (e) obtida como resultado para o primeiro conjunto de dados da planta industrial, utilizando o modelo reduzido. As demais entradas adimensionalizadas do conjunto de dados são: (a) vazão de catalisador, (b) temperatura do leito, (c) massa do leito e (d) concentração de eteno.



**Figura 5.7:** Produção adimensionalizada (e) obtida como resultado para o segundo conjunto de dados da planta industrial, utilizando o modelo reduzido. As demais entradas adimensionalizadas do conjunto de dados são: (a) vazão de catalisador, (b) temperatura do leito, (c) massa do leito e (d) concentração de eteno.



**Figura 5.8:** Produção adimensionalizada (e) obtida como resultado para o terceiro conjunto de dados da planta industrial, utilizando o modelo reduzido. As demais entradas adimensionalizadas do conjunto de dados são: (a) vazão de catalisador, (b) temperatura do leito, (c) massa do leito e (d) concentração de eteno.



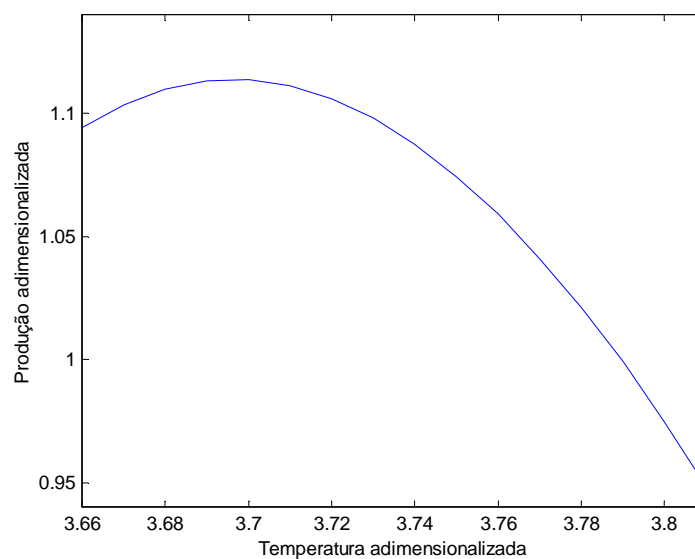
**Figura 5.9:** Produção adimensionalizada (e) obtida como resultado para o quarto conjunto de dados da planta industrial, utilizando o modelo reduzido. As demais entradas adimensionalizadas do conjunto de dados são: (a) vazão de catalisador, (b) temperatura do leito, (c) massa do leito e (d) concentração de eteno.

O que pode ser observado nas figuras 5.6, 5.7 e 5.8, é que a produção se apresenta em níveis próximos dos observados na planta e que em determinados momentos há um maior *bias* entre as produções. Essa diferença pode estar sendo causada por diferenças entre as vazões de catalisador alimentada na planta piloto e na planta industrial, na qual são utilizadas duas alimentadoras de catalisador simultaneamente, as quais devem apresentar problemas similares aos encontrados na alimentadora da planta piloto. A figura 5.9 apresenta uma maior diferença entre a produção medida e a predita, mas este conjunto também apresenta uma vazão de catalisador muito mais alta que os demais conjuntos, o que poderia indicar a presença de impurezas ou a existência de uma curva de eficiência nas alimentadoras de catalisador.

### 5.3 Impacto da temperatura na produção

Como foi comentado no capítulo 4, especulava-se a existência de um ponto de máximo de produção, em uma determinada temperatura dentro da faixa de operação na planta. Os experimentos para a estimação de parâmetros foram realizados variando a temperatura dentro dessa região, portanto, se os parâmetros foram estimados corretamente, esse ponto de máximo foi capturado pelo modelo.

De modo a verificar a existência foram executadas várias simulações até a obtenção dos respectivos estados estacionários, utilizando o modelo completo com a malha de controle sugerida no capítulo 3, com todas as condições de operação controladas em um nível semelhante ao dos experimentos realizados. Em cada uma das simulações foi utilizada uma temperatura para o leito, obtendo o resultado mostrado na figura 5.10.



**Figura 5.10:** Produção do modelo completo em malha fechada, para simulações a várias temperaturas do leito.

Como era esperado, o ponto de produção máxima existe e foi capturado pelo modelo. O fato de existir um ponto de produção máxima dentro dos limites de operação de temperatura da planta oferece uma grande oportunidade para realização de estudos de otimização de processo, e usos posteriores dos modelos desenvolvidos nesse trabalho.

## 5.4 Conclusões

Neste capítulo fica demonstrado que o modelo reduzido a partir do modelo desenvolvido no capítulo 3, é capaz de ser empregado para a estimação de parâmetros cinéticos, e que os parâmetros cinéticos podem ser migrados para o modelo completo produzindo resultados próximos dos obtidos para o modelo reduzido. Esses resultados servem como a validação do modelo completo, que até o presente capítulo não havia sido utilizado.

Um outra observação importante é que o equacionamento responsável pela predição das condições de fluidização no modelo, não estão conseguindo representar os dados reais. Esse fato pode estar gerando problemas no tempo de residência da fase sólida e da fase gás dentro do reator, o que pode acabar afetando a produção e as propriedades do polímero.

O fato do modelo ter conseguido capturar um ponto de produção máxima com a variação de temperatura, mostra que os parâmetros estimados no capítulo 4 tem alguma coerência, e que o modelo pode ter aplicações em otimização do processo.

De modo que o modelo completo possa ser utilizado em estudos mais completos, como o de análise de linearidade do processo, é necessário que as malhas de controle do modelo estejam ajustadas como as malhas de controle da planta real.

A breve aplicação do modelo a planta industrial serve para lembrar em que direção está o objetivo final a ser alcançado por esse modelo, e que o presente trabalho é apenas a etapa inicial.

## Capítulo 6

### Conclusões e Sugestões

A linha de modelagem de reatores de polimerização em leito fluidizado vem sendo aprimorada desde que Choi e Ray fizeram seu primeiro estudo em um desses reatores em 1985. No decorrer do tempo diversos trabalhos apresentaram novas opções, soluções e complexidades que poderiam ser incluídas na modelagem de reatores fase gás, o que certamente levaria a um modelo fisicamente correto, mas repleto de parâmetros e que provavelmente teria pouco uso prático. Como consequência o presente trabalho teve como objetivo dar um primeiro passo com um modelo relativamente simples, similar ao proposto por Choi e Ray, aplicado a um processo industrial.

No presente trabalho foi desenvolvido um modelo dinâmico genérico de reator de polimerização em leito fluidizado, aplicado ao caso do reator fase gás do processo UNIPOL, utilizando catalisador de óxido de cromo, e, tendo como objetivo imediato a predição de produção, índice de fluidez e densidade.

De modo a atingir esse objetivo foi necessário estimar os parâmetros cinéticos do modelo, escolhidos através da análise de sensibilidade e do conhecimento adquirido da planta piloto. Foi proposta uma metodologia para estimação de parâmetros, na qual o modelo desenvolvido no capítulo 3 foi reduzido de modo a utilizar outras medidas de planta, sem no entanto modificar sua natureza com relação a cinética.

O emprego do modelo reduzido na etapa de estimação de parâmetros foi considerado como decisivo para a obtenção dos resultados alcançados, ao remover a necessidade de estimação simultânea dos parâmetros cinéticos e dos parâmetros de ajuste das malhas de controle, além de reduzir o tempo de cada iteração do método de estimação em pelo menos dez vezes. A partir dos resultados obtidos por ambos os modelos, nos itens 3.11.2 e 5.1, é possível observar, que a metodologia de estimação de parâmetros cinéticos empregando o modelo reduzido é válida.

A estimação de parâmetros foi dividida em duas etapas, uma utilizando dados de produção de homopolímero e, a outra, dados de produção de copolímero com oxigênio. Na primeira etapa foram obtidos os melhores resultados, devido principalmente a qualidade dos experimentos realizados na planta piloto.

O principal motivo para os problemas encontrados durante a validação do modelo se deve a falta de reprodutibilidade dos experimentos na planta piloto, tendo como principal responsável a alimentadora de catalisador e o nível de envenenamento do reator, nenhum dos dois quantificável durante ou após a execução de um experimento. Um estudo teórico e experimental da alimentadora de catalisador, com sua possível modelagem, permitiria o desacoplamento das duas principais causas de erro na planta piloto (concentração de impurezas e vazão de catalisador), possibilitando a sua inclusão na modelagem do reator e na estimação de parâmetros cinéticos.

Apesar dos problemas mencionados acima, enfrentados principalmente na parte da estimação de parâmetros de copolímero com oxigênio, onde foi tentado contorná-los pela modificação da correlação linear da vazão de catalisador com a rotação da alimentadora, empregando o modelo validado para homopolímero e considerando que todo erro na modelagem estava na alimentação de catalisador. Através dessa modificação, foi possível estimar os parâmetros para copolímero com oxigênio, obtendo resultados que encorajam a dedicação de mais tempo no planejamento e execução de experimentos que permitam o desacoplamento dos efeitos das concentrações de comonômero e de oxigênio na produção, no índice de fluidez e na densidade.

Os resultados apresentados no decorrer do trabalho, mostram que empregando os modelos desenvolvidos e a metodologia de estimação de parâmetros utilizada, é possível obter um modelo de reator validado, para um processo que envolva reatores de polimerização em leito fluidizado, com cinética do tipo Ziegler-Natta.



# Apêndice A

## Taxas de Reação dos Momentos do Polímero

De modo a complementar as informações contidas no Capítulo 3, são apresentados os passos intermediários na obtenção das taxas de reação dos momentos do polímero, partindo das definições de momentos e das taxas de reação dos polímeros vivo e morto.

