



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

**MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE REATORES INDUSTRIAIS
EM FASE LÍQUIDA DO TIPO *LOOP*
PARA POLIMERIZAÇÃO DE PROPILENO**

AUTORA: Eneida Aparecida de Lucca
ORIENTADOR: Prof. Dr. Rubens Maciel Filho
CO-ORIENTADORES: Prof. Dr. José Carlos Costa da Silva Pinto
Prof. Dr. Priamo Albuquerque Melo Junior

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

**Campinas - São Paulo
Novembro de 2007**

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

L963m Lucca, Eneida Aparecida de
Modelagem e simulação de reatores industriais em fase
líquida do tipo *Loop* para polimerização de propileno /
Eneida Aparecida de Lucca.--Campinas, SP: [s.n.], 2007.

Orientadores: Rubens Maciel Filho, José Carlos Costa da
Silva Pinto, Priamo Albuquerque Melo Junior
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Reatores químicos. 2. Polipropileno. 3. Simulação
(Computadores). 4. Polimerização. I. Maciel Filho,
Rubens. II. Pinto, José Carlos Costa da Silva. III. Melo
Junior, Priamo Albuquerque. IV. Universidade Estadual de
Campinas. Faculdade de Engenharia Química. V. Título.

Título em Inglês: Modeling and simulation of liquid phase propylene
polymerization in industrial loop reactors

Palavras-chave em Inglês: Tubular loop reactor, Polypropylene, Melt flow
index, Xylene solubles, reactor train

Área de concentração: Engenharia de Processos

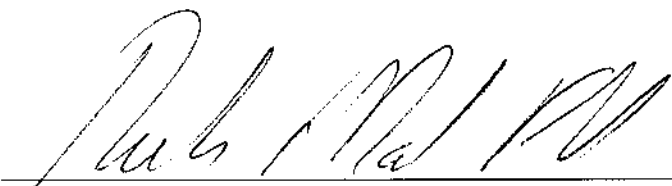
Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora: Liliane Maria Ferrareso Lona, Reinaldo Giudici

Data da defesa: 13/11/2007

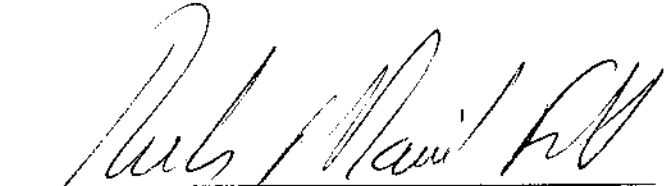
Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

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

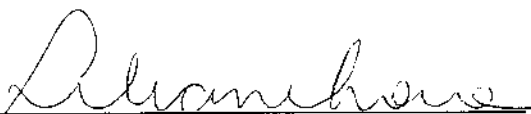


Prof. Dr. Rubens Maciel Filho (Orientador)

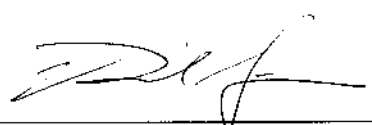
Dissertação de Mestrado defendida por Eneida Aparecida de Lucca e aprovada em 13 de novembro de 2007 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



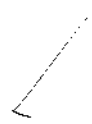
Prof. Dr. Rubens Maciel Filho (Orientador)



Profa Dra. Liliane Maria Ferrareso Lona (Titular)



Prof Dr. Reinaldo Giudici (Titular)



Agradecimentos

A Deus, que não me deixou desistir e está sempre guiando meus passos.

Aos meus pais, Virgília e Onivaldo, que sempre me incentivaram a continuar os estudos. Estejam certos que esse foi mais um passo, mas não o último.

Ao Edy, pela paciência constante e por ter entendido que muitas vezes não pude vê-lo justamente por ter que me dedicar à dissertação.

Ao Professor Rubens Maciel, pela atenção e estímulo durante esses anos.

Aos Professores José Carlos Pinto (Zé) e Príamo Melo: sem vocês, esse trabalho jamais teria saído. Agradeço pelas vezes em que estive na COPPE, pela atenção, pelos conselhos e pela excelente co-orientação.

Ao Roland e ao Laerte, eternos amigos da Suzano Petroquímica, incentivadores constantes desse trabalho. Nem sei como agradecê-los!

À amiga Sarita, pela ajuda “remota” quando eu ainda estava em São Paulo e pela amizade, presente até hoje.

“Mas os olhos são cegos. É preciso ver com o coração...”
(Antoine de Saint-Exupéry, O pequeno Príncipe)

Resumo

Reatores tubulares do tipo *loop* são amplamente empregados nas indústrias de poliolefinas. No caso da produção de polipropileno, compõem a tecnologia *Spheripol*. São constituídos de duas seções tubulares interconectadas por um ponto de alimentação e por uma bomba, que promove a recirculação da massa reacional. O simulador dinâmico desenvolvido nesse trabalho é capaz de estimar valores de diversas variáveis chave no monitoramento do processo; dentre elas, o XS e o MFI. As validações feitas mostraram que o simulador é capaz de representar de forma acurada os dados experimentais disponíveis em uma planta real de polimerização, inclusive para “N” reatores em série.

Palavras-chave:

Reator tubular tipo *loop*; polipropileno; índice de fluidez; solúveis em xileno; trem de reação.

Abstract

Tubular loop reactors are widely used in the polyolefins industries. In the particular case of polypropylene production, loop reactors are part of the *Spheripol* technology. Loop reactors are composed of two tubular reactors that are connected by a feed point and a pump that is responsible for promoting recirculation of the reaction mass. The dynamic simulator developed here is able to estimate values of several important variables used to monitor the industrial process, like the XS and the MFI. The model was validated with actual industrial data obtained for different reactor configurations, including “N” reactors in series.

Keywords

Tubular loop reactor; polypropylene; melt flow index; xylene solubles; reactor train.

Sumário

Agradecimentos	vii
Resumo	xi
Abstract.....	xiii
Sumário.....	xv
LISTA DE FIGURAS	xvii
LISTA DE TABELAS	xix
NOTAÇÃO.....	xxi
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO DA LITERATURA	3
2.1 Introdução	3
2.2 Demanda Global	3
2.2.1 Polipropileno Convencional.....	3
2.2.2 Polipropileno – Metalloceno	3
2.3 Sistema Catalítico	4
2.3.1 Gerações dos catalisadores:	5
2.3.1.1 Catalisadores de Primeira Geração.....	5
2.3.1.2 Catalisadores de Segunda Geração.....	6
2.3.1.3 Catalisadores de Terceira Geração	7
2.3.1.4 Catalisadores de Quarta Geração	8
2.3.1.5 Catalisadores de Quinta Geração	8
2.3.1.6 Catalisadores de Sexta Geração – Metallocenos	8
2.3.2 Componentes do Sistema Catalítico.....	10
2.4 Reação de polimerização para obtenção de polipropileno.....	13
2.5 Processos de obtenção de polipropileno	16
2.5.1 Processos de polimerização em fase gás.....	18
2.5.1.1 Targor (NOVOLEN)	18
2.5.1.2 Union Carbide (UNIPOL)	20
2.5.2 Processos de Polimerização em Lama (<i>Slurry</i>).....	23
2.5.2.1 SLURRY (HERCULES).....	23
2.5.3 Processos de polimerização em solução	24
2.5.3.1 EASTMAN.....	24
2.5.4 Processos de Polimerização em Massa (<i>Bulk</i>)	26
2.5.4.1 Montell (SPHERIPOL)	26
2.6 Reatores <i>loop</i> do processo SPHERIPOL	32
2.6.1 Controles regulatórios do reator <i>loop</i>	33
2.6.2 Múltiplos Reatores de <i>Loop</i>	38
3. CINÉTICA DE REAÇÃO & MODELAGEM MATEMÁTICA DO REATOR.....	39
3.1 Equações Cinéticas	39
3.2 Modelagem Matemática do Loop	48
3.2.1 Introdução	48
3.2.2 Modelo de dispersão axial.....	48
3.2.3 Modelagem do reator <i>Loop</i>	50
3.2.3.1 Balanços de massa e energia	51
3.2.3.2 Condições de contorno e iniciais:.....	52

3.2.4 Adimensionamento das Variáveis do Modelo Matemático	53
3.2.5 Razão de Reciclo.....	55
3.3. RESOLUÇÃO DO MODELO MATEMÁTICO	58
3.3.1 Método de aproximações quadráticas em elementos finitos aplicado ao problema transiente de sistemas com dispersão axial e reciclo.....	58
4. SIMULAÇÃO DO REATOR DE LOOP.....	69
4.1 Teste de convergência.....	69
4.2 Resultados das simulações.....	73
4.2.1 Validação com dados reais.....	73
4.2.2 Inclusão de um terceiro reator.....	77
4.2.3 Comportamento durante transições.....	82
4.2.4 Múltiplos reatores com entrada complementar	83
5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES	95
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	97

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Conversão entre as possíveis formas cristalinas do $TiCl_3$.(Moore, 1996)	6
Figura 2.2 – Etapas no processo de produção de polipropileno para cada geração de catalisadores.....	9
Figura 2.3 – Estrutura Molecular do Ftalato.	12
Figura 2.4 – Estrutura Molecular do Diéter.....	12
Figura 2.5 – Estrutura Molecular do Donor C (cicloexil-metil-dimetoxi silano).....	13
Figura 2.6 – Estrutura Molecular do Donor D (Di-Ciclopentil-Dimetoxi Silano).	13
Figura 2.7 – Polímero Isotático (Mano,1999).	14
Figura 2.8 – Polímero Sindiotático (Mano, 1999).....	14
Figura 2.9 – Polímero Atático (Mano, 1989).	14
Figura 2.10 – Processos produtivos: porcentagem de mercado (Chem Systems, 2000).	17
Figura 2.11 – Fluxograma do Processo NOVOLEN (Chem Systems, 2000).	20
Figura 2.12 – Fluxograma do Processo UNIPOL (Chem Systems, 2000).	22
Figura 2.13 – Fluxograma do Processo em Lama (Moore, 1996).	24
Figura 2.14 – Fluxograma do Processo EASTMAN (Moore, 1996).	25
Figura 2.15 – Etapa de Reação do Processo SPHERIPOL: reatores <i>loop</i> (Chem Systems, 2000).....	29
Figura 2.16 – Etapa de recuperação do propeno (Chem Systems, 2000).	30
Figura 2.17 – Transporte Pneumático e Extrusão (Chem Systems, 2000).	31
Figura 2.18 – Reator tubular tipo <i>loop</i> (Zacca, 1993)	32
Figura 2.19 – Principais mecanismos de controle do reator <i>loop</i>	34
 Figura 3.1 - Espalhamento do traçador, de acordo com o modelo de dispersão (Levenspiel, 1999).	49
Figura 3.2 - Esquema do reator <i>loop</i>	50
Figura 3.3 – Representação do elemento i.....	59
Figura 3.4 – Representação do elemento i.....	59
 Figura 4.1 - Resultados de simulações para conversão do propileno com $N=2...7$	71
Figura 4.2 - Resultados de simulações para concentração de Hidrogênio com $N=2...7$	71
Figura 4.3 - Validação do MFI em estado estacionário.....	72
Figura 4.4 – Dinâmica Medida e Simulada para produção de grades de baixo MFI.	74
Figura 4.5 – Dinâmica Medida e Simulada para produção de grades de MFI médio.	74
Figura 4.6 – Dinâmica Medida e Simulada para produção de grades de MFI alto.	75
Figura 4.7 – Dinâmica Medida e Simulada para XS perfis durante a produção de grades com baixo MFI.	76
Figura 4.8 –Validação dos dados para a produção de polipropileno. Dados obtidos no caso de MFI baixo.....	77
Figura 4.9 – Perfis de dinâmica para a conversão de monômero.	78
Figura 4.10 –Perfis de dinâmica para o doador de elétrons.	79
Figura 4.11 –Perfis de dinâmica para o índice de polidispersão (M_w/M_n).	79
Figura 4.12 - Perfis de dinâmica para MFI ao longo do trem de reação durante transição de grades a taxas constantes de hidrogênio.	80
Figura 4.13 - Perfis de dinâmica para concentrações de hidrogênio ao longo do trem de reação durante transição de grades a taxas constantes de hidrogênio.....	81

Figura 4.14 - Perfis de dinâmica para produção de polímero ao longo do trem de reação durante transição de grades a taxas constantes de hidrogênio.	81
Figura 4.15 – Simulação da transição de grades.	83
Figura 4.16 - (A e B) – Tempos de transição ((A) = ~ 9 horas; (B)= ~12 horas)	83
Figura 4.17 - Esquema de “N” reatores tipo <i>loop</i> em série.	84
Figura 4.18 – Esquema de “N” reatores de <i>loop</i> , com <i>baby loop</i>	84
Figura 4.19 – Conversão de monômero após inclusão do <i>baby loop</i>	86
Figura 4.20 – Concentração de Hidrogênio após inclusão do <i>baby loop</i>	87
Figura 4.21 – Produção de Polímero após inclusão do <i>baby loop</i>	87
Figura 4.22 – Variação do MFI após inclusão do <i>baby loop</i>	88
Figura 4.23 – <i>Donor</i> após inclusão do <i>baby loop</i>	89
Figura 4.24 – Variação de conversão para diferentes razões de reciclo.	90
Figura 4.25 – Variação da produção de polímero para diferentes razões de reciclo.	90
Figura 4.26 – Variação do MFI para diferentes razões de reciclo.	91
Figura 4.27 – Variação da Razão Mw/Mn para diferentes razões de reciclo.	91
Figura 4.28 – Variação da conversão com o ponto de saída.	93
Figura 4.29 – Variação da produção de polímero em função do ponto de saída.	93
Figura 4.30 – Variação do MFI em função do ponto de saída.	94
Figura 4.31 – Variação da razão Mw/Mn em função do ponto de saída.	94

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Demanda Global de PP – Uso Final (em ton métrica)(Chem Systems, 2000).	4
Tabela 2.2 – Comparação entre as diferentes gerações de catalisadores (Moore, 1996).	9
Tabela 2.3 – Cadeias Macromoleculares em Homopolímeros e Copolímeros.	15
Tabela 2.4 – Propriedades Típicas de Polipropilenos Comerciais.	16
Tabela 2.5 – Processos de Obtenção de PP.	16
 Tabela 3.1 – Mecanismo de polimerização.	 41
 Tabela 4.1 - Parâmetros utilizados na simulação.	 70
Tabela 4.2 - Evolução do resultado de conversão de propileno para N=2...7.	71
Tabela 4.3 - Evolução do resultado de conversão de propileno para N=2...7.	72

NOTAÇÃO

A_c	co-catalisador
A	área da seção transversal do reator - cm^2
AIC	analisador (cromatógrafo): Indicação e Controle
A.R	água de resfriamento da camisa do reator
$B(z, t)$	aumento adimensional adiabático de temperatura
BOPP	polipropileno bi-orientado
C_j^i	concentração da espécie j na seção tubular i , $i=1,2$ - gmol/cm^3
Cat	número de espécies com atividade catalítica ativa
C_{Mf}	concentração de monômero na corrente de alimentação do reator
C_p	capacidade calorífica da mistura - cal/g/K
D	coeficiente de dispersão - m^2/s
Da^i	número de Damköhler na seção i , $i=1,2$
Dt	coeficiente de dispersão térmica global - cm^2/s
Dm	coeficiente de dispersão mássica global - cm^2/s
D,L,R,S	quiralidade do carbono
DEAC	cloreto de dietil-alumínio
DIC	indicação e controle de densidade
FIC	indicação e controle de vazão
H	hidrogênio
i	índice da seção tubular
k_A	constante cinética da reação para a etapa de ativação do sítio
k_D	constante cinética da reação para a etapa de desativação do sítio
k_{D0}	constante cinética da reação para a etapa de desativação do sítio
k_{P0}	constante cinética da reação para a etapa de iniciação da cadeia
k_P	constante cinética da reação para a etapa de propagação de cadeia
k_{TH}	constante cinética da reação para a etapa de transferência de cadeia
k_{TM}	constante cinética da reação para a etapa de transferência de cadeia
k_{TE}	constante cinética da reação para a etapa de transferência de cadeia
L	comprimento de cada seção tubular - cm
M	monômero

MAO	metil-aluminoxano
MFI	índice de fluidez - g/10 min
N	número de elementos finitos por seção tubular
NR	número de loops em série
p	parâmetro da resolução numérica
P_0	sítio ativo livre
P_1	sítio ativo de ocupação 1
P_i	cadeia polimérica viva de tamanho i
P_{i+1}	comprimento da cadeia P_i aumentado em uma unidade
PE	polietileno
Pe_m^i	número de Peclet de massa na seção tubular i, i=1,2
Pe_t^i	número de Peclet térmico na seção i, i=1,2
PIC	indicação e controle de pressão
PP	polipropileno
q	parâmetro da resolução numérica
Q_i	polímero morto
Q_F	vazão volumétrica de alimentação - cm ³ /s
Q^1	vazão volumétrica de seção tubular 1 - cm ³ /s
Q^2	vazão volumétrica de seção tubular 2 - cm ³ /s
r	parâmetro da resolução numérica
R_j	taxa de reação da espécie j - cm ³ /gmol/s
R_j^i	taxa de reação da espécie j na seção tubular i, i=1,2 - cm ³ /gmol/s
Rec	razão de reciclo
S_p	sítio potencial do catalisador
t	tempo adimensional
t'	tempo - s
T	temperatura – K
T_c	temperatura da camisa de resfriamento - K
T^1	temperatura da seção tubular 1 - K
T^2	temperatura da seção tubular 2 - K
TEA	trietilalumínio
T_F	temperatura de alimentação - K

T_g	temperatura de transição vítrea - °C
TIC	indicação e controle de temperatura
T_m	temperatura de fusão cristalina - °C
Utubos	coeficiente de troca térmica nos tubos - cal/cm ² /s/K
v	velocidade de escoamento
v_z^i	velocidade de escoamento na direção longitudinal z na seção tubular i, cm/s
XS	solúveis em xileno - %
y_j^i	concentração adimensional da espécie j na seção tubular i, i=1,2
z	variável espacial adimensional na direção longitudinal do reator
z'	variável espacial na direção longitudinal do reator - cm
Z-N	catalisadores tipo Ziegler-Natta

Caracteres Gregos

$(\alpha, \beta, \gamma, \delta)$	TiCl ₃ estruturas cristalinas
$\alpha 1, \alpha 2$	simplificações de parâmetro para a equação Cat
ΔH	entalpia da reação - cal/gmol
$\gamma_i, \beta_i, \delta_i$	parâmetros da resolução numérica
$\beta^i(z, t)$	coeficiente de troca térmica adimensional na seção i,
λ_k	momento de ordem k para o polímero vivo
λ_0	momento de ordem 0 para o polímero vivo
λ_1	momento de ordem 1 para o polímero vivo
λ_2	momento de ordem 2 para o polímero vivo
λ^i	variável espacial adimensional
μ_k	momento de ordem k para o polímero morto
μ_0	momento de ordem 0 para o polímero morto
μ_1	momento de ordem 1 para o polímero morto
μ_2	momento de ordem 2 para o polímero morto
ρ	massa específica da mistura g/cm ³
$\mathfrak{R}_j^i(z, t)$	taxa de reação adimensional para o componente j na seção i, i=1,2

ξ posição no elemento finito

θ^i temperatura adimensional na seção tubular i, i=1,2

θ_c temperatura adimensional

α_{Rec} razão entre vazões volumétricas

1. INTRODUÇÃO

Reatores de polimerização em fase líquida tipo *loop* são amplamente utilizados nas indústrias de poliolefinas por possuírem alta capacidade de promover mistura eficiente dos reagentes. Além disso, em função das altas razões de reciclo, permitem que existam altas taxas de transferência de calor com o fluido de resfriamento circulante pela camisa. Os primeiros modelos matemáticos desenvolvidos para a polimerização de polipropileno em reatores tipo *loop* surgiram na década de 70 (Uvarov, 1974 e Lepski, 1977). Foram usados reatores de mistura contínua para descrever os padrões de mistura nesses sistemas. Essa aproximação foi utilizada mais tarde também por Ferrero e Chioveta (1990). Zacca e Ray (1993) foram os primeiros a propor um modelo dinâmico distribuído para descrever a polimerização do propileno neste processo, mas não foi feita validação com dados industriais. Recentemente, Reginato, *et al.* (2003) usaram um modelo não ideal de um CSTR (*Continuous Stirred Tank Reactor*) para descrever esse processo e comparar os resultados de simulação com dados de planta. Taxas de produção, densidade da lama e índices de fluidez foram utilizados para validar o modelo desenvolvido.

Esta breve descrição mostra que a validação de um modelo distribuído para a produção de polipropileno em reatores industriais tipo *loop* ainda precisa ser demonstrada. Um modelo distribuído pode permitir uma análise completa do comportamento do processo, uma vez que leva em conta a natureza distribuída do sistema, a possibilidade de se usar diferentes níveis de mistura para descrever o padrão de homogeneidade no reator e a possibilidade de incorporar sedimentações peculiares e aspectos de transferência de massa e energia na formulação do modelo (Zacca *et al.*, 1993)

Este trabalho apresenta um modelo matemático dinâmico distribuído para a polimerização do propileno em reatores tubulares tipo *loop*. O objetivo do modelo é descrever as principais variáveis relacionadas ao controle de qualidade do processo de polimerização industrial, tais como índice de fluidez (MFI-*Melt Flow Index*) e a quantidade de solúveis extraíveis em xileno (XS-*Xylene Solubles*) na resina polimérica final. Hidrogênio é utilizado para controlar as massas molares médias (e, conseqüentemente, o MFI) do polímero. A implementação do modelo permite a simulação de um trem de reatores de *loop* com múltiplas entradas. Um modelo distribuído pode ser adequadamente

utilizado para descrever transições de *grades* durante operações industriais dos reatores de *loop*. Mostra-se que dados de MFI e de XS podem ser corretamente simulados com o modelo aqui desenvolvido. Portanto, o modelo pode ser utilizado para interpretação de dados operacionais reais de processo e também para o desenvolvimento de estratégias ótimas de operação.

O **Capítulo 2** desta dissertação traz uma ampla revisão da literatura, incluindo aspectos de mercado, tipos de processo para obtenção de polipropileno, características do reator *loop*, etc. O **Capítulo 3** mostra aspectos relacionados ao modelo e à resolução numérica. O **Capítulo 4** descreve os resultados das simulações, geradas pelas mais diversas combinações de fatores. Para finalizar, o **Capítulo 5**, apresenta conclusões e sugestões para continuidade desse trabalho.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Introdução

Movendo-se para o novo milênio, a indústria de polipropileno (PP) encontra-se diante de novos desafios (Chem Systems, 2000). Com o passar dos anos, os negócios tendem a ser mais competitivos, enquanto o lucro continua a ser afetado por condições globais de mercado. Por isso, é preciso produzir mais a custos sempre mais baixos.

Materiais clássicos vêm sendo constantemente substituídos por PP, em função das características inerentes a este material – ampliando as áreas de aplicação - e também em função dos baixos custos relativos de produção. Para suprir a demanda, os produtores têm constantemente aprimorado as tecnologias de processo e de catalisadores, a fim de manter o custo competitivo. Ao mesmo tempo, nota-se uma crescente expansão de performance (leque de propriedades úteis) do produto.

2.2 Demanda Global

2.2.1 Polipropileno Convencional

A Ásia é a região que apresenta o crescimento mais acelerado do mercado de PP. A demanda por PP é grande, principalmente em aplicações duráveis e semi-duráveis, como automóveis, tapetes, móveis e eletrodomésticos.

A **Tabela 2.1** traz alguns números sobre a demanda global de PP, discriminada pelo uso final do PP, no ano de 2003. A **Tabela 2.1** apresenta também uma projeção para 2010. Estima-se um crescimento anual de cerca de 6% para esse mercado.

2.2.2 Polipropileno – Metaloceno

Metalocenos são catalisadores organometálicos a base de zircônio (e outros metais de transição) que apresentam alta atividade para a polimerização de olefinas. Embora a descoberta dos catalisadores metallocenos tenha sido recebida com grande entusiasmo, o seu desenvolvimento caminha a passos lentos. Alianças globais e a comercialização de *grades* específicos provavelmente promoverão o crescimento do setor, embora o desenvolvimento atual do PP metalocênico esteja muito atrás do de PE (polietileno). A demanda por metallocenos deverá ser maior em países mais desenvolvidos, cujos mercados são mais diversificados.

Tabela 2.1 – Demanda Global de PP – Uso Final (em ton métrica)
(Chem Systems, 2000)

Aplicação	2003	2010	Crescimento % (2003-2010)
Filme	5.985	9.204	6,4
Fibra	11.738	17.493	5,9
Moldagem-Sopro	604	840	4,8
Moldagem-Injeção	14.124	20.250	5,3
Extrusão (revestimento)	4	6	4,1
Extrusão (outras)	2.581	3.698	5,3
Todas as outras	1.004	1.474	5,6
Total	36.042	52.966	5,7
Metalocenos	659	2.491	20,9

2.3 Sistema Catalítico

A grande maioria dos processos de obtenção de polipropileno faz uso dos catalisadores Ziegler-Natta. Este tipo de catalisador pode ser definido como um composto de metal de transição capaz de inserir continuamente unidades monoméricas – propileno – em uma cadeia polimérica – polipropileno (Moore, 1996).

Geralmente, mas não obrigatoriamente, o catalisador é formado por dois componentes: um sal de metal de transição (geralmente um haleto) e um composto organometálico (cocatalisador, geralmente um alquil-alumínio), que é o ativador dos sítios.

Em 1953, Karl-Ziegler foi o primeiro a produzir polietileno utilizando uma mistura de $\text{TiCl}_4/\text{AlR}_3$. Em 1954, Giulio Natta obteve polipropileno utilizando o mesmo sistema catalítico. O polipropileno obtido por Natta possuía baixa isotaticidade¹ (entre 30 e 40%). Em experimentos posteriores, TiCl_4 solúvel foi substituído por TiCl_3 cristalino, obtendo-se, assim, polipropileno com isotaticidade entre 80 e 90%, com propriedades mecânicas muito mais adequadas. A partir daí, o polipropileno isotático tornou-se um dos mais importantes materiais plásticos produzidos no mundo. Com o passar dos anos, busca-se cada vez mais desenvolver catalisadores com maior eficiência, tanto em termos de rendimento quanto em termos de isotaticidade.

Os catalisadores empregados na produção de polipropileno são usualmente divididos em gerações. Cada uma delas representa um avanço e está intrinsecamente ligada à evolução dos processos produtivos.

2.3.1 Gerações dos catalisadores:

2.3.1.1 Catalisadores de Primeira Geração

Também são conhecidos como catalisadores convencionais. Foram os primeiros catalisadores utilizados na polimerização estereoespecífica de olefinas. Desenvolvidos por K. Ziegler e G. Natta (1955), consistem basicamente de tricloreto de titânio sólido (TiCl_3) cocristalizado com um haleto de alumínio (AlCl_3), como resultado da redução do TiCl_4 com um composto organo-alumínio (cloreto de dietil-alumínio (DEAC)- AlCl_2Et_2 , ou cloreto de trietil-alumínio (TEA)- AlClEt_3).

O TiCl_3 apresenta quatro tipos diferentes de estruturas cristalinas: α (hexagonal), β (linear), γ (cúbica) e δ (intermediária entre hexagonal e cúbica). Conforme descrito por Zacca (1991), as formas γ e δ são especialmente ativas na polimerização estereoespecífica de olefinas. A conversão entre as formas cristalinas do TiCl_3 é feita através de tratamento térmico e moagem, conforme mostrado na **Figura 2.1**.

¹ Define-se como teor de isotaticidade a fração de díades isotáticas de cadeia polimérica. Diz-se que uma díade é isotática quando os ramos metila estão dispersos na forma cis (do mesmo lado da cadeia).

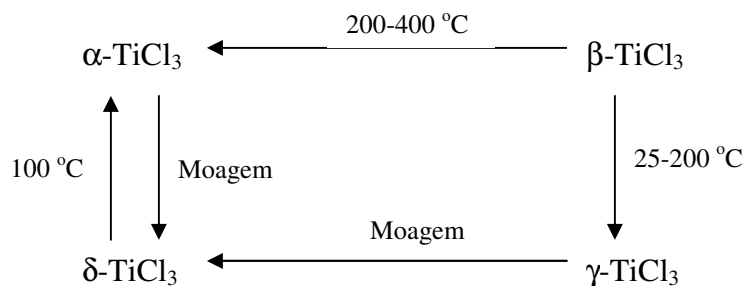


Figura 2.1 - Conversão entre as possíveis formas cristalinas do TiCl_3 .(Moore, 1996)

Os cocatalisadores de primeira geração possuem baixas atividade catalítica (0,8-1,2 kgPP/g catalisador) e isotaticidade (em torno de 90%). Estes fatos são importantes para compreensão do processo de polimerização. Em função da baixa atividade, o catalisador deve ser removido do polímero no fim do processo, para evitar corrosão dos equipamentos que transformarão o polímero em bens de consumo e para eliminar os efeitos deletérios do metal pesado à saúde. A baixa isotaticidade do polímero exige a separação do polímero atático, para que o produto adquira as propriedades mecânicas desejadas. Além disso, a falta de um controle morfológico das partículas de polímero formado exige processos complicados e caros para a separação do polímero formado do meio reacional.

A baixa atividade é explicada principalmente pelo fato de somente os átomos da superfície da partícula de catalisador estarem acessíveis à ação do alquil-alumínio para formação de sítios ativos. Estes átomos de Ti representam apenas uma pequena fração do total de átomos presentes na partícula, variando entre 1 e 4% (Zacca, 1995). O aumento da fração de Ti ativo gerou uma segunda geração de catalisadores Z-N.

2.3.1.2 Catalisadores de Segunda Geração

A segunda geração de catalisadores Ziegler-Natta, também conhecida como a fase dos catalisadores modificados, é obtida a partir dos catalisadores de primeira geração após:

- Tratamento químico com doadores de elétrons (por exemplo, di-n-butil éter);

- Deposição do catalisador sobre um suporte inerte, com SiO_2 , Al_2O_3 e CaO .

Os catalisadores de segunda geração mostraram-se adequados para polimerização tanto de eteno como de propeno. Embora sua atividade seja de 6 a 10 vezes maior que a do catalisador de primeira geração, a remoção do catalisador ainda é necessária pelos mesmos motivos expostos anteriormente. A isotaticidade obtida com catalisadores de segunda geração fica em torno de 95%.

O aumento na atividade catalítica observado é atribuído principalmente ao aumento no número de sítios, como uma consequência da melhor acessibilidade dos átomos de Ti, por causa da maior porosidade e área específica do material. A área específica é superior a $150 \text{ m}^2/\text{g}$, enquanto que os catalisadores de primeira geração apresentavam área específica entre 30 e $40 \text{ m}^2/\text{g}$. Os catalisadores de segunda geração permitem um certo controle morfológico e, usados com DEAC (cloreto de dietil-alumínio) como cocatalisador, ainda estão presentes em alguns processos industriais.

2.3.1.3 Catalisadores de Terceira Geração

A terceira geração de catalisadores Ziegler-Natta (catalisadores de alto rendimento) surgiu na década de 70, em função de estudos na área de produção comercial de polipropileno e polietileno. As principais características são: o uso do MgCl_2 como suporte; a introdução do doador de elétrons interno (*donor* interno) como um componente efetivo do catalisador; uso de um doador de elétrons externo (*donor* externo) no meio reacional. Os doadores de elétrons são bases de Lewis, como por exemplo, ésteres, silanos e aminas, que completam preferencialmente os sítios atáticos, permitindo aumentar o grau de isotaticidade do polímero final.

Catalisadores suportados em MgCl_2 e modificados pelo doador de elétrons possuem atividade suficiente para evitar a extração do catalisador do polímero. No entanto, ainda pode ser necessária a remoção de polímero atático que, dependendo das condições de processo, constitui de 6 a 10% do total de polímero. A morfologia pode ser controlada pela forma do suporte. A evolução dos catalisadores Ziegler-Natta segue, então, por rotas mais econômicas de produção e combinações mais eficientes de doadores de elétrons.

2.3.1.4 Catalisadores de Quarta Geração

Os catalisadores de quarta geração possuem suporte esférico e altos rendimento e isotaticidade. Uma nova combinação de doadores de elétrons, os diésteres (doadores internos) e silanos (doadores externos), melhora significativamente o rendimento e a isotaticidade do polímero. Finalmente, a isotaticidade atingiu índices tais que permitem a comercialização do polímero atático formado juntamente com o polímero isotático, sem prejudicar as propriedades mecânicas do produto. Com isso, o processo de polimerização foi simplificado, diminuindo significativamente o custo de produção. Catalisadores de quarta geração são utilizados atualmente em grande parte das plantas comerciais de polipropileno.