### A.1 Definição de Momentos

Conforme dito anteriormente, os momentos tem a seguinte forma geral (Zacca, 1995):

$$\mu_{\bar{f},i}^k = \sum_{\bar{n}=\delta_i}^{\infty} \bar{n}^{\bar{f}} \cdot P_{\bar{n},i}^k \quad (\text{A.1})$$

$$v_{\bar{f}}^k = \sum_{\bar{n}=\delta_i}^{\infty} \bar{n}^{\bar{f}} \cdot D_{\bar{n}}^k \quad (\text{A.2})$$

$$\lambda_{\bar{f}}^k = \sum_{i=1}^{nm} \mu_{\bar{f},i}^k + v_{\bar{f}}^k \quad (\text{A.3})$$

Onde os  $\mu$ ,  $v$  e  $\lambda$  representam respectivamente os momentos das cadeias do polímero vivo, morto e *bulk* (soma do vivo e do morto),  $\bar{f}$  é um vetor que representa a ordem do momento.

Sendo que a o termo  $\bar{n}^{\bar{f}}$  é uma notação para indicar a seguinte operação:

$$\bar{n}^f = n_1^{f_1} \cdot n_2^{f_2} \cdot \dots \cdot n_{nm}^{f_{nm}} \quad (\text{A.4})$$

### A.1.1 Momentos de ordem zero

Os momentos de ordem zero representam a concentração de polímero terminado em um determinado tipo de monômero e originado em um determinado sítio, os momentos de ordem zero do polímero do vivo, morto e *bulk*, em base molar, são definidos como:

$$\mu_{0,i}^k = \sum_{\bar{n}=\bar{\delta}_i}^{\infty} P_{\bar{n},i}^k \quad (\text{A.5})$$

$$\nu_0^k = \sum_{\bar{n}=\bar{\delta}_i}^{\infty} D_{\bar{n}}^k \quad (\text{A.6})$$

$$\lambda_0^k = \sum_{i=1}^{nm} \mu_{0,i}^k + \nu_0^k \quad (\text{A.7})$$

As taxas de reação para os momentos de ordem zero são mostradas a seguir, iniciando pela taxa de reação do momento de zero do polímero vivo.

$$R_{\mu_{0,i}^k} = \sum_{\bar{n}=\bar{\delta}_i}^{\infty} R_{P_{\bar{n},i}^k} \quad (\text{A.8})$$

A partir da equação A.8 e da definição da taxa de reação do polímero vivo (equação 3.10) obtém-se:

$$\sum_{\bar{n}=\bar{\delta}_i}^{\infty} R_{P_{\bar{n},i}^k} = \left[ \begin{aligned} & \left( R_{P_{0,i}^k} + \sum_{j=1}^{nm} k_{cMij}^k \cdot [M_{gs,i}]^{O_{cMij}^k} \cdot \mu_{0,j}^k \right) \sum_{\bar{n}=\bar{\delta}_i}^{\infty} \delta \cdot (\bar{n} - \bar{\delta}_i) + \\ & + \sum_{j=1}^{nm} \left( \sum_{\bar{n}=\bar{\delta}_i}^{\infty} k_{Pij}^k \cdot P_{\bar{n}-\bar{\delta}_i,j}^k \cdot [M_{gs,i}]^{O_{Pij}^k} - \sum_{\bar{n}=\bar{\delta}_i}^{\infty} k_{Pji}^k \cdot P_{\bar{n},i}^k \cdot [M_{gs,j}]^{O_{Pji}^k} \right) - \alpha_i^k \cdot \sum_{\bar{n}=\bar{\delta}_i}^{\infty} P_{\bar{n},i}^k \end{aligned} \right] \quad (\text{A.9})$$

Para se obter a taxa de reação do momento de ordem zero vivo é necessário saber que:

$$\sum_{\bar{n}=\bar{\delta}_i}^{\infty} \delta \cdot (\bar{n} - \bar{\delta}_i) = 1 \quad (\text{A.10})$$

$$\underbrace{\sum_{\substack{\bar{n}=\bar{\delta}_i \\ \bar{m}=\bar{n}-\bar{\delta}_i \\ \bar{n}=\bar{m}+\bar{\delta}_i}}^{\infty} P_{\bar{n}-\bar{\delta}_i,j}^k}_{\bar{m}=\bar{n}-\bar{\delta}_i} = \sum_{\bar{m}=0}^{\infty} P_{\bar{m},j}^k = \overbrace{P_0^k}^0 + \sum_{\bar{n}=\bar{\delta}_j}^{\infty} P_{\bar{n},j}^k \quad (\text{A.11})$$

Substituindo a definição de momento e utilizando as equações A.9 a A.11, obtém-se a taxa de reação para o momento de ordem zero vivo (sítio tipo  $k$  e grupo terminal  $i$ ):

$$R_{\mu_{0,i}^k} = R_{P0i}^k + \sum_{j=1}^{nm} k_{cMij}^k \cdot \mu_{0,j}^k \cdot [M_{gs,i}]^{O_{Pij}^k} + \sum_{j=1}^{nm} \left( k_{Pij}^k \cdot \mu_{0,j}^k \cdot [M_{gs,i}]^{O_{Pij}^k} - k_{Pji}^k \cdot \mu_{0,i}^k \cdot [M_{gs,j}]^{O_{Pji}^k} \right) - \alpha_i^k \cdot \mu_{0,i}^k \quad (\text{A.12})$$

A taxa de reação para o momento de ordem zero morto é dada por:

$$R_{v_0^k} = \sum_{\bar{n}=\delta_i}^{\infty} R_{D_{\bar{n}}^k} \quad (\text{A.13})$$

Ao aplicar a definição acima na taxa de reação do polímero morto (equação 3.12), juntamente com a definição de momentos, obtemos:

$$R_{v_0^k} = \sum_{i=1}^{nm} \alpha_i^k \cdot \mu_{0,i}^k \quad (\text{A.14})$$

A taxa de reação para o momento de ordem zero *bulk* é dada por:

$$R_{\lambda_0^k} = \sum_{i=1}^{nm} R_{\mu_{0,i}^k} + R_{v_0^k} \quad (\text{A.15})$$

Aplicando as equações A.12 e A.15 na equação acima, os termos contendo  $\alpha_i^k$  se cancelam, assim como o termo que leva em conta a propagação, obtendo a seguinte equação:

$$R_{\lambda_0^k} = R_{P0i}^k + \sum_{j=1}^{nm} k_{cMij}^k \cdot \mu_{0,j}^k \cdot [M_{gs,i}]^{O_{Pij}^k} \quad (\text{A.16})$$

### A.1.2 Momentos de ordem um

Os momentos de ordem um representam o número de unidades de um tipo de monômero que está presente na cadeia do polímero (terminada no monômero  $i$  e gerada por um sítio ativo  $k$ ), os momentos de ordem um do polímero vivo, morto e *bulk*, com relação a um determinado monômero, são definidos em base molar, respectivamente, como:

$$\mu_{\delta_i^k}^k = \sum_{\bar{n}=\delta_i}^{\infty} \bar{n}^{\delta_i} \cdot P_{\bar{n},i}^k \quad (\text{A.17})$$

$$v_{\delta_i^k}^k = \sum_{\bar{n}=\delta_i}^{\infty} \bar{n}^{\delta_i} \cdot D_{\bar{n}}^k \quad (\text{A.18})$$

$$\lambda_{\bar{\delta}_l}^k = \sum_{i=1}^{nm} \mu_{\bar{\delta}_l, i}^k + \nu_{\bar{\delta}_l}^k \quad (\text{A.19})$$

Onde  $\bar{\delta}_l$  é um vetor de comprimento igual ao número de monômeros, composto por zeros e um único valor unitário, cuja posição indicará o monômero ao qual o momento de ordem um em questão está relacionado.

A taxa de reação para o momento de ordem um vivo, pode ser escrita como:

$$R_{\mu_{\bar{\delta}_l, j}^k} = \sum_{\bar{n}=\bar{\delta}_l}^{\infty} \bar{n}^{\bar{\delta}_l} \cdot R_{P_{\bar{n}, j}^k} \quad (\text{A.20})$$

A partir da taxa de reação do polímero (equação 3.10), é obtida a seguinte equação:

$$\sum_{\bar{n}=\bar{\delta}_l}^{\infty} \bar{n}^{\bar{\delta}_l} \cdot R_{P_{\bar{n}, j}^k} = \left[ \begin{aligned} & \left( R_{P_{0i}^k} + \sum_{j=1}^{nm} k_{cMij}^k \cdot \mu_{0, j}^k \cdot [M_{gs, i}]^{p_{ij}^k} \right) \sum_{\bar{n}=\bar{\delta}_l}^{\infty} \bar{n}^{\bar{\delta}_l} \cdot \delta(\bar{n} - \bar{\delta}_l) + \\ & + \sum_{j=1}^{nm} \left( k_{Pij}^k \cdot [M_{gs, i}]^{p_{ij}^k} \cdot \sum_{\bar{n}=\bar{\delta}_l}^{\infty} \bar{n}^{\bar{\delta}_l} \cdot P_{\bar{n}-\bar{\delta}_l, j}^k - k_{Pji}^k \cdot [M_{gs, j}]^{p_{ji}^k} \cdot \sum_{\bar{n}=\bar{\delta}_l}^{\infty} \bar{n}^{\bar{\delta}_l} \cdot P_{\bar{n}, i}^k \right) - \alpha_i^k \cdot \sum_{\bar{n}=\bar{\delta}_l}^{\infty} \bar{n}^{\bar{\delta}_l} \cdot P_{\bar{n}, i}^k \end{aligned} \right] \quad (\text{A.21})$$

Sabendo que:

$$\sum_{\bar{n}=\bar{\delta}_l}^{\infty} \bar{n}^{\bar{\delta}_l} \cdot \delta(\bar{n} - \bar{\delta}_l) = \delta(i - l) \quad (\text{A.22})$$

$$\bar{\delta}_i^{\bar{\delta}_l} = \delta(i - l) \quad (\text{A.23})$$

$$\underbrace{\sum_{\bar{n}=\bar{\delta}_l}^{\infty} \bar{n}^{\bar{\delta}_l} \cdot P_{\bar{n}-\bar{\delta}_l, j}^k}_{\substack{\bar{m}=\bar{n}-\bar{\delta}_l \\ \bar{n}=\bar{m}+\bar{\delta}_l}} = \sum_{\bar{m}=0}^{\infty} (\bar{m} + \bar{\delta}_l)^{\bar{\delta}_l} \cdot P_{\bar{m}, j}^k \quad (\text{A.24})$$

A partir da equação A.24, o somatório pode ser escrito como :

$$\sum_{\bar{n}=0}^{\infty} \bar{n}^{\bar{\delta}_l} \cdot P_{\bar{n}, j}^k + \sum_{\bar{n}=0}^{\infty} \bar{\delta}_i^{\bar{\delta}_l} \cdot P_{\bar{n}, j}^k = \overbrace{0}^0 \cdot P_0^k + \sum_{\bar{n}=\bar{\delta}_l}^{\infty} \bar{n}^{\bar{\delta}_l} \cdot P_{\bar{n}, j}^k + \overbrace{P_0^k}^0 + \bar{\delta}_i^{\bar{\delta}_l} \cdot \sum_{\bar{n}=\bar{\delta}_l}^{\infty} P_{\bar{n}, j}^k \quad (\text{A.25})$$

Utilizando as equações A.21 a A.25, e as definições dos momentos de ordem zero e um do polímero vivo, obtém-se a taxa de reação do momento de ordem um para o polímero vivo, mostrada a seguir:

$$R_{\mu_{\delta_l,i}^k} = \left[ \begin{aligned} & \delta(i-l) \left( R_{P0i}^k + \sum_{j=1}^{nm} k_{cMij}^k \cdot \mu_{0,j}^k \cdot [M_{gs,i}]^{O_{Pij}^k} \right) + \\ & + \sum_{j=1}^{nm} \left( k_{Pij}^k \cdot (\mu_{\delta_l,j}^k + \delta(i-l)\mu_{0,j}^k) [M_{gs,i}]^{O_{Pij}^k} - k_{Pji}^k \cdot \mu_{\delta_l,i}^k \cdot [M_{gs,j}]^{O_{Pji}^k} \right) - \alpha_i^k \cdot \mu_{\delta_l,i}^k \end{aligned} \right] \quad (A.26)$$

Como há interesse apenas em saber o número de unidades repetitivas de determinado tipo de monômero e o tipo de sítio, independente do grupo terminal, pode-se fazer um somatório em  $i$ , como é indicado a seguir:

$$R_{\mu_{\delta_l}^k} = \sum_{i=1}^{nm} R_{\mu_{\delta_l,i}^k} \quad (A.27)$$

A taxa de reação para o momento de ordem um morto, pode ser escrita como:

$$R_{v_{\delta_l}^k} = \sum_{\bar{n}=\delta_l}^{\infty} \bar{n}^{\delta_l} \cdot R_{D_{\bar{n}}^k} \quad (A.28)$$

Utilizando a equação acima na taxa de reação do polímero morto (equação 3.12), obtém-se o momento de ordem um:

$$R_{v_{\delta_p}^k} = \sum_{i=1}^{nm} \left( \alpha_i^k \cdot \sum_{\bar{n}=\delta_i}^{\infty} \bar{n}^{\delta_p} \cdot P_{\bar{n},i}^k \right) \quad (A.29)$$

A forma final a ser utilizada para taxa de reação dos momentos de ordem um morto é a seguinte:

$$R_{v_{\delta_p}^k} = \sum_{i=1}^{nm} \alpha_i^k \cdot \mu_{\delta_p,i}^k \quad (A.30)$$

A taxa de reação dos momentos de ordem um *bulk* pode ser escrito do seguinte modo:

$$R_{\lambda_{\delta_l}^k} = \sum_{i=1}^{nm} R_{\mu_{\delta_l,i}^k} + R_{v_{\delta_l}^k} \quad (A.31)$$

Utilizando as equações obtidas anteriormente, acontece algo semelhante ao que aconteceu na obtenção do momento de ordem zero *bulk*, os termos contendo  $\alpha_i^k$  e alguns dos termos referentes as reações de propagação se cancelam, obtendo-se:

$$R_{\lambda_{\delta_l}^k} = \sum_{i=1}^{nm} \left( \delta(i-l) \left( R_{P0i}^k + \sum_{j=1}^{nm} k_{cMij}^k \cdot \mu_{0,j}^k \cdot [M_{gs,i}]^{O_{Pij}^k} \right) + \delta(i-l) \cdot \sum_{j=1}^{nm} k_{Pij}^k \cdot \mu_{0,j}^k \cdot [M_{gs,i}]^{O_{Pij}^k} \right) \quad (A.32)$$

### A.1.3 Momentos de ordem dois

Os momentos de ordem dois estão relacionados com a variância da distribuição dos pesos moleculares, os momentos de ordem dois para o polímero vivo, morto e *bulk*, podem ser definidos, respectivamente, como:

$$\mu_{\bar{\delta}_l + \bar{\delta}_p, i}^k = \sum_{\bar{n} = \bar{\delta}_i}^{\infty} \bar{n}^{-\bar{\delta}_l + \bar{\delta}_p} \cdot P_{\bar{n}, i}^k \quad (\text{A.33})$$

$$\nu_{\bar{\delta}_l + \bar{\delta}_p}^k = \sum_{\bar{n} = \bar{\delta}_i}^{\infty} \bar{n}^{-\bar{\delta}_l + \bar{\delta}_p} \cdot D_{\bar{n}}^k \quad (\text{A.34})$$

$$\lambda_{\bar{\delta}_l + \bar{\delta}_p}^k = \sum_{i=1}^{nm} \mu_{\bar{\delta}_l + \bar{\delta}_p, i}^k + \nu_{\bar{\delta}_l + \bar{\delta}_p}^k \quad (\text{A.35})$$

O único momento de ordem dois necessário para a modelagem é o *bulk*, que pode ser escrito como:

$$R_{\lambda_{\bar{\delta}_l + \bar{\delta}_p}^k} = \sum_{i=1}^{nm} \sum_{\bar{n} = \bar{\delta}_i}^{\infty} \bar{n}^{-\bar{\delta}_l + \bar{\delta}_p} \cdot R_{P_{\bar{n}, i}^k} + \sum_{\bar{n} = \bar{\delta}_i}^{\infty} \bar{n}^{-\bar{\delta}_l + \bar{\delta}_p} \cdot R_{D_{\bar{n}}^k} \quad (\text{A.36})$$

Substituindo as taxas de reação do polímero vivo e morto na equação acima, os termos contendo  $\alpha_i^k$  se cancelam, resultando na seguinte:

$$R_{\lambda_{\bar{\delta}_l + \bar{\delta}_p}^k} = \sum_{i=1}^{nm} \left[ \left( R_{P_{0i}^k} + \sum_{j=1}^{nm} k_{cMij}^k \cdot \mu_{0, j}^k [M_{gs, i}]^{O_{p_{ij}^k}} \right) \sum_{\bar{n} = \bar{\delta}_i}^{\infty} \bar{n}^{-\bar{\delta}_l + \bar{\delta}_p} \cdot \delta(\bar{n} - \bar{\delta}_i) + \right. \\ \left. + \sum_{j=1}^{nm} \left( k_{Pij}^k [M_{gs, i}]^{O_{p_{ij}^k}} \cdot \sum_{\bar{n} = \bar{\delta}_i}^{\infty} \bar{n}^{-\bar{\delta}_l + \bar{\delta}_p} \cdot P_{\bar{n} - \bar{\delta}_i, j}^k - k_{Pji}^k [M_{gs, j}]^{O_{p_{ji}^k}} \cdot \sum_{\bar{n} = \bar{\delta}_i}^{\infty} \bar{n}^{-\bar{\delta}_l + \bar{\delta}_p} \cdot P_{\bar{n}, i}^k \right) \right] \quad (\text{A.37})$$

Sabendo que:

$$\sum_{\bar{n} = \bar{\delta}_i}^{\infty} \bar{n}^{-\bar{\delta}_l + \bar{\delta}_p} \cdot \delta(\bar{n} - \bar{\delta}_i) = \delta(i - l) \cdot \delta(i - p) \quad (\text{A.38})$$

$$\underbrace{\sum_{\bar{n} = \bar{\delta}_i}^{\infty} \bar{n}^{-\bar{\delta}_l + \bar{\delta}_p} \cdot P_{\bar{n} - \bar{\delta}_i, j}^k}_{\substack{\bar{m} = \bar{n} - \bar{\delta}_i \\ \bar{n} = \bar{m} + \bar{\delta}_i}} = \sum_{\bar{m} = 0}^{\infty} (\bar{m} + \bar{\delta}_i)^{-\bar{\delta}_l + \bar{\delta}_p} \cdot P_{\bar{m}, j}^k = \sum_{\bar{n} = 0}^{\infty} (\bar{n} + \bar{\delta}_i)^{-\bar{\delta}_l} \cdot (\bar{n} + \bar{\delta}_i)^{\bar{\delta}_p} \cdot P_{\bar{n}, j}^k \quad (\text{A.39})$$

Trabalhando com a equação A.39, obtém-se:

$$\sum_{\bar{n}=0}^{\infty} (\bar{n}^{\bar{\delta}_l} + \bar{\delta}_i^{\bar{\delta}_l}) (\bar{n}^{\bar{\delta}_p} + \bar{\delta}_i^{\bar{\delta}_p}) P_{\bar{n},j}^k = \sum_{\bar{n}=0}^{\infty} (\bar{n}^{\bar{\delta}_l+\bar{\delta}_p} + \bar{\delta}_i^{\bar{\delta}_l} \bar{n}^{\bar{\delta}_p} + \bar{\delta}_i^{\bar{\delta}_p} \bar{n}^{\bar{\delta}_l} + \bar{\delta}_i^{\bar{\delta}_l} \bar{\delta}_i^{\bar{\delta}_p}) P_{\bar{n},j}^k \quad (\text{A.40})$$