2.3.1.5 Catalisadores de Quinta Geração

Na segunda metade da década de 80, foi descoberto um novo tipo de doadores de elétrons: os diéteres (especialmente os 1-3 diéteres). Se usados como doadores internos, os diéteres promovem alta isotaticidade e alto rendimento, sem a necessidade de uso de um doador externo. Estes catalisadores ainda não são utilizados industrialmente mas, em função do alto potencial, podem ser chamados de catalisadores de quinta geração.

2.3.1.6 Catalisadores de Sexta Geração – Metallocenos

Catalisadores homogêneos de alta especificidade e rendimento podem ser obtidos, combinando metais de transição, como Hf ou Zr, com metil-aluminoxano (MAO). Este catalisador é capaz de gerar polipropileno com configuração isotática e/ou sindiotática com rendimentos e especificidades bastante altos. A descoberta gerou grande interesse na indústria e no meio acadêmico, tanto pela motivação científica quanto pela possibilidade de gerar produtos com propriedades até então não obtidas com outros catalisadores. Por estas inovações, pode-se considerar os metallocenos como uma sexta geração de catalisadores.

A **Tabela 2.2** traz, de forma comparativa, alguns dados obtidos em reatores de laboratórios para catalisadores que representam cada geração.

Tabela 2.2 – Comparação entre as diferentes gerações de catalisadores (Moore, 1996).

Geração	Composição	Produtividade ^a (kg PP/g cat)	Isotaticidade (%)	Controle Morfológico
1 ^a	δ -TiCl ₃ 0.33AlCl ₃ +DEAC	0,8-1,2	90-94	Impossível ^b
2 ^a	δ -TiCl ₃ + DEAC	3-5 (10-15)	94-97	Possível
3 ^a	TiCl ₄ /Ester/MgCl ₂ +AlR ₃ /Ester	5-10 (15-30)	90-95	Possível
4 ^a	TiCl ₄ /Diester/MgCl ₂ +TEA/Silano	10-25 (30-60)	95-99	Possível
5 ^a	TiCl ₄ /Dieter/MgCl ₂ +TEA	25-35 (70-120)	95-99	Possível
6 ^a	Zirconoceno+MAO	(5-9.10 ³) ^c	90-99	Ainda não obtido

^a Polimerização *slurry* em hexano, pressão de monômero 0,7 MPa, 4h, hidrogênio para controle de peso molecular (valores entre parêntese são para polimerização em massa durante 2h a 70°C com H₂).

^b Só é possível com TiCl₃ reduzido com alquil-Al com tamanho de partícula de 200-300 µm.

^c Uma hora de polimerização.

Para ilustrar a importância das melhorias obtidas nos catalisadores, a **Figura 2.2** mostra as etapas envolvidas no processo para cada geração de catalisadores utilizada na indústria de produção de polipropileno (IC, 1989, *apud* Reginato, 2001). Foram incluídas as gerações cinco e seis. Importante notar o número de etapas envolvidas.

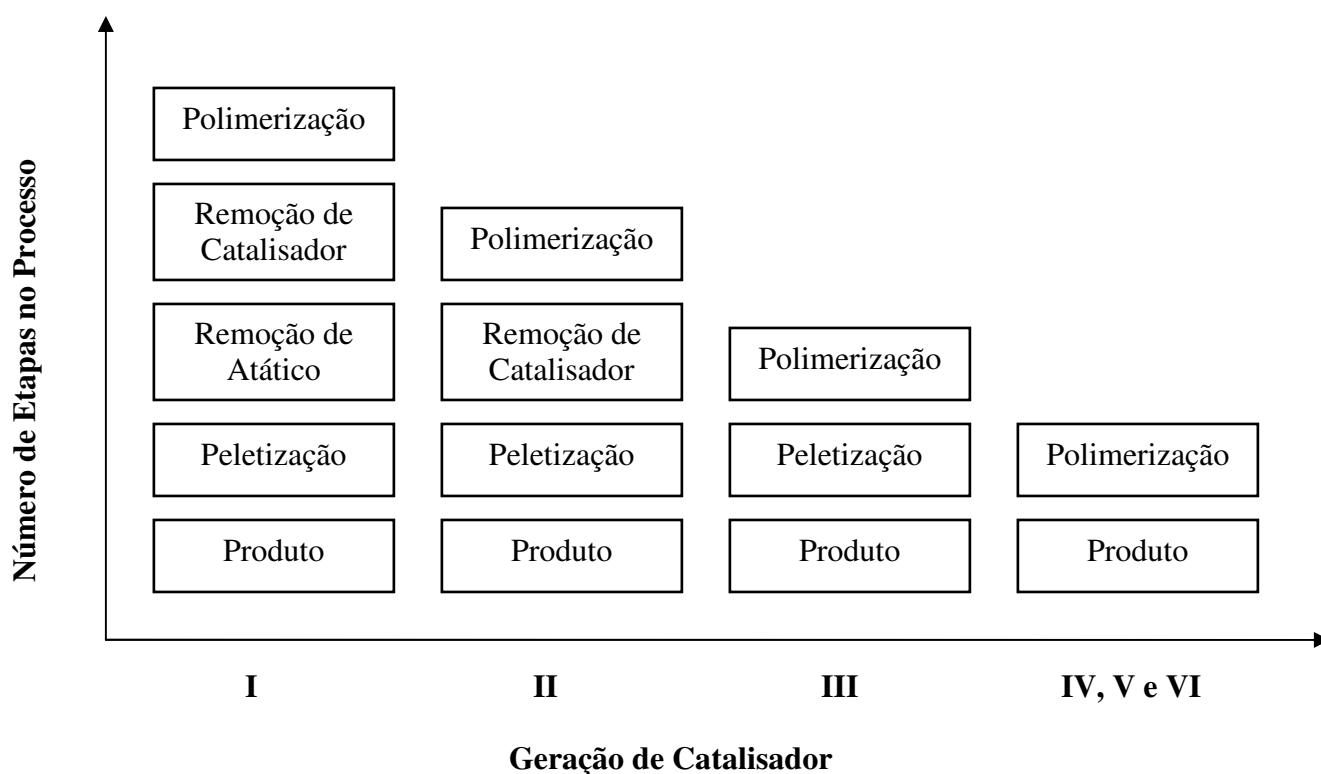


Figura 2.2 – Etapas no processo de produção de polipropileno para cada geração de catalisadores.

2.3.2 Componentes do Sistema Catalítico

Os diferentes componentes do sistema catalítico desempenham funções importantes e específicas no processo de polimerização de olefinas com catalisadores Ziegler-Natta (Zacca, 1991 e 1995). Embora ainda não se conheçam completamente as reações e interações entre todos os componentes do sistema, alguns pontos são usualmente aceitos e mostrados a seguir.

Suporte Catalítico

A função do suporte catalítico é aumentar a área específica do catalisador exposta para polimerização. A estrutura altamente porosa permite que se obtenham áreas específicas muito altas. O suporte que se apresentou mais eficiente para os catalisadores Ziegler-Natta foi o MgCl_2 , pelas seguintes razões (Reginato, 2001):

- Eficiente acesso ao metal ativo, como consequência da estrutura desorganizada do cloreto de magnésio;
- Produção de pequenas partículas esféricas. Isso é possível juntando-se um doador de elétrons (donor interno), que evita a aglomeração das partículas. Dessa forma, originam-se partículas de polímero também esféricas (fenômeno da réplica), o que permite a exclusão da etapa de peletização;
- Aumento da reatividade dos sítios ativos por causa do efeito do íon magnésio, que é menos eletronegativo que o metal de transição.

Cocatalisador

O cocatalisador é utilizado no sistema catalítico como um ativador de sítios (Reginato, 2001). Os centros ativos são produzidos pela interação entre o catalisador sólido, que contém o metal de transição, e o composto organometálico. A altas concentrações de cocatalisador, ocorre um decréscimo da isotaticidade, enquanto que, a baixas

concentrações, a atividade catalítica é baixa. Por isso, existe uma concentração ótima de cocatalisador onde tanto a isotaticidade quanto o rendimento são satisfatórios.

Para catalisadores convencionais (primeira geração), o ponto ótimo está em relações molares Al/Ti menores que um, enquanto que para catalisadores suportados a relação ótima fica entre 10 e 50. Mesmo sem adição de doador de elétrons externo, é possível obter isotaticidades maiores que 90% apenas ajustando-se a relação molar Al/Ti (Busico, 1986).

O cocatalisador é muitas vezes utilizado em excesso, para eliminar impurezas do sistema reacional. Por possuir alta reatividade com compostos que contêm hidroxilas (água, por exemplo) e oxigênio, venenos poderosos para o catalisador, os cocatalisadores aumentam de forma indireta a atividade do catalisador.

O cocatalisador utilizado em catalisadores suportados em $MgCl_2$ são quase sempre compostos organometálicos de alumínio. O trietil-alumínio (TEA) e o tri-*isso*-butil-alumínio (TIBA) são os mais utilizados.

Doador de elétrons (bases de Lewis)

Os doadores de elétrons são utilizados para aumentar o rendimento e a especificidade do polímero. A coordenação superficial do $TiCl_4$ com $MgCl_2$ resulta na geração de uma grande variedade de sítios ativos, sendo que apenas uma pequena fração é altamente isoespecífica para a produção de polipropileno (Busico, 1991). As bases de Lewis completam os sítios catalíticos mais expostos, que tendem a formar material atático, permitindo o aumento percentual de fração isotática do polímero.

Diferentes bases de Lewis podem produzir diferentes espécies ativas e, conseqüentemente, alterar a especificidade do catalisador. Dentre os compostos utilizados como doadores de elétrons, citam-se os ésteres, éteres, álcoois, silanos e aminas.

Doador de elétrons interno

O doador de elétrons interno (*donor* interno) é colocado juntamente com o suporte catalítico e possui as seguintes funções (Reginato, 2001):

- Aumentar a área específica do suporte e evitar a aglomeração;
- Direcionar a coordenação do TiCl_4 para as faces do MgCl_2 onde, os centros estereoespecíficos podem ser formados;
- Alterar a solubilidade do MgCl_2 quando o suporte é sintetizado por precipitação.

Alguns tipos de *donor* interno são apresentados nas **Figuras 2.3 e 2.4**:

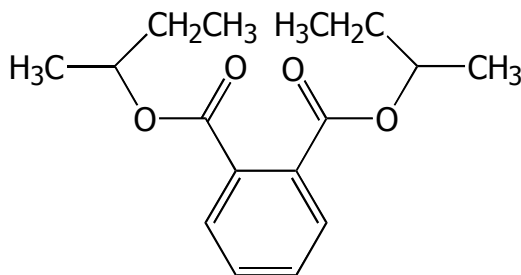


Figura 2.3 – Estrutura Molecular do Ftalato.

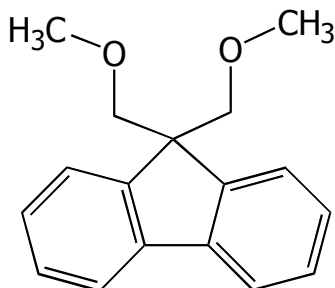


Figura 2.4 – Estrutura Molecular do Diéter.

Doador de elétrons externo

O doador de elétrons externo é adicionado ao catalisador na fase de preparação da mistura reacional (antes de atingir os reatores) e possui as seguintes funções:

- Envenenar seletivamente sítios não estereoespecíficos;
- Transformar sítios que geram polímeros atáticos em sítios isotáticos;
- Reagir com o alquil-alumínio, evitando reações adicionais com o donador interno;
- Aumentar a taxa de propagação por efeito eletrônico sobre os sítios ativos.

Alguns tipos de *donors* externos são mostrados nas **Figuras 2.5 e 2.6**:

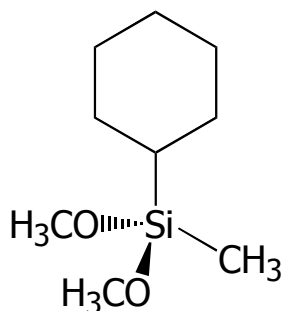


Figura 2.5 – Estrutura Molecular do Donor C (cicloexil-metil-dimetoxi silano).

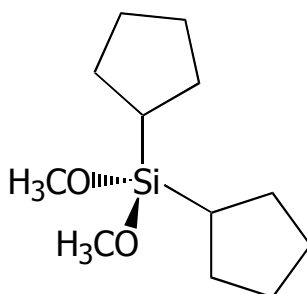


Figura 2.6 – Estrutura Molecular do Donor D (Di-Ciclopentil-Dimetoxi Silano).

2.4 Reação de polimerização para obtenção de polipropileno

Na presença de catalisadores Ziegler-Natta, o propileno (C_2H_6) reage para formar o polipropileno. O mecanismo reacional aqui envolvido é chamado de Poliadição ou Polimerização em Cadeia por Coordenação (Coutinho, 2006).

A cinética de um processo de polimerização catalítico envolve ao menos três eventos simultâneos: a variação da atividade catalítica, a cinética do processo de polimerização e o processo de difusão dos reagentes no meio.

Em condições adequadas, podem ser formados diferentes isômeros configuracionais macromoleculares (Mano, 1999). A depender de como um novo mero é acrescentado à macromolécula, conforme a configuração do átomo de carbono no novo centro de quiralidade, seja D ou L (ou R ou S), o polímero poderá ter propriedades muito diferentes.

A ordem em que aparecem estas configurações é conhecida como *taticidade*, e foi definida por Natta em 1954 para indicar o grau de ordem configuracional de uma cadeia polimérica com regularidade constitucional e centros quirais. Durante a polimerização, podem surgir três casos:

- ✓ *Polímero Isotático*: todos os átomos de carbono assimétrico gerados têm a mesma configuração (D ou L)

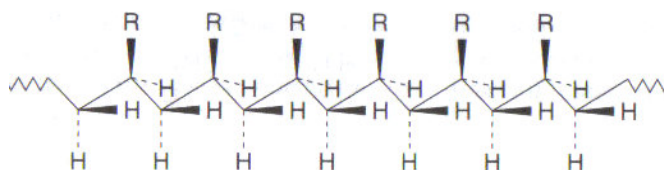


Figura 2.7 – Polímero Isotático (Mano,1999).

- ✓ *Polímero Sindiotático*: os átomos de carbono têm alternância de configuração

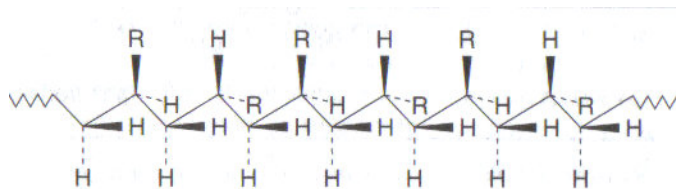


Figura 2.8 – Polímero Sindiotático (Mano, 1999).

- ✓ *Polímero Atático ou Heterotático*: os átomos de carbono não têm qualquer ordem, com configurações ao acaso.

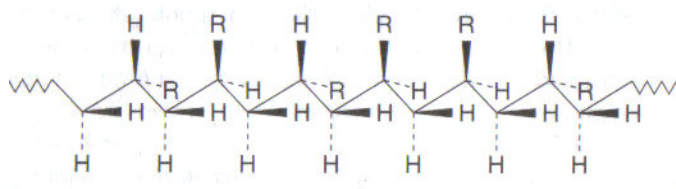


Figura 2.9 – Polímero Atático (Mano, 1989).

Em processos industriais, é comum a adição de outros monômeros, além do propileno, para obtenção do polipropileno comercial. Quando se usa um só tipo de mero, obtém-se um *homopolímero*; quando há mais de um tipo de mero, obtém-se um *copolímero*

(em especial, obtém-se o terpolímero no caso de três meros, como por exemplo, propileno/etileno/buteno).

Os copolímeros podem ainda ser chamados de *copolímeros aleatórios ou randômicos* se as unidades químicas não seguem qualquer sequência (ou seja, estão ordenadas ao acaso). Os *copolímeros* são *alternados* se há uma regularidade de ordenação (sequência), dispondo-se as unidades químicas diferentes de modo alternado. Os *copolímeros* são chamados de *copolímero em bloco* se, ao invés de uma unidade química de cada tipo, alternam-se sequências de unidades químicas iguais. A **Tabela 2.3** resume estes conceitos.