A partir da equação A.37, das três equações acima e das demais desenvolvidas para os momentos de ordem zero e um (A.10 a A.11, e A.22 a A.25) e igualando os termos restantes ao seus respectivos momentos, obtemos:

$$R_{\lambda_{\bar{\delta}_l+\bar{\delta}_p}^k} = \sum_{i=1}^{nm} \left[ \left( R_{p0i}^k + \sum_{j=1}^{nm} k_{cMij}^k \cdot \mu_{0,j}^k [M_{gs,i}]^{O_{Pij}^k} \right) \delta(i-l) \delta(i-p) + \right. \\ \left. + \sum_{j=1}^{nm} \left( k_{Pij}^k \cdot [M_{gs,i}]^{O_{Pij}^k} \cdot \left( \mu_{\bar{\delta}_l+\bar{\delta}_p,j}^k + \delta(i-l) \cdot \mu_{\bar{\delta}_l,j}^k + \right. \right. \right. \\ \left. \left. + \delta(i-p) \cdot \mu_{\bar{\delta}_p,j}^k + \delta(i-l) \delta(i-p) \cdot \mu_{0,j}^k \right) + \right. \\ \left. - k_{Pji}^k \cdot [M_{gs,j}]^{O_{Pji}^k} \cdot \mu_{\bar{\delta}_l+\bar{\delta}_p,i}^k \right) \quad (\text{A.41})$$

A equação que fornece a taxa de reação dos momentos de ordem dois *bulk*, em relação a  $\bar{\delta}_l + \bar{\delta}_p$ , é obtida após o cancelamento dos termos da reação de propagação envolvendo  $\mu_{\bar{\delta}_l+\bar{\delta}_p,i}^k$ .

$$R_{\lambda_{\bar{\delta}_l+\bar{\delta}_p}^k} = \sum_{i=1}^{nm} \left[ \left( R_{p0i}^k + \sum_{j=1}^{nm} k_{cMij}^k \cdot \mu_{0,j}^k [M_{gs,i}]^{O_{Pij}^k} \right) \delta(i-l) \delta(i-p) + \right. \\ \left. + \sum_{j=1}^{nm} \left( k_{Pij}^k \cdot [M_{gs,i}]^{O_{Pij}^k} \cdot \left( \delta(i-l) \cdot \mu_{\bar{\delta}_l,j}^k \delta(i-p) \cdot \mu_{\bar{\delta}_p,j}^k + \delta(i-l) \delta(i-p) \cdot \mu_{0,j}^k \right) \right) \right] \quad (\text{A.42})$$

O momento de ordem dois *bulk* que será utilizado no modelo é obtido através de somatórios em  $k$ ,  $l$  e  $p$ .

$$R_{\lambda_2} = \sum_{k=1}^{ns} \sum_{l=1}^{nm} \sum_{p=1}^{nm} R_{\lambda_{\bar{\delta}_l+\bar{\delta}_p}^k} \quad (\text{A.43})$$

## A.2 Bibliografia

Zacca, J.J.; **Distributed Parameter Modelling of the Polymerization of Olefins in Chemical Reactors**; *PhD Thesis, University of Wisconsin – Madison, 1995*;





## Apêndice B

### Decomposição em Valores Singulares

A decomposição em valores singulares de uma matriz complexa  $A_{l \times m}$ , é definida em Skogestad et al. (1996) como:

$$A_{l \times m} = U_{l \times l} \cdot \Sigma_{l \times m} \cdot V_{m \times m}^H \quad (\text{B.1})$$

onde as matrizes  $U$  e  $V$  são matrizes unitárias, e  $\Sigma$  contém a matriz diagonal  $\Sigma_1$ , composta pelos valores singulares,  $\sigma_i$ , reais e não-negativos, dispostos de modo decrescente na seguinte maneira:

$$\Sigma_{l \times m} = \begin{cases} \begin{bmatrix} \Sigma_1 \\ 0 \end{bmatrix}, l \geq m \\ \begin{bmatrix} \Sigma_1 & 0 \end{bmatrix}, l \leq m \end{cases} \quad (\text{B.2})$$

onde

$$\Sigma_1 = \text{diag}\{\sigma_1, \sigma_1, \dots, \sigma_k\}; \quad k = \min\{l, m\}$$

e

$$\bar{\sigma} = \overset{\Delta}{\sigma}_1 \geq \sigma_2 \geq \dots \geq \sigma_k = \underline{\sigma}.$$

As matrizes unitárias  $U$  e  $V$  formam bases ortonormais, respectivamente, nos espaços das saídas (colunas) e nos espaços das entradas (linhas) de  $A$ . Onde os vetores coluna de  $V$ ,  $v_i$ , são chamados de vetores singulares de entrada, e os vetores coluna de  $U$ ,  $u_i$ , são chamados de vetores singulares de saída.

Aplicando a definição (equação B.1) nas matrizes de sensibilidade,  $W_0$  e  $G_0$ , apresentadas nas tabelas 4.4 e 4.5, obtém-se:

$$W_0 = u_W \cdot s_W \cdot v_W^H \quad (\text{B.3})$$

$$G_0 = u_G \cdot s_G \cdot v_G^H \quad (\text{B.4})$$

onde  $u$  e  $v$  são matrizes quadradas unitárias, e  $s$  é a matriz que contém os valores singulares, com os sub-índices  $W$  e  $G$  se referindo, respectivamente, a matriz  $W_0$  e a matriz  $G_0$ .

## B.1 Decomposição em valores singulares de $W_0$

A matriz de sensibilidade dos parâmetros cinéticos para as saídas,  $W_0$ , quando decomposta em valores singulares, utilizando a equação B.3, gera as matrizes  $u_W$ ,  $s_W$  e  $v_W$ . A matriz  $W_0$  utilizada é aquela obtida novamente após a remoção das variáveis citadas no capítulo 4.

A matriz  $u_W$  mostra a intensidade com que cada uma das saídas é perturbada por cada um dos valores singulares (direcionalidade das saídas), através das direções das entradas dadas pela matriz  $v_W$ , como pode ser visto na tabela B.1.

**Tabela B.1:** Matriz  $u_W$  obtida da decomposição em valores singulares de  $W_0$ .

	Valor singular 1	Valor singular 2	Valor singular 3
Produção	-0.00228	-1	4.63E-06
Densidade	0.0005	-5.8E-06	-1
Índice de Fluidez	0.999997	-0.00228	0.0005

Os valores singulares da matriz de sensibilidade  $W_0$  são dadas pela diagonal da matriz  $s_W$ , apresentada na tabela B.2. A relevância de cada valor singular está associada a sua grandeza, com o maior valor sendo o mais importante, os demais dependem da sua grandeza em relação aos anteriores.

**Tabela B.2:** Matriz  $s_W$  obtida da decomposição em valores singulares de  $W_0$ .

200.7185	0	0
0	33.65818	0
0	0	0.016329

Em cada uma das colunas da matriz  $v_W$  pode ser observado como distribuem-se as intensidade dos parâmetros cinéticos, de modo que mais afetem cada um dos valores singulares (direcionalidade das entradas).

**Tabela B.3:** Matriz  $v_W$  mostrando a influência dos parâmetros cinéticos em cada um dos valores singulares.

	Valor singular 1	Valor singular 2	Valor singular 3
$K_{aSp}^1$	1.35E-05	-0.01452	0.000137
$K_{p01}^1$	5.1E-07	-6.2E-07	-0.00059
$K_{p02}^1$	-5.1E-07	1.76E-07	0.000593
$K_{p11}^1$	-0.08984	-0.01376	-0.70179
$K_{p12}^1$	-0.03546	5.63E-05	0.001893
$K_{p21}^1$	0.034347	-0.00036	0.706857
$K_{p22}^1$	-2.1E-06	-3.3E-07	0.001178
$K_{cO1}^1$	4.48E-09	-2.1E-10	-4E-10
$K_{cO2}^1$	4.4E-11	-2.1E-12	-3.8E-12
$K_{cSp1}^1$	0.05502	-0.00075	-0.00488
$K_{cSp2}^1$	0.035448	-0.00049	-0.00307
$K_{dSp}^1$	0.000292	0.010419	-0.00012
$E_{aSp}^1$	-0.00069	0.737933	-0.00695
$E_{p01}^1$	-4.3E-06	5.22E-06	0.005032
$E_{p02}^1$	4.32E-06	-1.5E-06	-0.00503
$E_{cSp1}^1$	-0.83425	0.011306	0.074027
$E_{cSp2}^1$	-0.53748	0.007391	0.046478
$E_{dSp}^1$	-0.0189	-0.67436	0.008089

Os grupos são formados para cada um dos valores singulares significativos da matriz  $s_W$ , através da observação dos vetores coluna das matrizes  $u_W$  e  $v_W$ , e localizando os valores mais altos dentro destas. Esses valores podem ser interpretados como as entradas que mais afetam aquelas saídas.

## B.2 Decomposição em valores singulares de $G_0$

Do mesmo modo que foi realizado para a matriz  $W_0$ , empregando a equação B.4, a decomposição em valores singulares da matriz de sensibilidade das entradas para as saídas,  $G_0$ , origina as matrizes  $u_G$ ,  $s_G$  e  $v_G$ .

A intensidade com que as saídas são perturbadas por cada um dos valores singulares (direcionalidade das saídas) é dada matriz  $u_G$ , mostrada na tabela B.4.

**Tabela B.4:** Matriz  $u_G$  obtida da decomposição em valores singulares de  $G_0$ .

	Valor singular 1	Valor singular 2	Valor singular 3
Produção	0.006695	-0.99995	0.007523
Densidade	0.000502	-0.00752	-0.99997
Índice de Fluidez	0.999977	0.006699	0.000452

Na tabela B.5 é mostrada a matriz  $s_G$ , onde pode-se observar os três valores singulares obtidos na decomposição em valores singulares da matriz  $G_0$ .

**Tabela B.5:** Matriz  $s_G$  obtida pela decomposição em valores singulares da matriz  $G_0$ .

280.7424	0	0
0	1.066365	0
0	0	0.014282

A direção de maior influência sobre cada um dos valores singulares é dada por  $\bar{v}_i$ , colunas da matriz  $v_G$ , mostrada na tabela B.6, dentro de cada uma dessas colunas é possível observar a intensidade individual de cada uma das entradas.

**Tabela B.6:** Matriz  $v_G$  obtida a partir da decomposição em valores singulares da matriz  $G_0$ .

	Valor singular 1	Valor singular 2	Valor singular 3
$W_{cat}$	4.57E-05	-0.48237	0.270974
$m_s$	-3E-05	-0.58821	0.330434
$[M_{gs,1}]$	-0.08957	-0.64355	-0.44385
$[M_{gs,2}]$	0.024568	0.046826	0.785108
$W_{fO}$	2.16E-05	0.038539	-0.02165
$T$	0.995678	-0.05904	-0.0593

### B.3 Bibliografia

Skogestad, S., Postlethwaite, I., **Multivariable Feedback Control – Analysis and Design**, *Jonh Wiley & Sons, 1996.*

## Apêndice C

### Ajuste da Vazão de Catalisador

Como foi mencionado no capítulo 4, ao utilizar-se outros conjuntos de dados diferentes daquele utilizado para a estimação de parâmetros cinéticos para o homopolímero, aparece um *bias* na produção, que acaba impedindo a estimação de parâmetros cinéticos utilizando outros conjuntos de dados.

Os principais responsáveis pela falta de reprodutibilidade dos dados da planta são a medição de vazão de catalisador e o nível de envenenamento do reator, ambos não são medidos na planta. No caso da vazão de catalisador existe uma correlação linear com a velocidade de rotação da alimentadora de catalisador, que é utilizada para gerar os dados de vazão de catalisador apresentados no capítulo 4. Existem indícios que essa vazão é dependente do nível de catalisador dentro da alimentadora e, de que a relação do aumento de vazão com o aumento de rotação não é linear.

Da forma como é medida a vazão foram observados os seguintes erros:

uma vez que é medida a rotação da alimentadora de catalisador, existe a possibilidade de que a carga de catalisador da alimentadora termine, sem que o fato seja percebido, sendo impossível saber o momento exato no qual o reator começou a operar sem injeção de catalisador, como aconteceu no segundo experimento com homopolímero apresentado no capítulo 4 (figura 4.3);

existe uma velocidade mínima de rotação de alimentadora de catalisador que pode ser medida, abaixo da qual é alimentado catalisador, mas é registrado uma alimentação com valor zero, como aconteceu no primeiro e segundo experimentos com copolímero e oxigênio no capítulo 4 (figuras 4.5, 4.6 e 4.7);

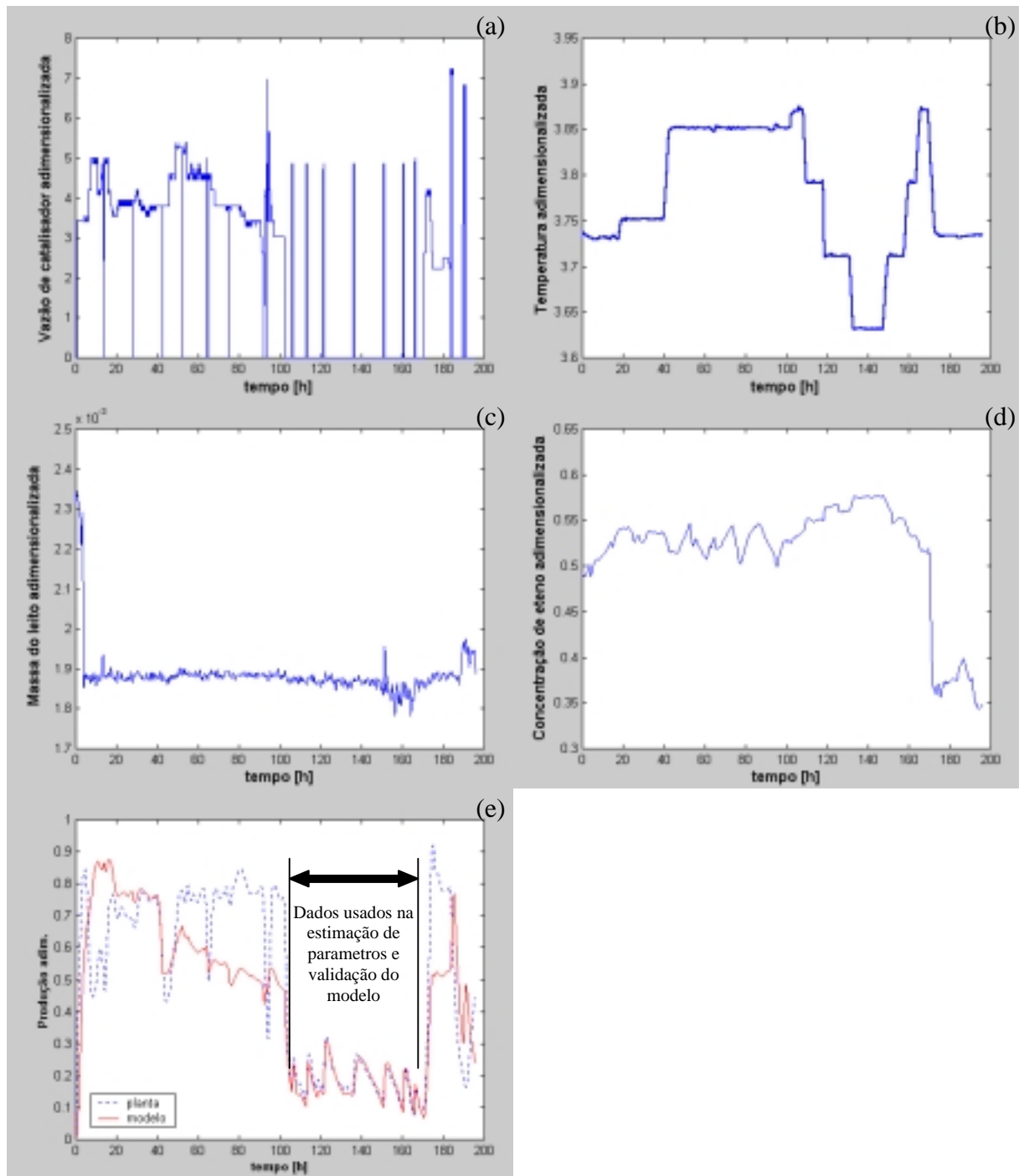
Ainda foi mencionado pelo pessoal responsável pela operação da planta, que pode acontecer do catalisador passar pelos lados do disco de alimentação ou de um ou mais furos desse disco ficarem entupidos com grânulos de catalisador.

Pelo que é descrito acima pode-se esperar que a maior parte dos desvios entre a produção medida e a produção predita pelo modelo (figuras C.1 a C.4) sejam causados pela alimentadora de catalisador, uma vez que a vazão de catalisador medida na planta é uma das entradas do modelo. Uma vez que os parâmetros cinéticos responsáveis pela produção foram obtidos a partir do primeiro experimento com homopolímero (figura 4.2), onde se espera que a alimentadora de catalisador tenha tido um comportamento mais estável, devido a aplicação de uma velocidade de rotação fixa por um pequeno período de tempo, foi incluído um controlador de produção (PI) atuando sobre a vazão de catalisador. O novo perfil de vazão de catalisador obtido pela aplicação do controlador pode então ser comparado com o perfil medido, e ambos então associados com a rotação da alimentadora.

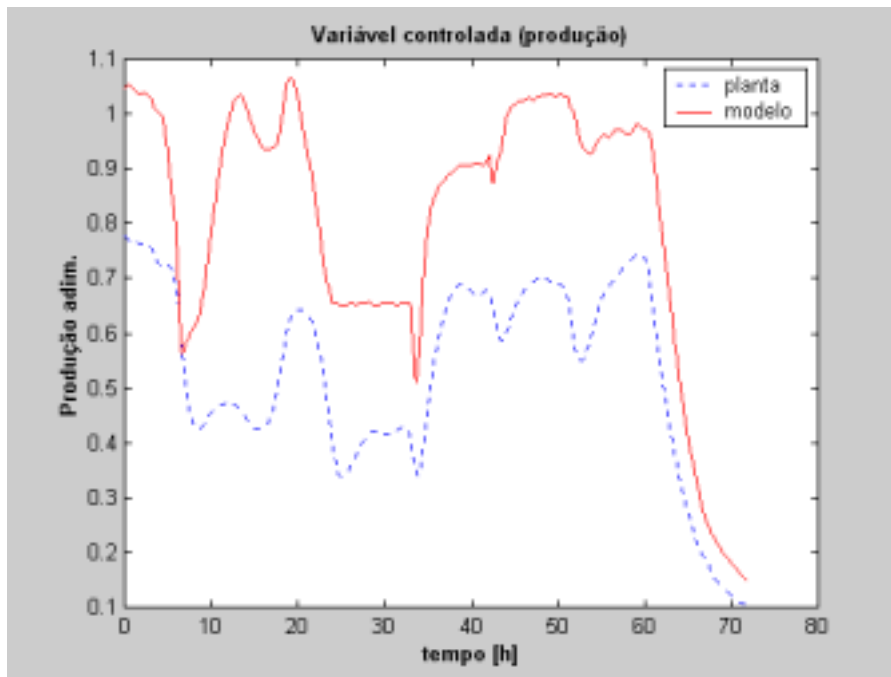
O que se espera com essa comparação é a obtenção de uma nova funcionalidade para substituir a relação linear atualmente utilizada para calcular a vazão de catalisador injetada no reator a partir da rotação da alimentadora.