Tabela 2.3 – Cadeias Macromoleculares em Homopolímeros e Copolímeros.

Monômero	Polímero		Representação
A	Homopolímero		A-A-A-A-A-A-A-A....
B	Homopolímero		B-B-B-B-B-B-B-B....
A+B	Copolímero	Alternado	...A-B-A-B-A-B-A-B-A-B...
		Em bloco	...A-A-A-A-A-B-B-B-B-B...
		Aleatório	...A-B-B-A-A-B-A-A-A-B...

A **Tabela 2.4** apresenta algumas propriedades típicas de polipropilenos produzidos comercialmente. Esses materiais são usualmente empregados como pára-choques de carros; carcaças de eletrodomésticos; recipientes; fitas para lacre de embalagens; brinquedos; sacaria; carpetes; tubos para carga de caneta esferográfica; bocal de pistolas para aplicação de aerossóis; material hospitalar; seringas de injeção descartáveis; tubos e conexões para construção civil.

Tabela 2.4 – Propriedades Típicas de Polipropilenos Comerciais.

Propriedade	Valores Típicos
Peso Molecular	80.000-500.000
Densidade	0,90
Índice de Refração	1,49
T _m	165-175 °C
T _g	4-12 °C
Cristalinidade	60-70%
Características	Termoplástico, branco, opaco, alta resistência química e a solventes; menor custo.

2.5 Processos de obtenção de polipropileno

Na década de 90, a busca pela eficiência operacional ganhou espaço ainda maior no seguimento de produção de PP. Cada tecnologia disponível no mercado possui características próprias de produtos/propriedades. Dentre os processos produtivos, conforme **Tabela 2.5**, destacam-se:

Tabela 2.5 – Processos de Obtenção de PP.

Processo	Fornecedores de Tecnologia
Fase Gás	<i>BP Amoco, Chisso, Sumitomo, Targor (NOVOLEN), Union Carbide (UNIPOL)</i>
<i>Bulk</i> (massa)	<i>Mitsui Chemicals (HYPOL), Montell (SPHERIPOL)</i>
Solução	<i>Eastman</i>
<i>Slurry</i> (Lama)	<i>Hercules, Shell</i>

Fonte: Chem Systems, 2000.

Todos os processos de obtenção de homopolímeros de PP são capazes de produzir *grades* com as mais diversas necessidades de mercado, com alguma distinção na faixa de

especificação de propriedades (como por exemplo, altos índices de fluidez-MI). Para copolímeros, no entanto, a escolha por um processo é mais limitada.

A diferenciação tecnológica está ligada não só a fatores tecnológicos, mas também de mercado. Os processos em fase gás quadruplicaram sua capacidade de produção entre os anos de 1990 e 1998 e estão entre os mais promissores do mercado. De uma maneira geral, os processos industriais empregam, primeiramente, etapas em fase gás ou em *bulk* (massa), para a obtenção de homopolímeros e copolímeros randômicos, seguidas de um sistema em fase gasosa para a produção de copolímeros de alto impacto. A **Figura 2.10** mostra a capacidade total instalada dos processos de obtenção de PP, em termos da tecnologia empregada.

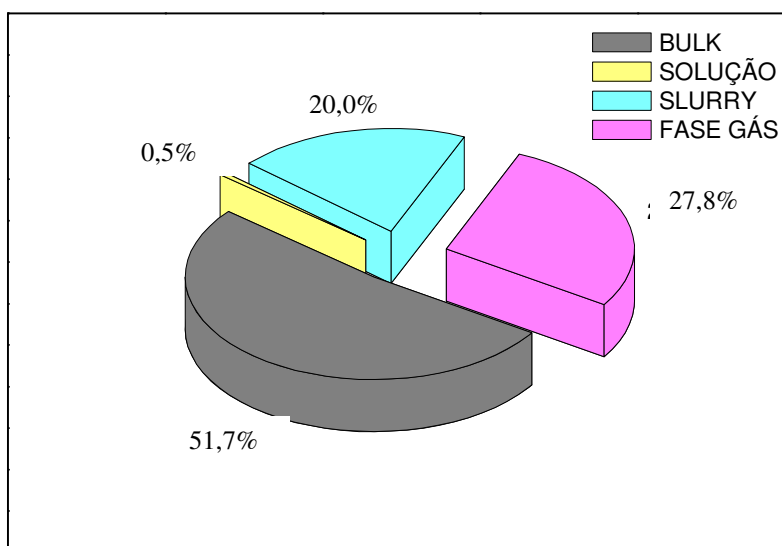


Figura 2.10 – Processos produtivos: porcentagem de mercado (Chem Systems, 2000).

É importante notar a evolução das tecnologias ao longo dos anos. Inicialmente, os processos de obtenção de polipropileno eram projetados para lidar com as limitações dos sistemas catalíticos Ziegler-Natta disponíveis (Moore, 1996). A remoção do catalisador do polímero e a separação da fração atática eram necessárias para produzir produtos estáveis. Estes primeiros processos empregavam tecnologia de polimerização semi-batelada: primeiro eram adicionados diluente, catalisador e alquil-alumínio; em seguida, o propileno era adicionado, juntamente com o hidrogênio, a fim de se controlar a massa molar.

2.5.1 Processos de polimerização em fase gás

2.5.1.1 Targor (NOVOLEN)

Uma característica marcante do processo NOVOLEN é sua habilidade em operar o reator de copolímero de impacto como sendo o de um homopolímero (em série com o primeiro reator de homopolímero). Copolímeros randômicos também podem ser produzidos com os reatores em cascata. Produtos como homopolímeros, copolímeros randômicos e de impacto podem ser obtidos através deste processo. Além disso, a produção de copolímeros de impacto com níveis elevados de etileno é competitiva, quando comparada à produção em dois reatores de impacto em série.

A **Figura 2.11** apresenta um fluxograma simplificado do processo. O primeiro passo deste processo envolve a preparação de catalisador. Emprega-se um catalisador de alto rendimento, que é misturado com um solvente (hidrocarboneto) no tanque de mistura de catalisador para formar uma lama (*slurry*). Esta lama é então bombeada aos tanques de catalisador e alimentada nos reatores de polimerização. Ao mesmo tempo, alquil-alumínio e outros catalisadores são misturados com um solvente orgânico, se necessário, estocado no tanque de alimentação e bombeado ao reator.

Na etapa de polimerização, monômero fresco (*make-up*) passa em peneiras moleculares, ou secadores de alumina, para que traços de água sejam retidos. O reator principal de polimerização contém um leito de polipropileno em pó, que é agitado por um agitador espiral para prevenir aglomeração. O calor de reação é removido pela vaporização do propileno no reator, condensando-o em resfriadores externos e reciclando o propileno líquido de volta ao reator. O controle da massa molar é feito através da adição de hidrogênio no reator. O polipropileno obtido no reator é continuamente removido através de uma tubulação imersa na lama reacional (*dip tube*).

No caso da produção de homopolímero, a mistura efluente do reator alimenta em seguida o separador, em que ocorre separação do polímero e do propileno. O vapor que sai do separador é comprimido no compressor de reciclo, condensado (e destilado, quando etileno estiver presente no processo) e reciclado ao reator. O etileno também pode ser recuperado.

Copolímeros randômicos são produzidos através da adição de etileno no primeiro reator. Já os de alto impacto são produzidos utilizando-se o segundo reator. Neste caso, o homopolímero feito no primeiro reator é transferido para o segundo, onde etileno e hidrogênio são alimentados para controlar a massa molar. O catalisador adicionado no primeiro reator permanece no polímero e é transferido ao segundo reator. As condições operacionais – temperatura e pressão - estão intimamente ligadas às propriedades finais do produto que se deseja obter. O reator é resfriado pela circulação contínua do vapor do reator, que é resfriado e alimentado novamente ao reator. O copolímero que emerge do segundo reator recebe o mesmo tratamento recebido pelo homopolímero, para remoção no monômero não reagido. Os vapores que saem do separador são enviados para o sistema de recuperação.

O polipropileno em pó flui, por gravidade, ao *stripper*, onde os leves são removidos com nitrogênio. Após esse tratamento, o pó é enviado por um sistema de transporte pneumático para os silos de pó. A área de finalização (secagem final) ou área de facilidade consiste de silos de pó, extrusão, peletização, *stripping*, homogeneização de produto, estocagem e embalagem.

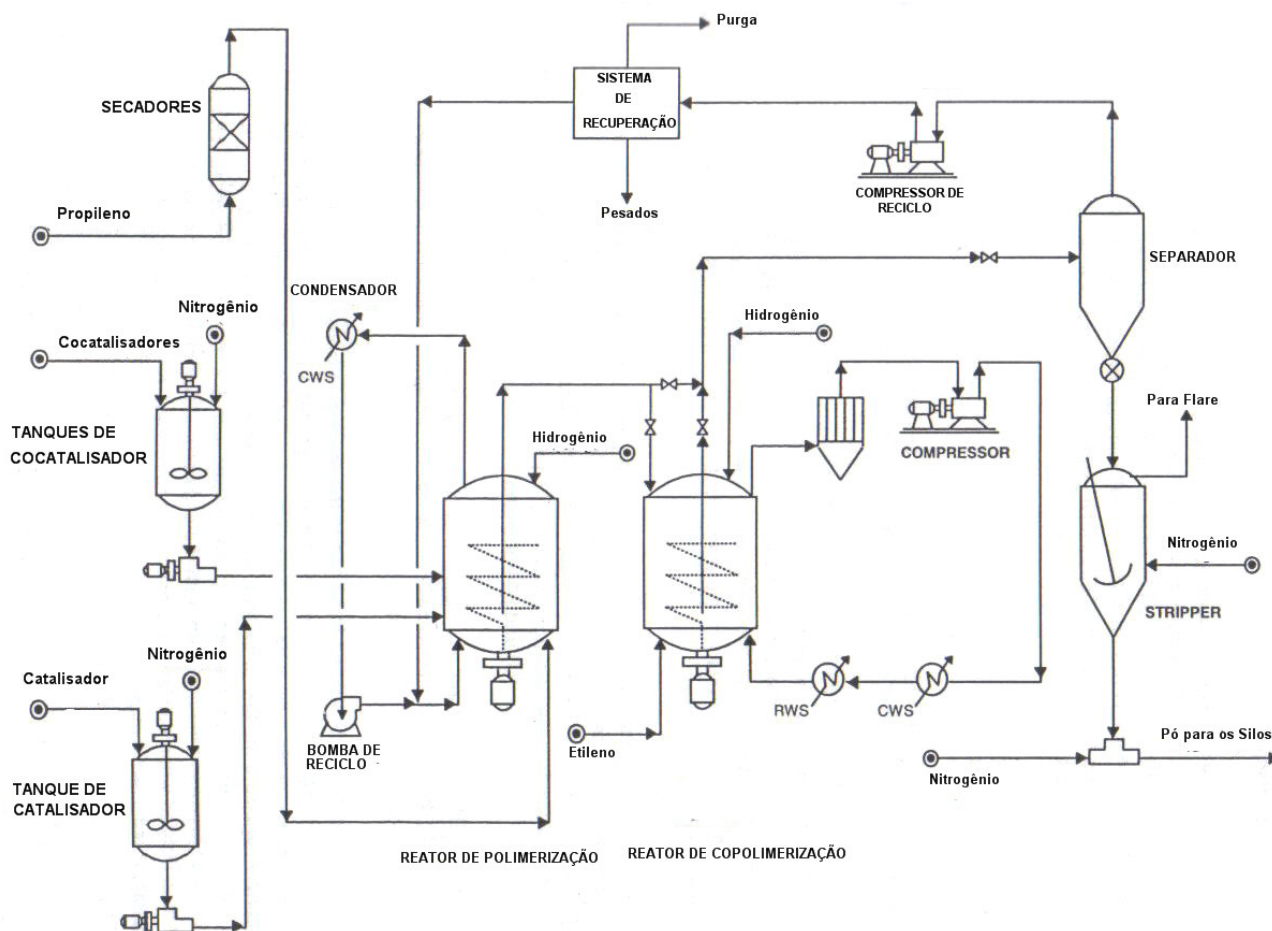


Figura 2.11 – Fluxograma do Processo NOVOLEN (Chem Systems, 2000).

2.5.1.2 Union Carbide (UNIPOL)

As principais etapas do processo UNIPOL incluem manuseio de catalisador, tratamento de propileno para remoção de traços de contaminantes do catalisador, polimerização, extrusão, peletização integrada, estocagem, empacotamento e distribuição. A peletização integrada resulta em menores custos de energia, quanto comparada à peletização convencional. A **Figura 2.12** mostra um diagrama simplificado do processo.

O processo UNIPOL pode produzir copolímeros randômicos pela adição de etileno no reator de obtenção de homopolímero. Entretanto, a produção de copolímeros de impacto requer a instalação de um segundo reator de polimerização sem agitador interno.

No processo, o propileno fresco passa através de uma coluna degaseificadora para remoção de O_2 em peneiras moleculares, que retêm pequenas quantidades de água que possam alimentar o reator de fase gás. Dependendo da qualidade do propileno, pode ser necessária a remoção de outros materiais, como acetileno e compostos sulfurosos. No processo de polimerização, o sistema reacional é composto de um vaso de pressão vertical com uma seção superior expandida, que diminui a velocidade do fluxo de gás evitando o arraste de partículas de polímero. A corrente de gás reagente circula através do leito e é resfriada em um trocador de calor externo, que remove o calor gerado na reação. Pode ocorrer também a condensação parcial do propileno e do agente de condensação (hidrocarboneto inerte, que aumenta a taxa de remoção de calor). Um soprador no *loop* de reciclo promove o aumento da pressão para vencer a diferença de pressão no *loop*.

O propileno de *make-up* (grau polímero) é misturado com gases de reação reciclados. A corrente de gás promove a fluidização do leito formado no reator. O catalisador é adicionado ao sistema em uma lama de óleo mineral. O cocatalisador é adicionado diretamente ao reator. O hidrogênio é utilizado no reator para controle da massa molar e, conseqüentemente, do índice de fluidez. Adiciona-se também um doador de elétrons, que age como agente controlador de seletividade.

No caso de produção de homopolímero, este é retirado continuamente do reator e separado da mistura reacional através de separadores em série. O gás é reciclado novamente ao topo do reator. A pressão hidrostática através do leito do reator permite o reciclo do gás sem compressão. Etileno é adicionado ao reator de homopolímero no caso de produção de copolímero randômico. O polímero do separador gás/sólido é enviado a uma torre de purga, em que o monômero residual é arrastado com nitrogênio. Vapor é injetado para neutralizar resíduos de catalisador. O pó, por sua vez, é transferido por gravidade para a área de extrusão. O material que sai da torre de purga é enviado para uma pequena estação de recuperação, para melhorar a eficiência global do monômero. O etileno e o propileno são separados e reciclados, para serem utilizados na produção de copolímero de impacto. No caso de produção de copolímero, o homopolímero produzido no reator de polimerização é transferido para o reator de copolimerização, onde ocorre adição de etileno e hidrogênio.