## **C.1 Predições de produção originais**

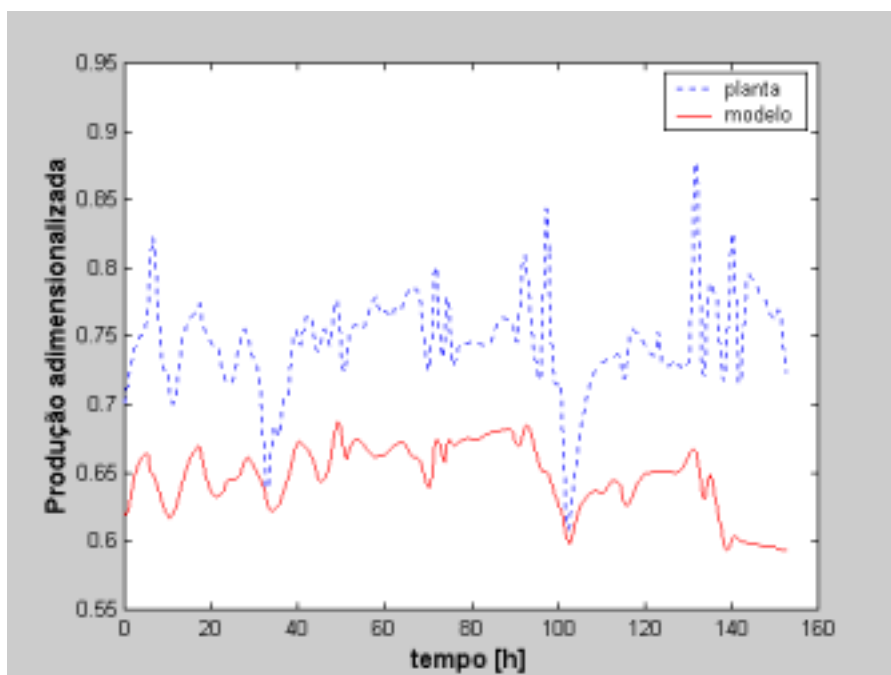
As predições de produção originais para cada um dos conjuntos de dados utilizados na estimação de parâmetros (capítulo 4), são apresentadas nas figuras C.1 a C.4. No caso do primeiro experimento com produção de homopolímero (figura C.1), a simulação foi realizada utilizando dados anteriores e posteriores ao segmento utilizado na estimação de parâmetros e validação do modelo, por esse motivo as entradas relevantes são apresentadas junto com o resultado.



**Figura C.1:** Produção adimensionalizada (e) obtida na simulação do primeiro conjunto dados de homopolímero (figura 4.2), as entradas relevantes para esse conjunto de dados são apresentadas adimensionalizadas, e são respectivamente, a vazão de catalisador (a), temperatura do leito (b), massa do leito (c) e concentração de eteno (d).

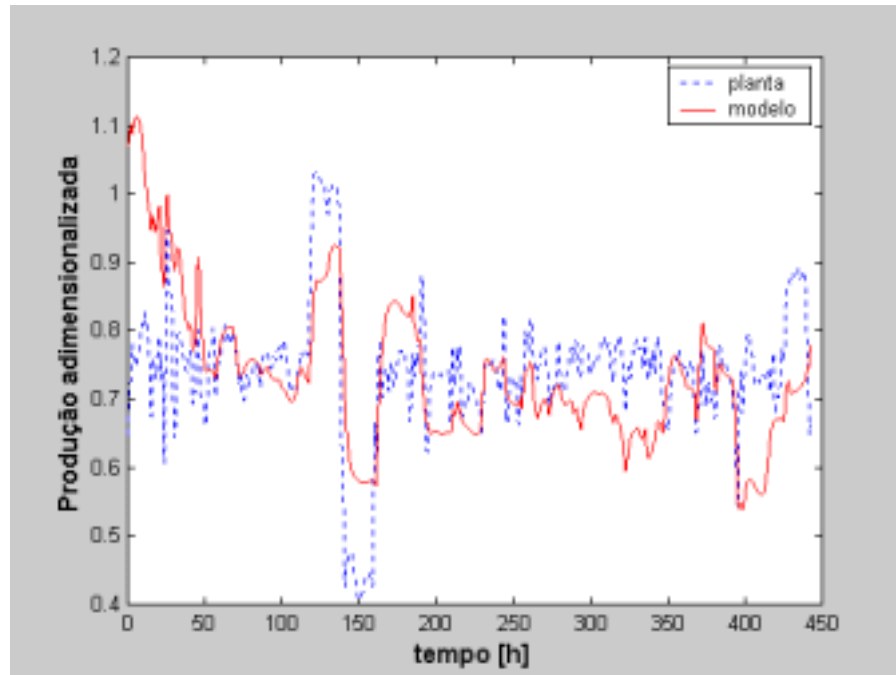


**Figura C.2:** Produção adimensionalizada para o segundo conjunto de dados de homopolímero (figura 4.3).



**Figura C.3:** Produção adimensionalizada para o primeiro experimento de copolímero com oxigênio (figura 4.5).



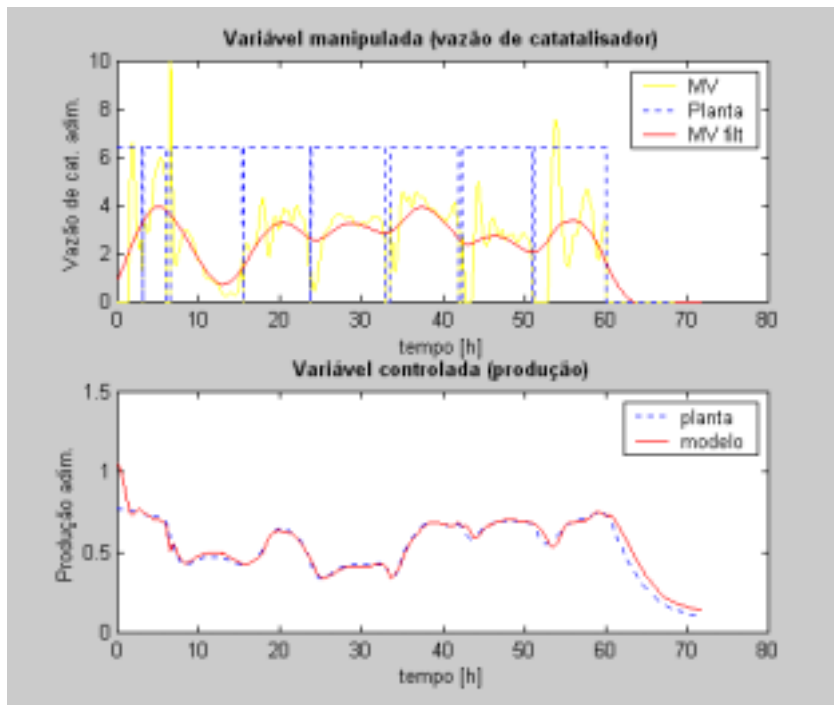


**Figura C.4:** Produção adimensionalizada para o segundo experimento de copolímero com oxigênio (figuras 4.6 e 4.7).

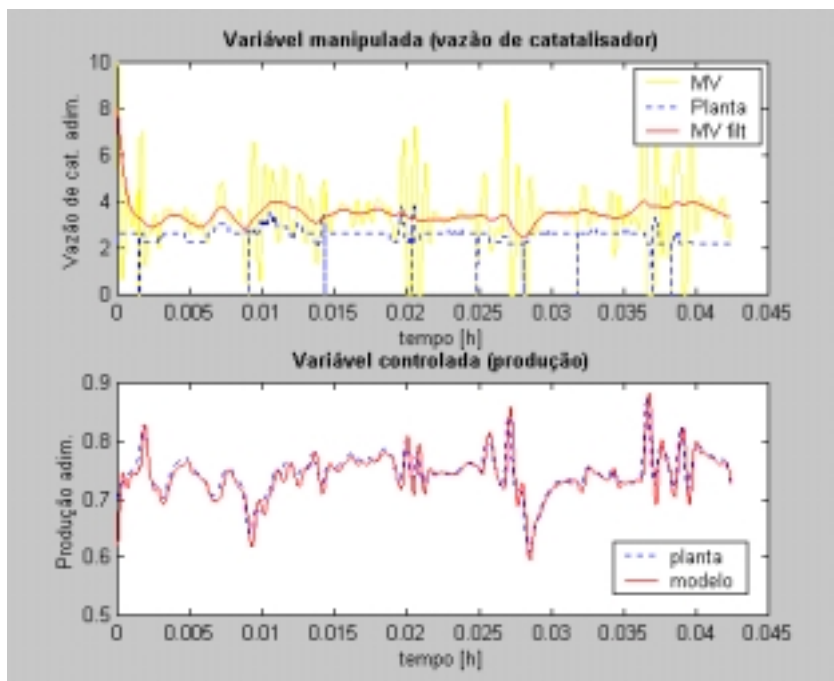
## C.2 Predição da vazão de catalisador

Para os conjuntos de dados mostrados nas figuras C.2, C.3 e C.4, foram realizadas simulações com a malha de controle de produção fechada, ou seja, onde a variável controlada é a produção, o *set point* é a produção real e a variável manipulada é a vazão de catalisador. Os resultados são mostrados nas figuras C.5, C.6 e C.7, nas quais, o gráfico superior apresenta a variável manipulada, seu respectivo valor filtrado e a medição de vazão de catalisador da planta, e o gráfico inferior apresentada a variável controlada e seu *set point*.

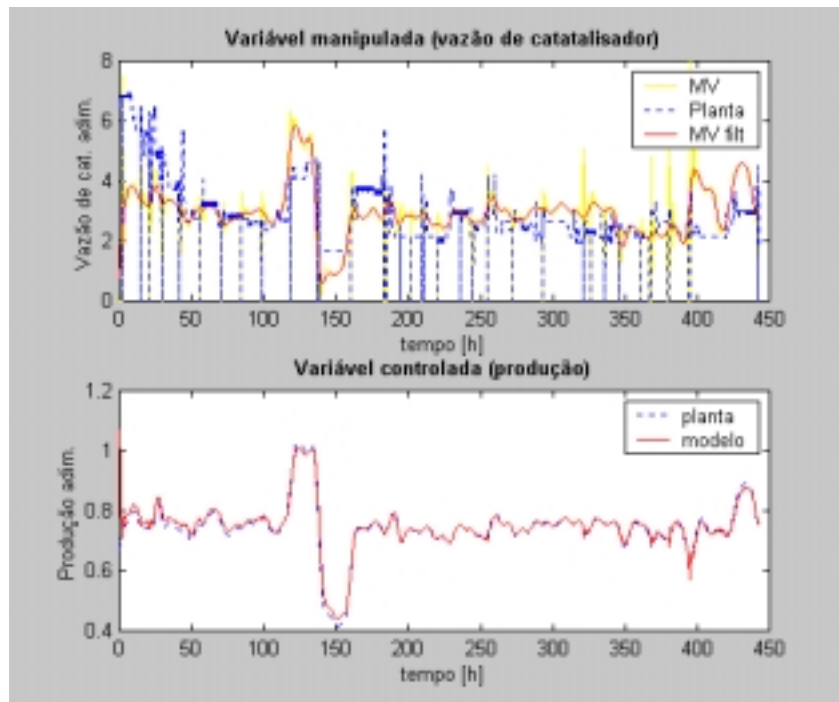
Os parâmetros do controlador da malha de produção foram ajustados de modo a minimizar a diferença entre a produção real e a predita pelo modelo. Junto ao gráfico que apresenta a ação de controle, é mostrada a ação de controle filtrada, que se fosse alimentada como entrada no modelo resultaria numa resposta da produção muito similar a da resposta com a malha fechada. Por esse motivo, a variável filtrada pode ser utilizada na comparação com a vazão medida na planta.



**Figura C.5:** Resultado da simulação do modelo reduzido com controlador de produção, para o segundo conjunto de dados de homopolímero (figura 4.3).



**Figura C.6:** Resultado da simulação do modelo reduzido com controlador de produção, para o primeiro conjunto de dados de copolímero com oxigênio (figura 4.5).



**Figura C.7:** Resultado da simulação do modelo reduzido com controlador de produção, para o segundo conjunto de dados de copolímero com oxigênio (figuras 4.6 e 4.7).

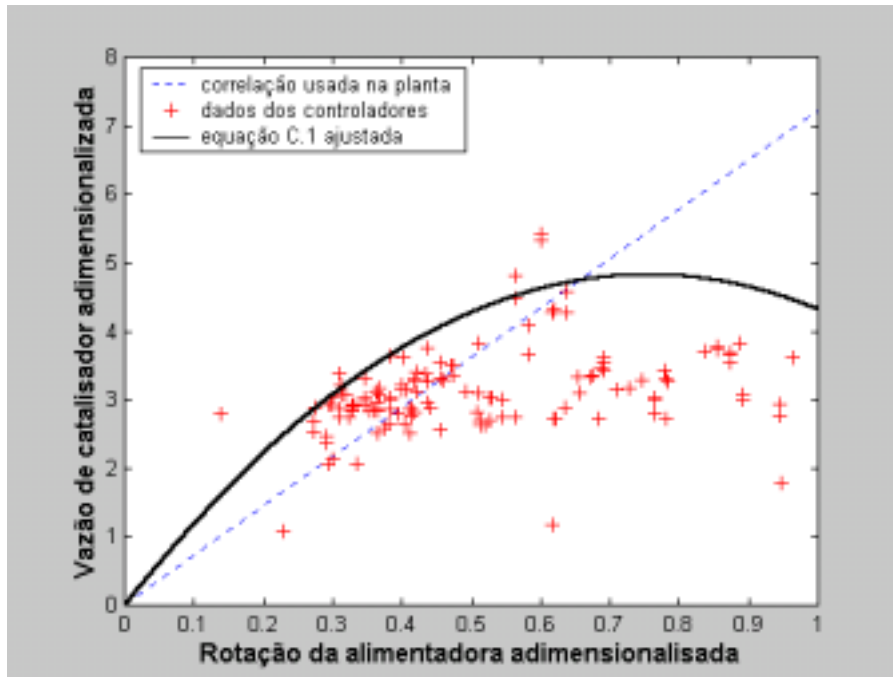
### C.3 Resultado

A partir dos resultados obtidos nas simulações dos conjuntos de dados para copolímero com oxigênio, pode-se correlacionar a velocidade de rotação da alimentadora com a média das vazões filtradas de catalisador requeridas pelo controlador de produção, como pode ser observada na figura C.8. Nessa mesma figura pode ser vista a correlação que é utilizada na planta (linha pontilhada).

A correlação sugerida para ajustar os dados, considera uma perda de eficiência linear com a rotação da alimentadora, tomando como ponto de eficiência unitária, a velocidade de rotação da alimentadora e a vazão de catalisador utilizada no segundo conjunto de dados de homopolímero, o qual foi utilizado para estimar os parâmetros cinéticos. A forma final da correlação é parabólica, como é mostrado na equação adimensionalizada C.1.

$$vazão = (26000 \cdot rotação) \left( \frac{(1 - par)}{0,65} \cdot rotação + par \right) \quad (C.1)$$

onde o primeiro termo se refere a correlação linear usada na planta e o ultimo se refere ao fator de eficiência linear, incorporando o ponto utilizado na estimação de parâmetros de homopolímero. A variável *par* é o parâmetro a ser estimado para obter o melhor ajuste da curva aos dados.



**Figura C.8:** Correlação entre a velocidade de rotação da alimentadora e a vazão de catalisador adimensionalizadas.

Como pode ser visto na figura C.8, o próprio ponto onde a eficiência é considerada como sendo unitária está levemente deslocado em relação aos resultados da malha de controle de produção, assim sendo poderia ser conseguido um melhor ajuste da equação C.1, mas isso levaria a um erro na produção para o conjunto de dados usado na estimação de homopolímero, sugerindo que esse procedimento pode ser iterativo com a estimação de parâmetros.

## Apêndice D

### Notação

Variável	Descrição	Unidade
$[\bar{E}_{b,i}]$	Concentração molar média do componente $E$ do tipo $i$ , na fase bolha, onde $E$ pode ser monômero ( $M$ ), hidrogênio ( $H$ ), nitrogênio ( $N$ ), oxigênio ( $O$ ) ou impurezas ( $X$ ), o índice $i$ se aplica ao monômero.	mol/cm <sup>3</sup>
$[E_{b,i}^h]$	Concentração molar do componente $E$ do tipo $i$ , na saída da fase bolha, onde $E$ pode ser monômero ( $M$ ), hidrogênio ( $H$ ), nitrogênio ( $N$ ), oxigênio ( $O$ ) ou impurezas ( $X$ ), o índice $i$ se aplica ao monômero.	mol/cm <sup>3</sup>
$[E]$	Concentração molar do componente $E$ na fase sólida, onde $E$ pode se referir a alquil-alumínio ( $A$ ), sítio potencial ( $C_p$ ), sítio ativo ( $P_0^k$ ), sítios mortos ( $C_d$ ) ou momentos de ordem zero ( $\mu_{0,i}^k$ e $\lambda_{0,i}^k$ ), um ( $\mu_{\delta_i}^k$ e $\lambda_{\delta_i}^k$ ) ou dois ( $\lambda_2$ ).	mol/m <sup>3</sup>
$[E_{0,i}]$	Concentração molar do componente $E$ do tipo $i$ , na base do reator, onde $E$ pode ser monômero ( $M$ ), hidrogênio ( $H$ ), nitrogênio ( $N$ ), oxigênio ( $O$ ) ou impurezas ( $X$ ), o índice $i$ se aplica ao monômero.	mol/cm <sup>3</sup>
$[E_{b,i}]$	Concentração molar do componente $E$ do tipo $i$ , na fase bolha, onde $E$ pode ser monômero ( $M$ ), hidrogênio ( $H$ ), nitrogênio ( $N$ ), oxigênio ( $O$ ) ou impurezas ( $X$ ), o índice $i$ se aplica ao monômero.	mol/cm <sup>3</sup>
$[E_{d,i}]$	Concentração molar do componente $E$ de tipo $i$ , na seção expandida, onde $E$ pode ser monômero ( $M$ ), hidrogênio ( $H$ ), nitrogênio ( $N$ ), oxigênio ( $O$ ) ou impurezas ( $X$ ), o índice $i$ se aplica ao monômero.	mol/cm <sup>3</sup>
$[E_{g,i}]$	Concentração molar do componente $E$ do tipo $i$ , na fase gás da emulsão, onde $E$ pode ser monômero ( $M$ ), hidrogênio ( $H$ ), nitrogênio ( $N$ ), oxigênio ( $O$ ) ou impurezas ( $X$ ), o índice $i$ se aplica ao monômero.	mol/cm <sup>3</sup>
$[E_{gs,i}]$	Concentração molar do componente $E$ de tipo $i$ , na fase gás adsorvida, onde $E$ pode ser monômero ( $M$ ), hidrogênio ( $H$ ), nitrogênio ( $N$ ), oxigênio ( $O$ ) ou impurezas ( $X$ ), o índice $i$ se aplica ao monômero.	mol/m <sup>3</sup>
$A$	Área do reator na região do leito.	m <sup>2</sup>