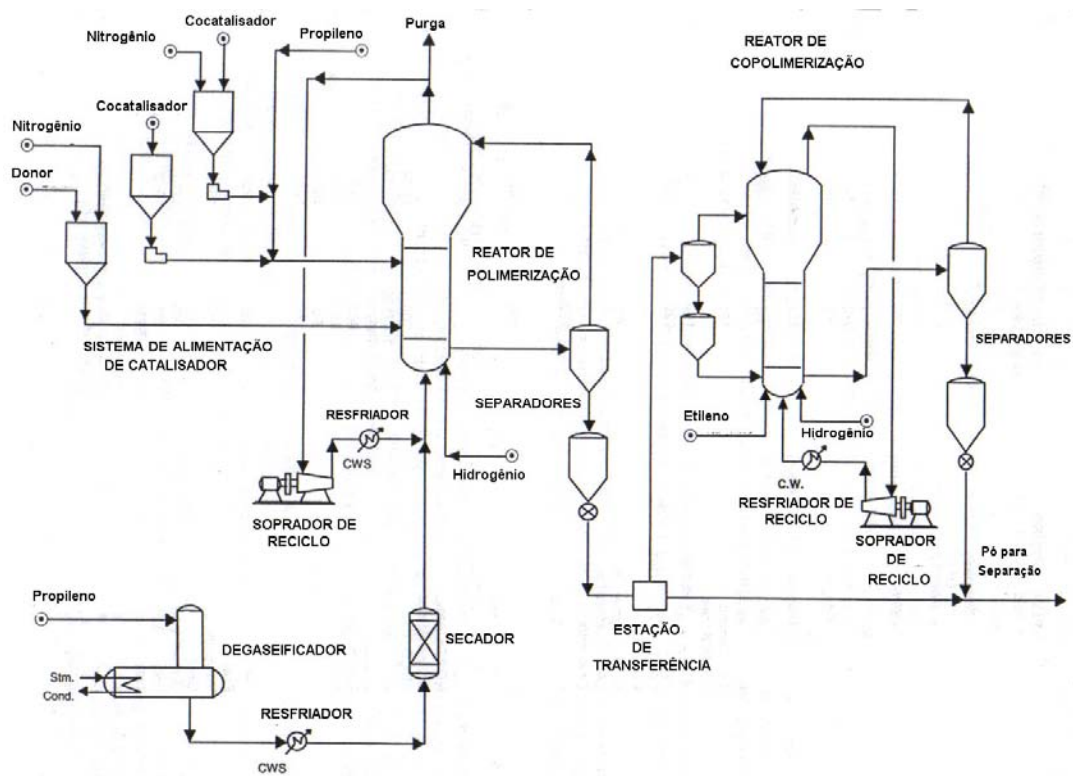


Figura 2.12 – Fluxograma do Processo UNIPOL (Chem Systems, 2000).

2.5.2 Processos de Polimerização em Lama (*Slurry*)

2.5.2.1 SLURRY (HERCULES)

Catalisadores de primeira geração (TiCl_3) são produzidos pela redução do TiCl_4 com um cloreto de alquil alumínio. O catalisador é então preparado para polimerização em suspensão com um diluente e em contato com um alquil alumínio, utilizado como co-catalisador. Esta mistura de catalisador e diluente é alimentada ao primeiro reator de polimerização. Monômero e hidrogênio são adicionados a cada um dos reatores, de acordo com a especificação de cada polímero. O último reator deste trem de reação é o responsável pela reação do monômero residual, através do controle do tempo de residência. Um diagrama simplificado do processo é apresentado na **Figura 2.13**.

Após a polimerização, a lama polimérica é tratada com álcool e então com uma solução de soda cáustica, para neutralizar o HCl formado no tratamento do álcool. A fase aquosa contendo álcool, água e produtos da neutralização do catalisador é separada da fase hidrocarbônica. O polímero, suspenso na fase de hidrocarbonetos, é separado do diluente e do polímero amorfo por filtração ou centrifugação. O polímero, úmido por causa do diluente, passa por um sistema de destilação e então é seco com nitrogênio. A fase atática e o diluente também são separados do polímero final.

Este processo de polimerização, principalmente no que diz respeito às etapas de purificação e reciclo de álcool e diluente para o processo, envolve um grande número de operações unitárias. Com isso, altos custos de energia incidem sobre plantas *slurry*.

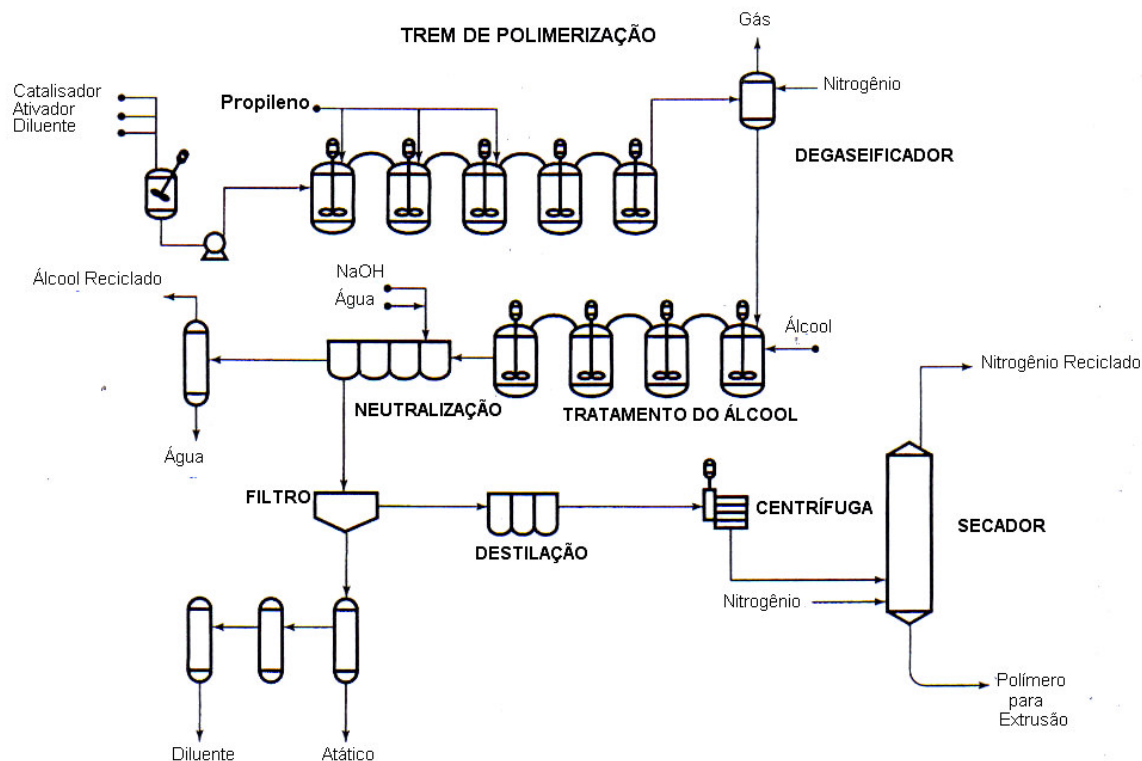


Figura 2.13 – Fluxograma do Processo em Lama (Moore, 1996).

2.5.3 Processos de polimerização em solução

2.5.3.1 EASTMAN

A polimerização em solução é possível a temperaturas acima de 140 °C, onde o PP cristalino é solúvel em hidrocarbonetos alifáticos (Moore, 1996). A estas temperaturas, o calor de polimerização pode ser convertido em uma forma útil de energia, como vapor, por exemplo.

Os catalisadores convencionais de primeira geração não são suficientemente estereoespecíficos ou ativos nestas temperaturas. Assim, catalisadores contendo Lítio são utilizados.

Componentes catalíticos, monômero e solvente são continuamente alimentados no reator de polimerização. O monômero não reagido é removido por despressurização da solução e é reciclado. Solvente adicional é alimentado para reduzir a viscosidade da solução, facilitando a remoção dos resíduos catalíticos por filtração. A solução é então concentrada em uma série de evaporadores e forma-se um polímero sólido através da passagem por uma extrusora. Purificação complementar é adquirida por extração do polímero sólido com heptano ou hidrocarboneto similar, que também remove o polipropileno amorfo. A **Figura 2.14** apresenta um fluxograma simplificado do processo EASTMAN em solução.

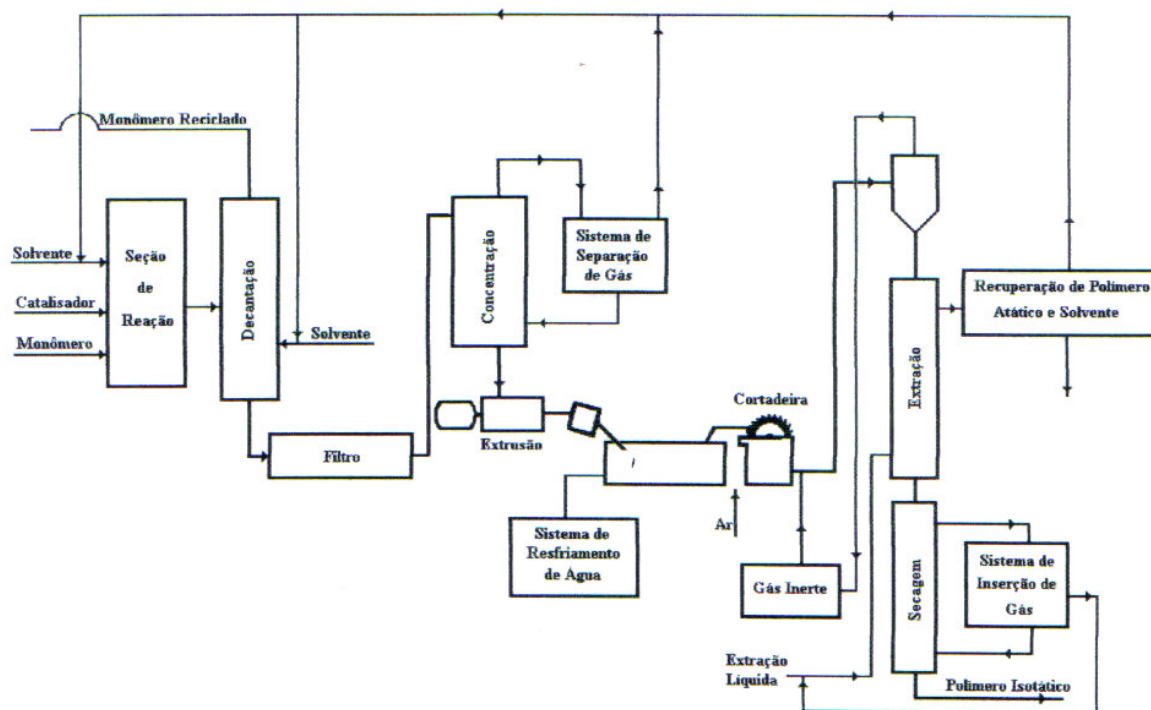


Figura 2.14 – Fluxograma do Processo EASTMAN (Moore, 1996).

2.5.4 Processos de Polimerização em Massa (*Bulk*)

Os processos de polimerização em massa (*bulk*) não fazem uso de um diluente inerte (heptano ou hexano) para promover a polimerização do propileno e manter o polímero sólido em suspensão, como se faz nos processo em lama (*slurry*). Processos de polimerização em massa possuem altos rendimentos, com alta estereoespecificidade catalítica, porque usam o próprio propeno líquido como meio de dispersão. Em função da solubilidade dos copolímeros em propeno líquido, todos os processos *bulk* para produção de homopolímero ou copolímero randômico empregam uma polimerização em fase gás para produzir copolímeros de impacto.

2.5.4.1 Montell (SPHERIPOL)

As **Figuras 2.15, 2.16 e 2.17** representam, de maneira resumida, a seqüência de operações envolvidas no processo SPHERIPOL, incluindo a etapa de extrusão e peletização. O processo SPHERIPOL consiste das seguintes etapas:

- ✓ Pré-tratamento da matéria-prima
- ✓ Produção do sistema catalítico
- ✓ Sistema reacional
- ✓ Recuperação de monômero e secagem do polímero
- ✓ Extrusão

O processo pode operar com um único reator tubular do tipo *loop*. Porém, plantas com alta capacidade geralmente são projetadas com dois reatores em série. Isso permite a produção de resina bimodais (com vazões diferentes de hidrogênio em cada reator), aumentando a faixa de propriedades mecânicas do polipropileno que podem ser obtidas, incluindo a produção de resinas para a formação de PP bi-orientado (BOPP).

Assim, a melhor configuração é aquela em que há dois reatores de *loop* em série seguidos por um reator fase gás para produção de copolímero de impacto².

Na etapa de pré-tratamento, ao se utilizar propileno grau polímero, a purificação deste monômero não é necessária (Chem Systems, 2000). O propileno grau polímero pode ser utilizado diretamente na polimerização sem remoção preliminar de propano. Propileno pode ser recuperado diretamente da fração não reagida da mistura de propileno/propano purgado do sistema após a polimerização, quando a concentração de propano atinge valores elevados.

O sistema catalítico é normalmente composto de um catalisador de titânio suportado em $MgCl_2$, trietil alumínio (TEA) e *Donor* (base de Lewis). O catalisador, um sólido contendo partículas de tamanho controlado, é disperso em uma mistura de óleo e graxa. Além do monômero, o catalisador também é injetado no pré-polimerizador. A vazão de catalisador é uma variável de processo independente. Para um dado rendimento (kg PP/g catalisador), ajusta-se o objetivo de produção através da manipulação das vazões de catalisador e do tempo de residência.

A vazão de TEA, por sua vez, é uma variável dependente. Ela pode estar relacionada à vazão de propileno alimentada no primeiro reator (razão TEA/propileno) ou então à massa de catalisador adicionada no pré-contato (razão Al/Ti). TEA, como co-catalisador do complexo TEA-CATALISADOR-DONOR, é necessário para permitir a reação de polimerização. Além disso, reage com contaminantes do monômero, tais como água, oxigênio, álcool, etc. É por isso que a quantidade de TEA alimentada depende da qualidade do monômero.

A vazão de *Donor*, por sua vez, é uma variável de processo dependente. Pode estar relacionada com a vazão de TEA (razão TEA/*Donor*) ou então com a massa de catalisador alimentada no pré-contato. O *Donor* atua como co-catalisador do complexo catalítico e controla o índice de isotaticidade esperado (range de insolúveis entre 94-98% w/w no produto).

² Copolímero de impacto é um polímero que possui alta rigidez e excelente força ao impacto a temperaturas bem abaixo da temperatura de congelamento.

O catalisador (alimentado como em uma suspensão de óleo/graxa) e os co-catalisadores TEA e *Donor* são adicionados juntos ao pré-contato, para que os centros reativos do catalisador possam ser formados.

Antes que essa mistura reacional alimente os reatores *loop*, ocorre a pré-polimerização, cuja finalidade é encapsular a partícula de catalisador, de maneira gradativa, com uma camada de polímero. Se o catalisador fosse alimentado diretamente no primeiro *loop*, a cinética de reação poderia provocar destruição das partículas de catalisador e, conseqüentemente, muitos finos seriam gerados.

A experiência industrial mostra que os reatores *loop* podem ser facilmente operados em densidades de lama 560-565 kg/m³ na temperatura de reação. É comum utilizar-se um *split*, ou seja, uma divisão na alimentação de propileno alimentado nos reatores para alimentar a pré-polimerização.

Para maximizar a produtividade e o rendimento catalítico, a densidade da lama do catalisador é operada no valor mais alto possível. Para se manter a densidade constante em cada reator, controlador manipula vazão de *make-up* da corrente de propileno. Hidrogênio também é alimentado nos *loops*, para controle da massa molar. Em produções de copolímero randômico, etileno também é adicionado.

Vale ressaltar o efeito centrífugo presente nas pernas nos *loops* faz com que a concentração real de polímero presente na descarga do reator pode ser apreciavelmente diferente (geralmente maior) que a concentração média de polímero no meio. Por isso, define-se um parâmetro chamado **Fator de Descarga** como a razão entre a concentração do polímero na corrente de saída pela concentração dentro do reator. O calor de reação é removido pela circulação de água de resfriamento nas camisas, cujo controlador é escravo do controlador de temperatura do *loop*. A lama efluente dos reatores consiste em, aproximadamente, 53% w/w de polímero sólido. Deve-se recuperar o monômero envolvido, uma vez que ele está presente em grande quantidade (47% w/w).

A lama é conduzida através do *Flash Pipe*, tubulação em que ocorre evaporação do líquido através da injeção de vapor na camisa. Em seguida, esta corrente alimenta o degaseificador de alta pressão. A vazão de topo deste equipamento contém o monômero, que é condensado e bombeado novamente para o processo, juntando-se ao propileno fresco. O polímero é coletado no fundo. Em muitos processos, adicionam-se agentes que

extinguem a ação de TEAL/*Donor* residuais, que poderiam voltar ao processo através do propileno reciclado.