$A$	Matriz o espaço de estado.	-
$\alpha_i^k$	Termo que agrupa as taxas de reação de transferência, desativação e transformação de sítios, para cadeias formadas pelo sítio tipo $k$ e terminadas em monômero do tipo $i$ .	$s^{-1}$
$\alpha_E$	Fator de adsorção do componente $E$ .	-
$Ar$	Número de Arquimedes.	-
$B$	Matriz o espaço de estado.	-
$C$	Matriz o espaço de estado.	-
$\chi$	Inchamento do polímero.	-
$C_d$	Número de móis de sítios mortos	mol
$C_D$	Coefficiente de arraste.	-
$C_p$	Número de móis de sítios potenciais.	mol
$c_{pi}$	Calor específico da fase $i$ .	cal/(g.K)
$c_{pr}$	Calor específico do metal.	cal/(g.K)
$c_{Ti}$	Concentração total do gás na fase $i$ , onde $i$ se refere a fases emulsão ( $g$ ), bolha ( $b$ ), seção de expansão ( $d$ ) e gás adsorvida ( $gs$ ), ou base do reator ( $0$ ).	mol/m <sup>3</sup>
$C_x$	Incorporação de comonômero no polímero.	-
$D$	Diâmetro do reator na região do leito.	m
$D$	Matriz o espaço de estado.	-
$D_{\bar{n}}^k$	Número de móis de polímero vivo, com comprimento de cadeia $\bar{n}$ , com sitio ativo do tipo $k$ .	mol
$\bar{\delta}_i$	É um vetor comprimento igual ao número de monômeros utilizados na simulação, composto por zeros, a exceção de $i$ -ésima posição que contém a valor um.	-
$DP_{n_i}^k$	Grau de polimerização médio em número	-
$DP_{w_i}^k$	Grau de polimerização médio em massa.	-
$\delta^*$	Fração de bolhas no leito.	-
$d_b$	Diâmetro efetivo de bolha.	m
$d_{bm}$	Diâmetro máximo de bolha.	m
$d_{bo}$	Diâmetro de bolha acima do distribuidor.	m
$D_g$	Coefficiente de difusão do gás.	m <sup>2</sup> /s
$d_p$	Diâmetro da partícula.	m
$E$	Número de moles do componente $E$ , onde $E$ pode ser qualquer um dos componentes sólidos ou gasosos, podendo aparecer um índice subscrito indicando a fase onde o componente se encontra.	mol
$E_i^j$	Energia de ativação da reação $i$ , no sítio $j$ .	cal/mol
$\varepsilon$	Somatório dos erros quadráticos ponderados.	-
$\varepsilon_{mf}$	Porosidade do leito.	-
$E_{cat}$	Número de moles de sítios por grama de catalisador.	mol/g
$E_{j,i}$	Número de moles do componente $E$ do tipo $i$ , onde $j$ se refere a fases emulsão ( $g$ ), bolha ( $b$ ), seção de expansão ( $d$ ), gás adsorvida ( $gs$ ) e gás total na emulsão ( $e$ ), ou base do reator ( $0$ ).	mol
$F_0$	Vazão molar total na base do reator.	mol/s
$F_{0E}$	Vazão molar do componente $E$ na base do reator.	mol/s
$f_c$	Fator de cristalinidade.	-

$F_{E,f}$	Vazão molar de alimentação do componente $E$ no reator, onde $E$ pode ser qualquer um dos componentes sólidos ou gasosos.	mol/s
$F_i$	Fator de escalonamento dos estados.	variável
$F_{rE}$	Vazão molar do componente $E$ retirada da seção expandida.	mol/s
$g$	Aceleração da gravidade.	m/s <sup>2</sup>
$G_0$	Matriz de sensibilidade estacionária das entradas para as saídas.	-
$H$	Altura do leito.	m
$H_{bc}$	Coefficiente de transferência de calor entre a bolha e a nuvem.	W/(m <sup>2</sup> .K)
$H_{be}$	Coefficiente de transferência de calor entre as fases bolha e emulsão.	W/(m <sup>2</sup> .K)
$H_{ce}$	Coefficiente de transferência de calor entre a nuvem e a emulsão.	W/(m <sup>2</sup> .K)
$\nu_{\bar{f}}^k$	Número de moles do momento de ordem $\bar{f}$ do polímero morto, produzido pelo sítio $k$ .	mol
$I_i$	Ação integral do controlador $i$ .	variável
$k_i^j$	Velocidade da reação $i$ , no sítio tipo $j$ .	s <sup>-1</sup> , cm <sup>3</sup> /(mol.s)
$K_i^j$	Constante pré-exponencial da reação $i$ , no sítio $j$ .	s <sup>-1</sup> , cm <sup>3</sup> /(mol.s)
$K_{bc}$	Coefficiente de transferência de massa entre a bolha e a nuvem.	s <sup>-1</sup>
$K_{be}$	Coefficiente de transferência de massa entre as fases bolha e emulsão.	s <sup>-1</sup>
$K_{ce}$	Coefficiente de transferência de massa entre a nuvem e a emulsão.	s <sup>-1</sup>
$K_g$	Condutividade térmica do gás.	W/(m <sup>2</sup> .K)
$K_{pi}$	Ganho do controlador $i$ .	variável
$\lambda_{\bar{f}}^k$	Número de moles do momento de ordem $\bar{f}$ do polímero <i>bulk</i> , produzido pelo sítio $k$ .	mol
$LB_i$	Limite inferior do escalonamento dos estados.	variável
$m$	Massa total no reator.	g
$\mu_{\bar{f},i}^k$	Número de moles do momento de ordem $\bar{f}$ do polímero vivo, produzido pelo sítio $k$ e terminado em monômero do tipo $i$ .	mol
$\bar{M}_i$	Massa molecular média do componente ou fase $i$ .	g/mol
$\bar{M}_n^k$	Massa molecular média numeral do polímero produzido no sítio $k$ .	g/mol
$\bar{M}_w^k$	Massa molecular média em massa do polímero produzido no sítio $k$ .	g/mol
$\bar{M}_n$	Massa molecular média numeral do polímero.	g/mol
$\bar{M}_w$	Massa molecular média em massa do polímero.	g/mol
$\mu$	Viscosidade do gás.	g/(m.s)
$m_i$	Massa da fase $i$ , onde $i$ se refere a fases emulsão ( $g$ ), bolha ( $b$ ), seção de expansão ( $d$ ), sólida ( $s$ ) e gás adsorvida ( $gs$ ).	g
$MI$	Índice de fluidez do polímero.	g/(10 min)
$m_r$	Massa de metal do reator na zona de reação.	g
$\bar{n}$	Vetor composto pelo número de unidades repetitivas de cada tipo de monômero incorporada ao polímero em questão	-
$N_0$	Matriz de sensibilidade estacionária dos entradas para os parâmetros cinéticos.	-
$nm$	Número de monômeros usados na simulação.	-
$ns$	Número de sítios usados na simulação.	-
$O_i^j$	Ordem de reação, onde o índice $i$ representa a reação e $j$ o tipo de sítio.	-

$P$	Pressão no reator	bar
$P_o^k$	Número de móis de sítios ativos do tipo $k$ .	mol
$P_{\bar{n},i}^k$	Número de móis de polímero vivo, com comprimento de cadeia $\bar{n}$ , com sitio ativo do tipo $k$ e terminada no monômero $i$	mol
$P_0$	Pressão na base do reator.	bar
$PD$	Polidispersão.	-
$PD^k$	Polidispersão por sítio.	-
$Q_r$	Vazão volumétrica retirada pelo reciclo da seção expandida.	cm <sup>3</sup> /s
$R$	Constante universal dos gases ideais.	cal/(mol.K)
$R_i^j$	Taxa de reação, onde o índice $i$ representa a reação e componentes envolvidos e $j$ o tipo de sítio e polímero.	mol/s
$\rho_i$	Massa específica da fase $i$ , onde $i$ se refere as fases emulsão ( $g$ ), bolha ( $b$ ), seção de expansão ( $d$ ), sólida ( $s$ ) e gás adsorvida ( $gs$ ), ou base do reator ( $0$ ).	g/m <sup>3</sup>
$\rho_{i,j}$	Elemento da matriz de correlação.	-
$Re_{mf}$	Reynolds na condições de mínima fluidização.	-
$Re_p$	Reynolds da partícula.	-
$\sigma_{i,j}^2$	Elemento da matriz de covariância.	-
$T$	Temperatura do leito.	K
$\bar{T}_b$	Temperatura média da fase bolha.	K
$T_b^h$	Temperatura do gás nas saída da fase bolha.	K
$T_0$	Temperatura do reciclo de gás.	K
$T_b$	Temperatura da fase bolha.	K
$U_0$	Velocidade do gás na base do leito.	m/s
$U_b$	Velocidade de subida das bolhas através do leito.	m/s
$UB_i$	Limite superior do escalonamento dos estados.	variável
$U_e$	Velocidade do gás na emulsão.	m/s
$U_{mf}$	Velocidade do gás nas condições de mínima de fluidização.	m/s
$U_r$	Razão entre a velocidade do gás na base do leito e a de mínima de fluidização.	-
$U_T$	Velocidade terminal da partícula.	m/s
$V$	Volume do reator.	m <sup>3</sup>
$V_\alpha$	Matriz de covariância.	-
$V_i$	Volume da fase $i$ , onde $i$ se refere a fases emulsão ( $g$ ), bolha ( $b$ ), seção de expansão ( $d$ ), sólida ( $s$ ) e gás adsorvida ( $gs$ ).	m <sup>3</sup>
$W_0$	Matriz de sensibilidade estacionária dos parâmetros para as saídas.	-
$W_{cat}$	Vazão mássica de catalisador alimentada no reator.	g/s
$W_f$	Vazão mássica de sólidos entrando no reator.	g/s
$W_{fi}$	Vazão mássica de alimentação do componente $i$ .	g/s
$W_r$	Vazão mássica retirada para o reciclo no topo do reator.	g/s
$W_{r0}$	Vazão mássica do reciclo na base do reator.	g/s
$w_{r0E}$	Fração mássica do componente $E$ na base do reator.	-
$w_{rE}$	Fração mássica do componente $E$ na seção expandida.	-
$W_{rE}$	Vazão mássica do componente $E$ retirada da seção expandida.	g/s
$W_t$	Fração mássica de metal no catalisador.	-
$x_{0E}$	Fração molar do componente $E$ na base do reator.	-



---

$x_{dE}$	Fração molar do componente $E$ na seção expandida.	-
$x_i$	Estado não escalonado.	variável
$x_{ie}$	Estado escalonado.	-
$z$	Altura dentro do leito.	cm

---