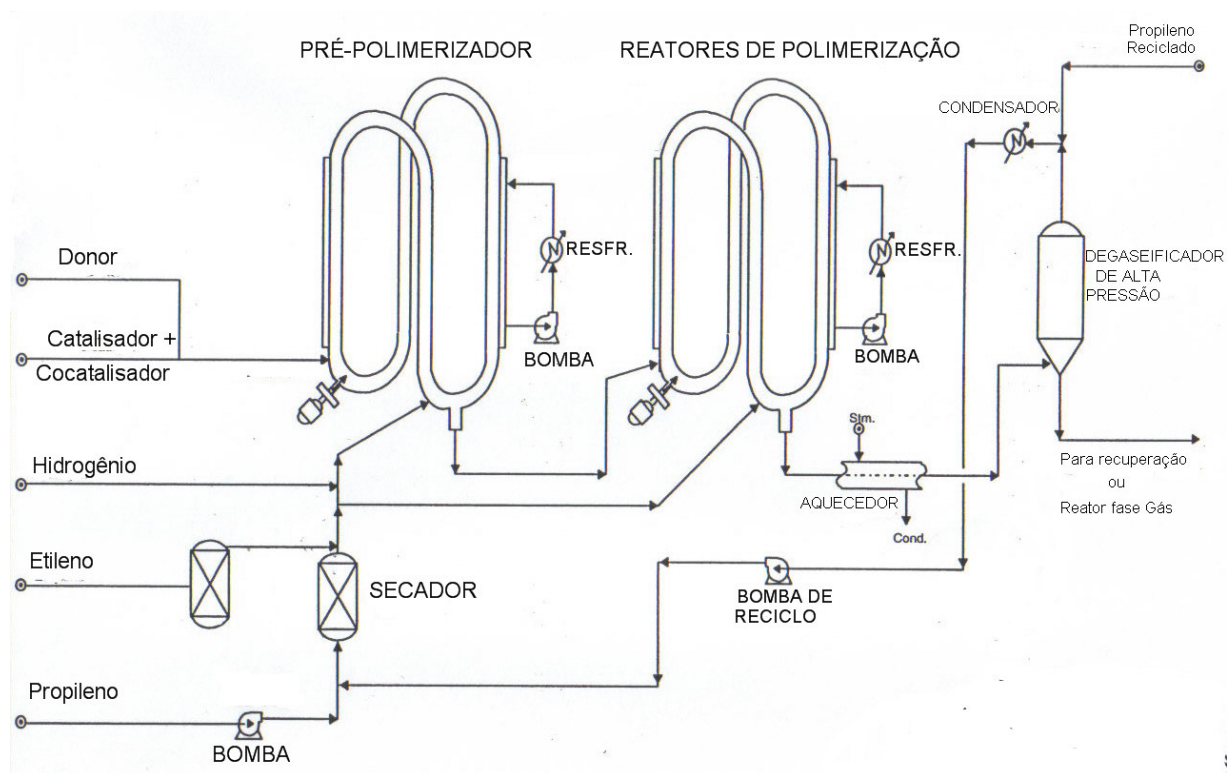


Figura 2.15 – Etapa de Reação do Processo SPHERIPOL: reatores *loop* (Chem Systems, 2000).

No caso de produção de homopolímeros, o pó coletado no fundo do degaseificador de alta pressão é conduzido até um filtro de baixa pressão. Em seguida, passa pelo *Steamer*, em que ocorre desativação dos resíduos de catalisador e são eliminados os hidrocarbonetos dissolvidos. O polímero é seco e enviado para o silo de pó. O monômero ainda presente na corrente do *Steamer* é comprimido e levado até a seção de recuperação de monômero. A partir daí, o pó é direcionado à extrusão. Com a aditivação adequada, o pó é fundido e obtêm-se os grãos de polipropileno.

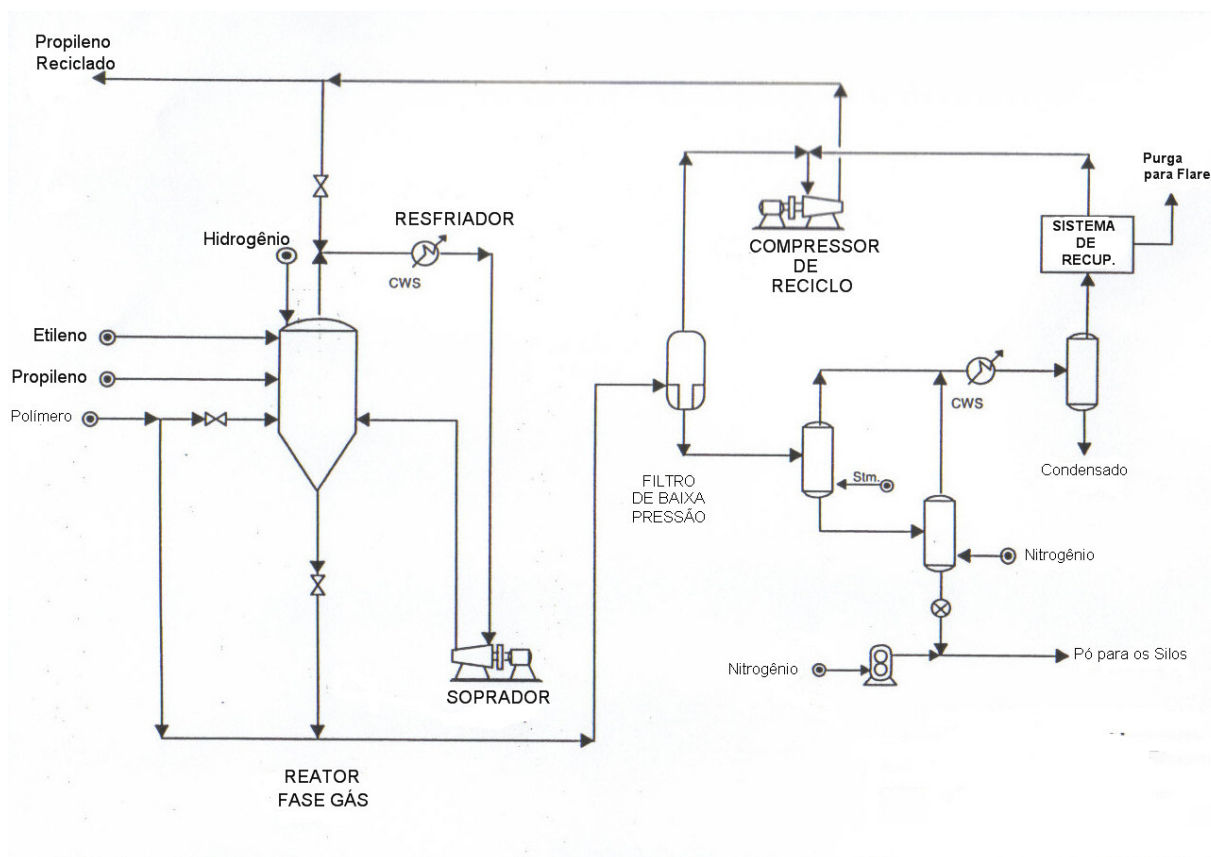


Figura 2.16 – Etapa de recuperação do propeno (Chem Systems, 2000).

No caso de produção de copolímero de impacto, o polímero extraído no fundo do degaseificador de alta pressão é conduzido ao reator de fase gás. Neste reator, uma fase borracha de etileno-propileno é adicionada à matriz homopolimérica oriunda da polimerização nos *loops*, para produzir copolímeros heterofásicos de alto impacto. O calor de reação é removido na corrente de recirculação do gás fluidizado, mantendo a temperatura sob controle. A exemplo do que ocorre com os homopolímeros, o pó é conduzido a um filtro de baixa pressão, ao *Steamer*, à unidade de secagem e, em seguida, transferido ao sistema de extrusão.

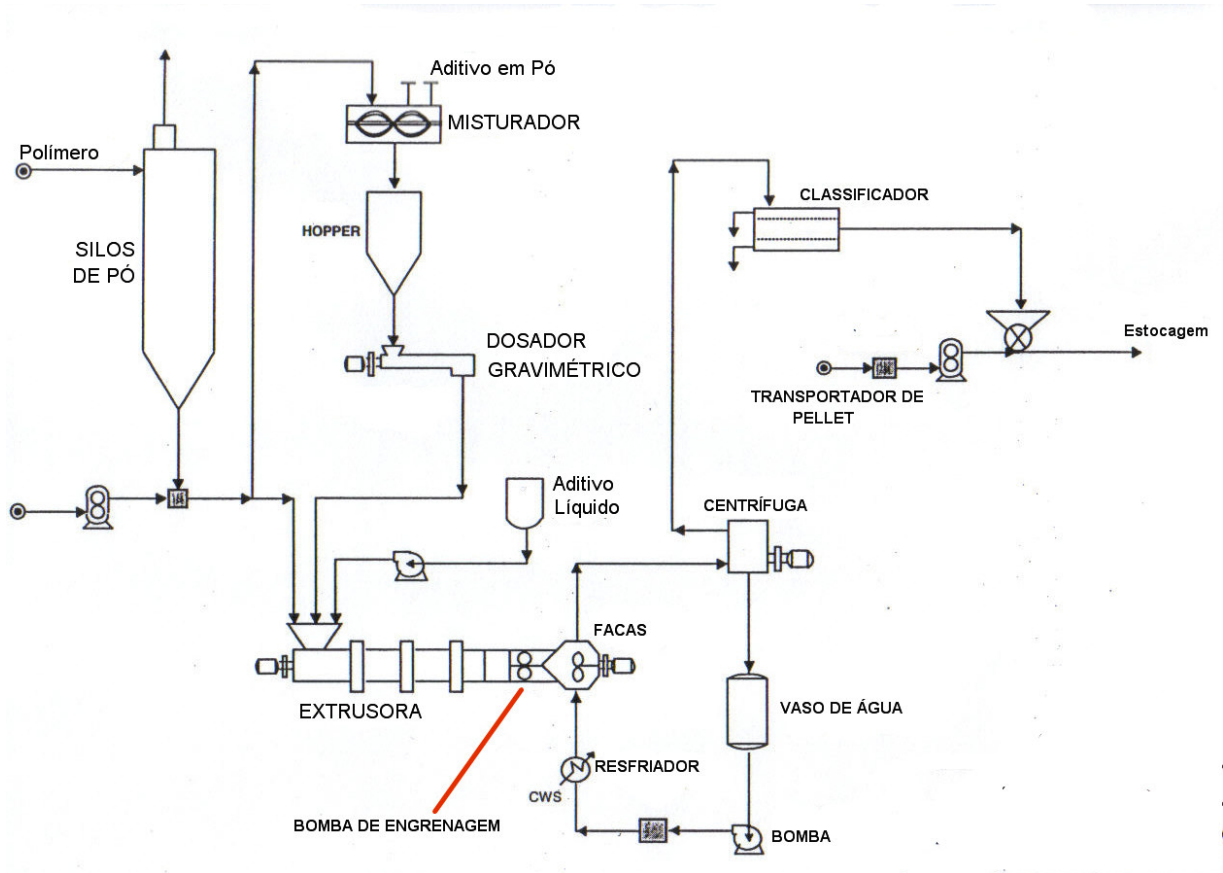


Figura 2.17 – Transporte Pneumático e Extrusão (Chem Systems, 2000).

Urdampilleta et al (2006) estudaram a origem da heterogeneidade em polipropileno de alto impacto. Uma simples observação nas partículas do produto obtido mostra que o produto é heterogêneo, tanto em termos da distribuição do tamanho de partículas como em termos da aparência dessas partículas. A heterogeneidade está intimamente ligada ao desempenho final do produto e é resultado da configuração do processo.

2.6 Reatores *loop* do processo SPHERIPOL

As tecnologias de reatores *loop* surgiram como uma opção competitiva para a produção comercial de poliolefinas, estando diretamente ligadas ao desenvolvimento de catalisadores de alto desempenho (Zacca,1993). Melo (2000) aborda detalhes adicionais sobre a construção e operação de reatores tubulares do tipo *loop*, além de abordar aspectos sobre a estabilidade desses sistemas.

Os reatores *loop* são utilizados tanto em processo *lama* quanto em processo *massa*, sendo constituídos por reatores tubulares unidos em série. A **Figura 2.18** ilustra este tipo de reator.

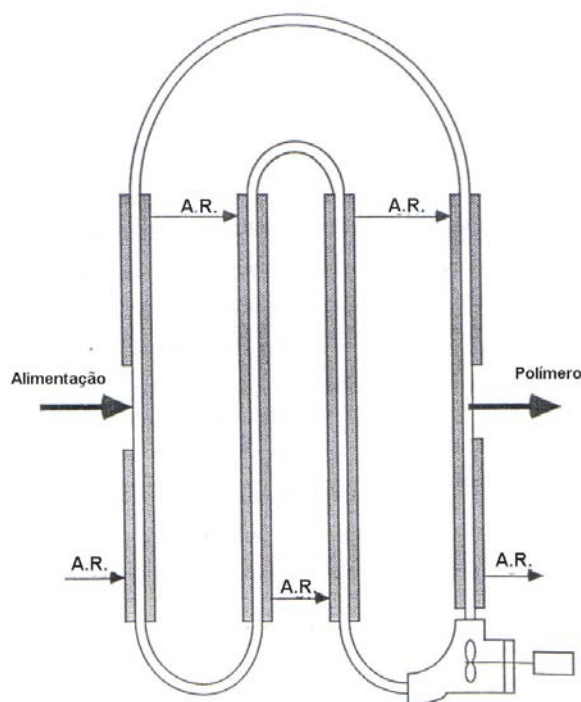


Figura 2.18 – Reator tubular tipo *loop* (Zacca, 1993)

A.R. = Água de resfriamento da camisa

Uma bomba de dispersão axial promove o movimento da massa reacional dentro do *loop*. As secções tubulares possuem área (diâmetro nominal) uniforme, sem qualquer região de contração que possa dificultar o livre fluxo dos reagentes.

Em condições de partida, o reator é completamente preenchido com propileno, que permanece em recirculação até que o catalisador e o hidrogênio sejam adicionados. A operação normal também requer que o reator esteja completamente preenchido. O sistema de circulação de um *loop* é projetado de maneira a garantir altas velocidades de circulação e grande eficiência de mistura de todos os componentes. Industrialmente o reator *loop* possui uma jaqueta de resfriamento que o recobre parcialmente. Implementada de forma concêntrica à seção tubular do *loop*, esse sistema remove o calor de reação, uma vez que a reação de obtenção de polipropileno é muito exotérmica.

O monômero, o sistema catalítico e o hidrogênio são alimentados de maneira contínua. A concentração de partículas do polímero é extremamente alta, permitindo remoção do polímero em uma região inferior de uma das pernas do reator. Pode ocorrer uma pequena decantação das partículas em suspensão, aumentando sua concentração em determinadas regiões do equipamento. Mantém-se fluxo contínuo na corrente de saída.

As altas taxas de reciclo permitem operações com concentrações elevadas. Isso representa um avanço sobre os tanques agitados, já que limitações de eficiência de mistura e troca térmica são comuns quando são utilizadas grandes concentrações de partículas. As partículas são mantidas em suspensão graças ao limite turbulento. Ao mesmo tempo, a alta razão comprimento/diâmetro combinada com as altas velocidades de recirculação promovem boas condições de transferência de calor. Isso gera uma alta produtividade/unidade de volume, em comparação com outros tipos de reatores. Ao mesmo tempo, a energia fornecida para esse sistema é muito pequena, como resultado do eficiente mecanismo de agitação, dos altos coeficientes de troca térmica, da grande área superficial para transferência de calor e da pequena perda de carga ao longo dos tubos.

Condições de operação típicas são 70-80 °C e 35-40 atm (ZACCA, 1995). A bomba de recirculação tem condição normal de operação de 50 m³/h, com velocidades de recirculação de 3-5 m/s.

2.6.1 Controles regulatórios do reator *loop*

Para um reator *loop* da tecnologia Montell (Spheripol), os principais controles regulatórios estão esquematizados na **Figura 2.19**.

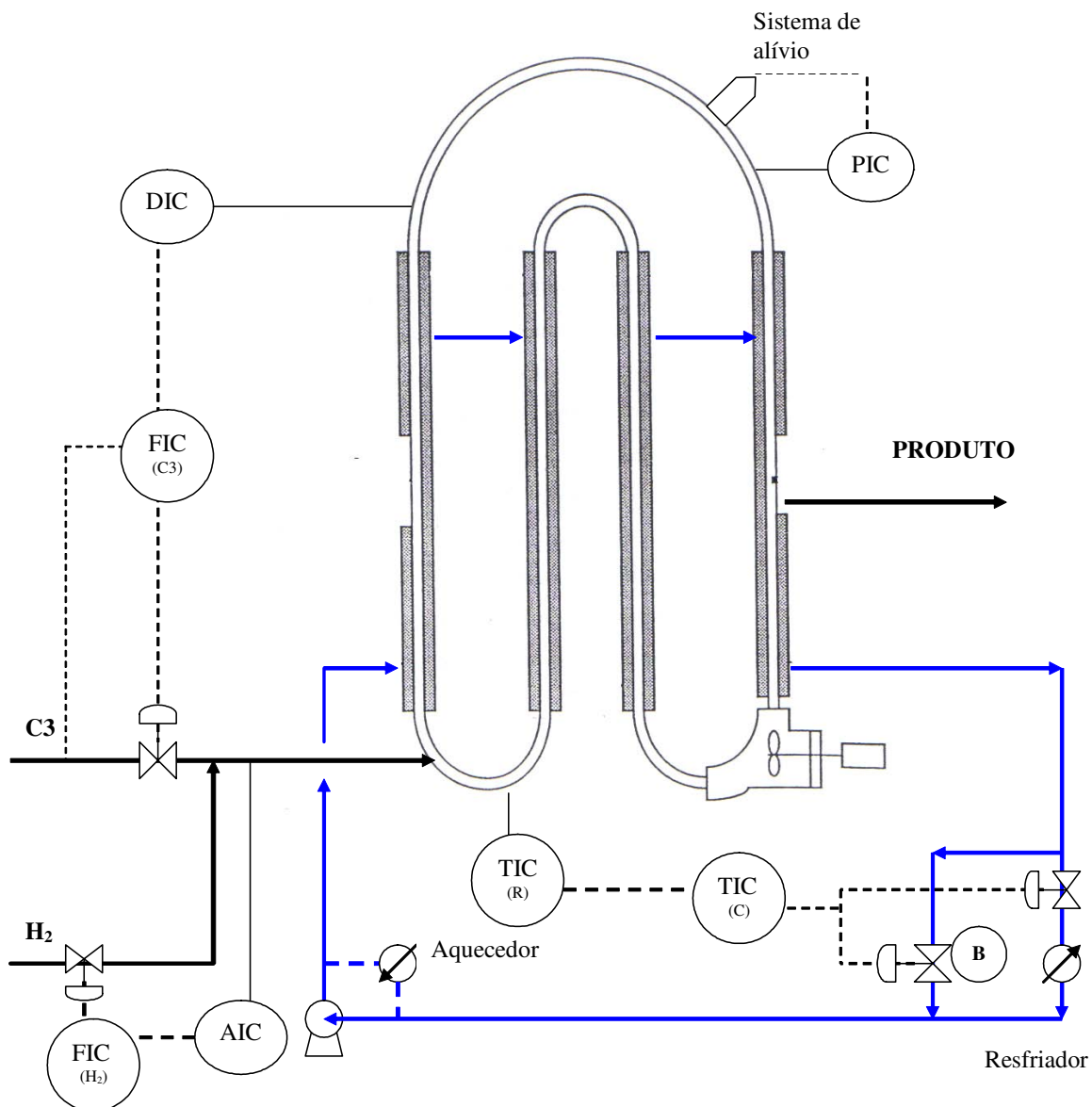


Figura 2.19 – Principais mecanismos de controle do reator *loop*³.

A-) Efeito do Propileno

- ✓ À medida que o fluxo de propileno aumenta, diminui o tempo de residência do catalisador nos reatores. Pelo fato do tempo de permanência do catalisador nos reatores se reduzir, menos polímero é produzido por causa do reduzido tempo de contato entre o propileno e o catalisador, causando uma queda na densidade do

³ DIC - Indicação e controle de densidade; PIC – Indicação e controle de pressão; FIC – Indicação e controle de vazão; TIC – Indicação e controle de temperatura; AIC – Analisador (cromatógrafo): indicação e controle; ----- : Sinal elétrico; _____: Conexão ao Processo. Nomenclatura ISA (Murrill, 2000).

reator. Assim, a densidade do produto no reator loop é inversamente proporcional ao fluxo de polipropileno.

- ✓ Na prática, o operador entra com o dado da densidade desejada, que varia de acordo com a característica do produto desejado. O controlador de densidade (DIC) está em cascata com o controle de vazão de propileno [FIC (C3)]: ou seja, ao entrar com o valor de densidade no DIC, este manda um *set-point* (SP) para o controle de vazão de propileno. Caso o FIC não esteja em cascata e sim no módulo automático, entra-se com o valor de vazão de propileno diretamente neste controlador e o DIC passa a ser uma indicação.
- ✓ A diminuição da vazão de propileno é acompanhada do aumento de densidade, aumento da potência da bomba de recirculação do reator e redução da produção.

B-) Alimentação de Catalisador

- ✓ A vazão de catalisador é alterada para que seja possível controlar a carga dos reatores e a produção.
- ✓ Quando se aumenta o fluxo de catalisador, a vazão de propileno aumenta, para que a densidade seja mantida fixa. Isso ocorre porque a densidade tende a aumentar por causa da maior concentração de catalisador. A produção de polímero então aumenta. O fluxo de água para a camisa do reator de pré-polimerização aumenta, para remover a quantidade adicional de calor gerado.
- ✓ O SP do controlador de temperatura da água da camisa é então reduzido, para manter os reatores *loop* a uma temperatura constante.

C-) Alimentação da Razão TEA/Donor

- ✓ TEA é o ativador do catalisador. Sem ele, não existiria a reação de polimerização.

- ✓ O *donor* impacta a qualidade do polímero. Usando-o em quantidade insuficiente, produz-se alto teor de material solúvel em xileno (XS). Por outro lado, caso se perca o controle da vazão de *donor*, é necessário injetar CO no reator e interromper a ação do catalisador.
- ✓ A razão TEA/Donor tem impacto sobre a carga (produção) da planta. Quando se reduz a razão TEA/Donor, também se reduz a velocidade de reação, já que o *donor* tem efeito redutor sobre a atividade do catalisador.
- ✓ Na folha de receitas para produção de uma determinada especificação do produto, existem os valores das razões mássicas de TEA/C3 e de TEA/*Donor*.
- ✓ O operador entra com o valor de TEA/C3. Este valor é, por sua vez, multiplicado pela vazão de propileno [FIC(C3)], resultando na vazão de TEA.
- ✓ O operador também entra com os dados de *Donor*/C3. O fluxo de *Donor* é calculado pela multiplicação do valor inserido pelo operador pela vazão de propileno.
- ✓ Para reduzir a razão TEA/*Donor*, o operador deve aumentar a vazão de Donor. Conseqüentemente, ocorre uma redução na velocidade de produção, dependendo da severidade da diminuição desta razão. O fluxo de propileno para o reator *loop* é então reduzido, para manter a densidade. Os SP dos controladores de temperatura das camisas do *loop* aumentarão, para manter a temperatura constante.
- ✓ Os resultados de laboratório mostram baixos teores de XS em função do aumento da vazão de *donor*.

D-) Alteração da Temperatura dos Reatores Loop

- ✓ A temperatura afeta diretamente a densidade da mistura reacional. A expansão (aumento de temperatura) ou contração (redução na temperatura) do propileno não reagido é responsável pela variação da densidade.

- ✓ Normalmente, a temperatura não varia muito entre as diversas especificações de produto. Conforme consta na **Figura 2.19**, existe um controlador de temperatura do *loop* que controla a temperatura da água da camisa.
- ✓ Colocando-se o [TIC(R)] do reator em automático e aumentando-se o seu SP, nota-se uma redução da densidade e, conseqüentemente, da vazão de propileno.
- ✓ O TIC(C) está em cascata com o TIC(R). O sistema de controle da água de resfriamento é do tipo *split range* (range dividido): ou seja, existe apenas uma variável medida, mas duas manipuladas. As duas válvulas de controle atuam em conjunto, de tal maneira que, sendo necessária uma temperatura mais baixa na camisa, a válvula A terá uma abertura maior do que a B, permitindo que mais água passe pelo trocador de calor e seja resfriada.

E-) Alteração da Vazão de Hidrogênio

- ✓ Um aumento na concentração de hidrogênio aumenta a produção (para uma mesma vazão de catalisador). Mas as características do produto, como o índice de fluidez, se alteram, pois o hidrogênio controla o comprimento das cadeias do polímero.
- ✓ As receitas para cada especificação de produto contêm o valor desejável da concentração de hidrogênio em ppm.
- ✓ A concentração de hidrogênio na linha de alimentação do reator de loop é controlada por um analisador (AIC), constituído por um cromatógrafo em linha, que está em cascata com a vazão de hidrogênio [FIC(H₂)].
- ✓ Aumentado-se o fluxo de hidrogênio, aumenta-se a velocidade de reação. A densidade tende a aumentar e, com isso, o fluxo de propileno para o reator é aumentado.
- ✓ O índice de fluidez (MI) aumenta com o aumento do teor de hidrogênio.

2.6.2 Múltiplos Reatores de *Loop*

Em processos industriais, observa-se a presença de mais de um reator *loop* em série. A estratégia de controle, neste caso, é idêntica, independente do número de reatores (NR). O catalisador é usualmente adicionado apenas no primeiro reator de série.

Usa-se o termo *split* (divisão) para indicar a quantidade de propileno que é adicionada a cada reator. Valores típicos são 60% para o primeiro *loop* e 40% para o segundo. Além disso, deve-se ter em mente que apenas 50% do valor do propileno adicionado aos *loops* é convertido. Por exemplo, adicionando 120 kg/h no primeiro reator, produz-se 60 kg/h de PP e sobram 60 kg/h de C3 não reagido. Essa massa reacional alimenta o segundo reator. Além disso, uma corrente alternativa de C3 e/ou H₂ será adicionada. Essas proporções são mantidas, em geral, para que se garanta uma concentração de lama, ao final dos NR, de 50% PP + 50% C3. Isso se torna necessário para que haja um perfeito escoamento da lama através da tubulação de flash, região do processo que promove a evaporação do C3 para posterior recuperação.

3. CINÉTICA DE REAÇÃO & MODELAGEM MATEMÁTICA DO REATOR

3.1 Equações Cinéticas

Descreve-se nesta seção a cinética de polimerização do propileno. As equações aqui representadas são suficientes para descrever o comportamento de uma série de catalisadores industriais. Esta metodologia pode ser aplicada a catalisadores de cromo, a metallocenos e a catalisadores Ziegler-Natta. As deduções que seguem tomam como base este último tipo de catalisador, uma vez que ele é amplamente usado em plantas industriais.

Vários autores já evidenciaram que a complexidade química dos processos de polimerização de olefinas com catalisadores tipo Ziegler-Natta leva ao postulado de mecanismos cinéticos compostos de diversas etapas de reação. Chen (1978) e Hutchinson (1990) (apud Melo, 2000) foram os pioneiros no desenvolvimento desse conceito. Zacca (1991) elaborou um modelo cinético de sítios múltiplos para este tipo de catalisador, aperfeiçoando, assim, o conceito de mecanismo cinético composto por diversas etapas. Neste trabalho, usou-se o modelo cinético proposto por Zacca (1995) com algumas simplificações para descrever a polimerização do propeno em massa.

As etapas levadas em questão são cinco:

a-) Ativação dos Sítios Potenciais: etapa em que um sítio potencial (S_p) do catalisador é convertido em um sítio ativo livre (P_0). Muitos mecanismos de ativação são propostos pela literatura. Este trabalho considera que a ativação dos sítios é feita estritamente pelo co-catalisador (Ac).

b-) Iniciação: durante esta etapa, uma nova cadeia polimérica começa a ser formada. Um sítio livre ativo (P_0) reage com uma molécula de monômero (M), que neste trabalho é o propileno produzindo um sítio ativo de ocupação 1 (P_1). A reação é considerada de primeira ordem para cada componente da reação.

c-) Propagação da Cadeia: é o mecanismo em que se verifica o crescimento da cadeia polimérica. Uma nova molécula de monômero (M) é inserida na cadeia polimérica viva (P_i), aumentando o comprimento da cadeia em uma unidade (P_{i+1}).

d-) Transferência de Cadeia: é um tipo de reação que finaliza a cadeia polimérica ativa, produzindo uma cadeia inativa de polímero e um sítio ativo vago. Geralmente, um agente de transferência de cadeia reage com o sítio ativo, desfazendo a ligação com a cadeia polimérica ativa. Com isso, interrompe-se o crescimento da cadeia, formando-se o polímero morto (Q). Muitos agentes de transferência de cadeia e mecanismos são propostos para esta etapa de reação. Foram consideradas as reações de transferência de cadeia promovidas pelo hidrogênio (H_2), monômero (M) e a transferência.

e-) Desativação do Sítio Catalítico: é etapa final, em que se perde a atividade do sistema catalítico durante a polimerização. Neste trabalho, esta etapa foi considerada como consequência da desativação espontânea das espécies cataliticamente ativas P_0 e P_i .

A **Tabela 3.1** traz o resumo das principais reações envolvidas em cada uma das etapas do processo de polimerização, bem como as respectivas taxas de reação das espécies envolvidas.

Tabela 3.1– Mecanismo de polimerização.

Ativação do sítio:		
$S_p + Ac \xrightarrow{k_A} P_0$	$R_A = k_A \cdot [S_p] \cdot [Ac]$	(3.1)
Iniciação da cadeia:		
$P_0 + M \xrightarrow{k_{P_0}} P_1$	$R_{P_0} = k_{P_0} \cdot [P_0] \cdot [M]$	(3.2)
Propagação da cadeia:		
$P_i + M \xrightarrow{k_P} P_{i+1}$	$R_{P_i} = k_P \cdot [P_i] \cdot [M]$	(3.3)
Transferência de cadeia:		
$P_i + H_2 \xrightarrow{k_{TH}} P_0 + Q_i$	$R_{TH} = k_{TH} \cdot [P_i] \cdot [H_2]$	(3.4)
$P_i + M \xrightarrow{k_{TM}} P_1 + Q_i$	$R_{TM} = k_{TM} \cdot [P_i] \cdot [M]$	(3.5)
$P_i \xrightarrow{k_{TE}} P_0 + Q_i$	$R_{TE} = k_{TE} \cdot [P_i]$	(3.6)
Desativação do sítio:		
$P_i \xrightarrow{k_D} S_D + Q_i$	$R_D = k_D \cdot [P_i]$	(3.7)
$P_0 \xrightarrow{k_{D_0}} S_D$	$R_{D_0} = k_{D_0} \cdot [P_0]$	(3.8)

Zacca (1993) e Reginato (2003) descrevem mecanismos com maior número de etapas elementares, considerando-se, a ação de contaminante. Simplificações são feitas para que as etapas mais importantes sejam consideradas.

Com base nas taxas individuais de cada componente em cada uma das etapas elementares de reação, foram definidas as taxas globais de cada componente, conforme apresentado a seguir:

✓ **Monômero (M):**

$$R_M = -R_{P_0} - \sum_{i=1}^{\infty} R_{P_i} - R_{TM} \quad (3.9)$$

$$R_M = -k_{P_0} \cdot P_0 \cdot M - k_P \cdot M \cdot \sum_{i=1}^{\infty} (P_i) - k_{TM} \cdot M \cdot \sum_{i=1}^{\infty} (P_i) \quad (3.10)$$

✓ **Sítio Potencial (S_p):**

$$R_{S_p} = -R_A \quad (3.11)$$

$$R_{S_p} = -k_A \cdot S_p \cdot Ac \quad (3.12)$$

✓ **Catalisador ativo livre (P₀):**

$$R_{P_0 total} = R_A - R_{P_0} + R_{TH} + R_{TE} - R_{D_0} \quad (3.13)$$

$$R_{P_0 total} = k_A \cdot S_p \cdot A - k_P \cdot P_0 \cdot M + k_{TH} \cdot \sum_{i=1}^{\infty} (P_i \cdot H_2) + k_{TE} \cdot \sum_{i=1}^{\infty} P_i - k_D P_0 \quad (3.14)$$

✓ **Hidrogênio (H₂):**

$$R_H = -R_{TH} \quad (3.15)$$

$$R_H = -k_{TH} \cdot H_2 \cdot \sum_{i=1}^{\infty} (P_i) \quad (3.16)$$

✓ **Co-catalisador (A):**

$$R_{Ac} = -R_A \quad (3.17)$$

$$R_{Ac} = -k_A \cdot S_p \cdot Ac \quad (3.18)$$

✓ **Cadeias ativas de polímeros (P_i) – Polímero “vivo”**

A taxa de variação de todas as espécies (P_i) é resultante da soma das equações balanço de P_i para i=1...∞.

Para i=1:

$$R_{P_1} = k_P \cdot M \cdot P_0 - k_P \cdot M \cdot P_1 - k_{TH} \cdot H \cdot P_1 - k_{TE} \cdot P_1 + k_{TM} \cdot M \cdot \sum_{i=1}^{\infty} (P_i) - k_{TM} \cdot M \cdot P_1 - k_D P_1 \quad (3.19)$$

Para $i > 1$:

$$R_{P_i} = k_P \cdot M \cdot P_{i-1} - k_P \cdot M \cdot P_i - k_{TH} \cdot H \cdot P_i - k_{TE} \cdot P_i - k_{TM} \cdot M \cdot P_i - k_D \cdot P_i \quad (3.20)$$

Aplicando-se o somatório $\sum_{i=2}^{\infty}$ e multiplicando-se ambos os lados da **Equação (3.20)** por i^k , tem-se:

$$\begin{aligned} \sum_{i=2}^{\infty} i^k R_{P_i} &= k_P \cdot M \cdot \sum_{i=2}^{\infty} i^k P_{i-1} - k_P \cdot M \cdot \sum_{i=2}^{\infty} i^k P_i - k_{TH} \cdot H \cdot \sum_{i=2}^{\infty} i^k P_i \\ &\quad - k_{TE} \cdot \sum_{i=2}^{\infty} i^k P_i - k_{TM} \cdot M \cdot \sum_{i=2}^{\infty} i^k P_i \\ &\quad - K_D \sum_{i=2}^{\infty} i^k P_i \end{aligned} \quad (3.21)$$

A soma das **Equações (3.19)** e **(3.21)** resulta em:

$$\begin{aligned} \sum_{i=2}^{\infty} i^k R_{P_i} + R_{P_1} &= k_P \cdot M \cdot \sum_{i=2}^{\infty} i^k P_{i-1} - k_P \cdot M \cdot \sum_{i=2}^{\infty} i^k P_i - k_{TH} \cdot H \cdot \sum_{n=i}^{\infty} i^k P_i \\ &\quad - k_{TM} \cdot M \cdot \sum_{i=2}^{\infty} i^k P_i - k_{TE} \cdot \sum_{i=2}^{\infty} i^k P_i - k_D \cdot \sum_{i=2}^{\infty} i^k P_i \\ &\quad + k_P \cdot M \cdot P_0 - k_P \cdot M \cdot P_1 - k_{TH} \cdot H \cdot P_1 - k_{TE} \cdot P_1 \\ &\quad + k_{TM} \cdot M \cdot \sum_{i=1}^{\infty} P_i - k_{TM} \cdot M \cdot P_1 - k_D \cdot P_1 \end{aligned} \quad (3.22)$$

Notando-se que $\sum_{i=2}^{\infty} i^k R_{P_i} + R_{P_1} = \sum_{i=1}^{\infty} i^k R_{P_i}$ e chamando-se $\sum_{i=1}^{\infty} i^k P_i = \lambda_k$, obtém-se:

$$\begin{aligned} R_{\lambda_k} &= k_P \cdot M \cdot \sum_{i=2}^{\infty} i^k P_{i-1} - k_P \cdot M \cdot \lambda_k - k_{TH} \cdot H \cdot \lambda_k - k_{TM} \cdot M \cdot \lambda_k \\ &\quad - k_{TE} \cdot \lambda_k - k_D \cdot \lambda_k + k_P \cdot M \cdot P_0 + k_{TM} \cdot M \cdot \lambda_0 \end{aligned} \quad (3.23)$$

Onde λ_k é o momento de ordem k de distribuição de massas molares do polímero vivo. A partir da **Equação (3.23)**, obtêm-se os momentos do polímero vivo.

✓ **Momento de Ordem Zero (λ_0):**

Sabe-se que $\sum_{i=2}^{\infty} i^k \cdot P_{i-1} = \sum_{i=1}^{\infty} (i+i)^k \cdot P_i$, então:

$$k=0 \rightarrow \sum_{i=1}^{\infty} P_i = \lambda_0 \quad (3.24)$$

$$R_{\lambda_0} = -k_{TH} \cdot H \cdot \lambda_0 - k_{TE} \cdot \lambda_0 - k_D \cdot \lambda_0 + k_P \cdot M \cdot P_0 \quad (3.25)$$

✓ **Momento de Ordem Um (λ_1):**

$$k=1 \rightarrow \sum_{i=1}^{\infty} (i+1) \cdot P_i = \sum_{i=1}^{\infty} i \cdot P_i + \sum_{i=1}^{\infty} P_i = \lambda_1 + \lambda_0 \quad (3.26)$$

$$R_{\lambda_1} = k_P \cdot M \cdot \lambda_0 - k_{TH} \cdot H \cdot \lambda_1 + k_{TM} \cdot M \cdot (\lambda_0 - \lambda_1) - k_{TE} \cdot \lambda_1 - k_D \cdot \lambda_1 + k_P \cdot M \cdot P_0 \quad (3.27)$$

✓ **Momento de Ordem Dois (λ_2):**

$$k=2 \rightarrow \sum_{i=1}^{\infty} (i+1)^2 \cdot P_i = \sum_{i=1}^{\infty} (i^2 + 2 \cdot i + 1) \cdot P_i = \lambda_2 + 2 \cdot \lambda_1 + \lambda_0 \quad (3.28)$$

$$R_{\lambda_2} = k_P \cdot M \cdot (2 \cdot \lambda_1 + \lambda_0) - k_{TH} \cdot H \cdot \lambda_2 - k_{TM} \cdot M \cdot (\lambda_0 - \lambda_2) - k_{TE} \cdot \lambda_2 - k_D \cdot \lambda_2 + k_P \cdot M \cdot P_0 \quad (3.29)$$

✓ **Concentração total de espécies ativas**

O número de espécies com atividade catalítica ativa (catalisador total) é determinado pela soma da seguinte expressão (Melo, 2000):

$$\text{Cat} = \lambda_0 + P_0 \quad (3.30)$$

Supondo que o comportamento dinâmico da espécie P_0 possa ser descrito como um estado pseudo-estacionário, consideração razoável já que as constantes cinéticas são muito elevadas, a partir da **Equação (3.14)**, obtém-se a seguinte expressão:

$$k_A \cdot S_P \cdot Ac - (k_P \cdot M + k_D) \cdot P_0 + (k_{TH} \cdot H_2 + k_{TE}) \cdot \lambda_0 = 0 \quad (3.31)$$

Logo:

$$\lambda_0 = \frac{(k_P \cdot M + k_D)}{(k_{TH} \cdot H_2 + k_{TE})} \cdot P_0 - \frac{k_A \cdot S_P \cdot Ac}{(k_{TH} \cdot H_2 + k_{TE})} \quad (3.32)$$

Para simplificar a **Equação (3.32)**, podem-se definir parâmetros α_1 e α_2 como:

$$\lambda_0 = \alpha_1 \cdot P_0 - \alpha_2 \quad (3.33)$$

onde:

$$\alpha_1 = \frac{(k_P \cdot M + k_D)}{(k_{TH} \cdot H_2 + k_{TE})} \quad (3.34)$$

$$\alpha_2 = \frac{k_A \cdot S_P \cdot Ac}{(k_{TH} \cdot H_2 + k_{TE})} \quad (3.35)$$

Assim, substituindo-se a **Equação (3.33)** na **Equação (3.30)** tem-se:

$$Cat = (\alpha_1 + 1) \cdot P_0 - \alpha_2 \quad (3.36)$$

✓ Cadeias inativas de polímeros (Q_i) – Polímero “morto”

O raciocínio utilizado para a determinação dos momentos do polímero “morto” é o mesmo empregado no caso de polímero “vivo”.

$$R_Q = R_{TH} + R_{TM} + R_{TE} + R_D \quad (3.37)$$

$$R_Q = k_{TH} \cdot H \cdot \sum_{i=1}^{\infty} P_i + k_{TM} \cdot M \cdot \sum_{i=1}^{\infty} P_i + k_{TE} \cdot P_i + k_D \cdot P_i \quad (3.38)$$

Para $i=1$:

$$R_{Q_1} = k_{TH} \cdot H \cdot P_1 + k_{TM} \cdot M \cdot P_1 + k_{TE} \cdot P_1 + k_D \cdot P_1 \quad (3.39)$$

Para $i>1$:

$$R_{Q_i} = k_{TH} \cdot H \cdot P_i + k_{TM} \cdot M \cdot P_i + k_{TE} \cdot P_i + k_D \cdot P_i \quad (3.40)$$

Aplicando-se o somatório $\sum_{i=2}^{\infty}$ e multiplicando-se ambos os lados da **Equação (3.40)** por i^k , tem-se:

$$\sum_{i=2}^{\infty} i^k \cdot R_{Q_i} = k_{TH} \cdot H \cdot \sum_{i=2}^{\infty} i^k \cdot P_i + k_{TM} \cdot M \cdot \sum_{i=2}^{\infty} i^k \cdot P_i + k_{TE} \cdot \sum_{i=2}^{\infty} i^k \cdot P_i + k_D \cdot \sum_{i=2}^{\infty} i^k \cdot P_i \quad (3.41)$$

Somando-se as **Equações (3.39) e (3.41)**:

$$\begin{aligned} \sum_{i=2}^{\infty} i^k \cdot R_{Q_i} + R_{Q_1} &= k_{TH} \cdot H \cdot \sum_{i=2}^{\infty} i^k \cdot P_i + k_{TM} \cdot M \cdot \sum_{i=2}^{\infty} i^k \cdot P_i + k_{TE} \cdot \sum_{i=2}^{\infty} i^k \cdot P_i + \\ &k_D \cdot \sum_{i=2}^{\infty} i^k \cdot P_i + k_{TH} \cdot H \cdot P_1 \\ &+ k_{TM} \cdot M \cdot P_1 + k_{TE} \cdot P_1 + k_D \cdot P_1 \end{aligned} \quad (3.42)$$

Notando-se que $\sum_{i=2}^{\infty} i^k \cdot R_{Q_i} + R_{Q_1} = \sum_{i=1}^{\infty} i^k \cdot R_{Q_i}$, e chamando-se $\sum_{i=1}^{\infty} i^k \cdot Q_i = \mu_k$, obtém-se:

$$R_{\mu_k} = k_{TH} \cdot H \cdot \mu_k + k_{TM} \cdot M \cdot \mu_k + k_{TE} \cdot \mu_k + k_D \cdot \mu_k \quad (3.43)$$

$$R_{\mu_k} = \mu_k \cdot (k_{TH} \cdot H + k_{TM} \cdot M + k_{TE} + k_D) \quad (3.44)$$

Onde μ_k é o n-ésimo momento da curva de distribuição de massas molares do polímero morto.

✓ **Momento de Ordem Zero (μ_0):**

k=0

$$R_{\mu_0} = \mu_0 \cdot (k_{TH} \cdot H + k_{TM} \cdot M + k_{TE} + k_D) \quad (3.45)$$

✓ **Momento de Ordem Um (μ_1):**

k=1

$$R_{\mu_1} = \mu_1 \cdot (k_{TH} \cdot H + k_{TM} \cdot M + k_{TE} + k_D) \quad (3.46)$$

✓ **Momento de Ordem Dois (μ_2):**

k=2

$$R_{\mu_2} = \mu_2 \cdot (k_{TH} \cdot H + k_{TM} \cdot M + k_{TE} + k_D) \quad (3.47)$$

3.2 Modelagem Matemática do Loop

3.2.1 Introdução

Um dos modelos mais completos publicados na literatura foi inicialmente implementado por Zacca (1991). Foram estudadas reações de olefinas em reatores *loop* através de modelos matemáticos abrangentes. O comportamento do *loop* foi analisado através de simulações dinâmicas, estacionárias e via análise não linear. Zacca também utilizou o modelo de dispersão axial (Levenspiel, 1999) para descrever os perfis de concentração e de temperatura ao longo do reator. O reator foi dividido em duas seções tubulares, sendo que as zonas de entrada e saída consideradas como regiões de mistura perfeita.

Para este trabalho, utilizou-se a modelagem proposta por Melo (2000), que fez uso da metodologia proposta por Zacca com algumas modificações. Para se descrever o *loop*, utiliza-se um reator tubular contínuo, cujas extremidades estão diretamente conectadas a uma região de alimentação, sendo a retirada do produto realizada em algum ponto do reator. No ponto de alimentação, ocorre mistura de duas correntes; já no ponto de retirada, ocorre uma divisão de correntes. O perfil de concentrações e temperatura ao longo do reator é obtido através do modelo de reator de fluxo empistonado, seja ela transiente ou estacionária. Este modelo representa uma idealidade, em que não há mistura na direção axial e, na direção radial, a mistura é perfeita. A velocidade de escoamento é constante ao longo do sentido radial do reator. Reatores tubulares reais apresentam desvios com relação ao modelo ideal. Correções podem ser feitas através da inclusão de um termo de mistura na direção axial no modelo matemático do reator.

3.2.2 Modelo de dispersão axial

O modelo de dispersão axial é utilizado para descrever reatores tubulares não ideais (Fogler, 1999). O escoamento não ideal dos reatores tubulares está ligado a variações radiais da velocidade de escoamento, à presença de zonas de estagnação, à recirculação de material, à formação de caminhos preferenciais e à presença de uma fase sólida (no caso de

reatores de leito fixo) – Melo, 2000. No caso de reatores sem recheio, a mistura na direção axial deve-se apenas à turbulência e pode ser levada em conta superpondo-se um mecanismo de transporte efetivo ao transporte global por escoamento empistonado. A modelagem desse mecanismo é feita através de uma analogia à lei de Fick (transferência de massa) e à Lei de Fourier (transporte de calor por condução). Assim, são definidos parâmetros de difusividades mássica e térmica.

Para definir a dispersão, usa-se aqui um exemplo proposto por Levenspiel (1999). Suponha que um pulso ideal de um dado traçador seja introduzido em um fluido que alimenta um reator tubular. O pulso se espalha à medida que passa através do vaso, conforme ilustra a **Figura 3.1**

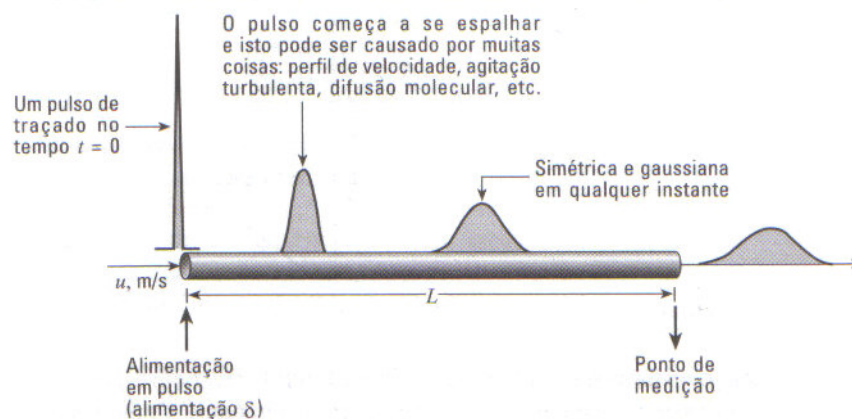


Figura 3.1 - Espalhamento do traçador, de acordo com o modelo de dispersão (Levenspiel, 1999).

Esse fenômeno é conhecido como *dispersão* ou *dispersão longitudinal*, de modo a distingui-la da difusão molecular. O coeficiente de dispersão D (m^2/s) representa o processo de espalhamento. Desta maneira:

- ✓ Dt grande significa um espalhamento rápido da curva de traçador;
- ✓ Dt pequeno significa um espalhamento lento;
- ✓ $Dt=0$ significa espalhamento inexistente (escoamento pistonado).

3.2.3 Modelagem do reator *Loop*

Para a modelagem do reator *loop*, foram consideradas as seguintes hipóteses (Melo, 2000 e Zacca, 1991):

- O reator é composto de duas seções tubulares de mesmo comprimento, e estão interconectadas;
- O trocador de calor da camisa de refrigeração cobre toda a extensão do reator;
- A dinâmica da bomba é considerada como a dinâmica de um reator CST;
- Cada seção tubular é descrita de acordo com o modelo de dispersão axial;
- A velocidade média do escoamento é constante ao longo de cada seção tubular;
- Gradientes radiais de temperatura e concentração são desprezados;
- Coeficientes de dispersão mássico e térmico globais são idênticos para todas as espécies;
- Mudanças de densidade são pouco importantes;
- Efeitos viscosos são desprezados.

A **Figura 3.2** lustra de forma esquemática o reator de *loop*. Os balanços de massa e energia devem ser feitos para cada seção tubular, bem como para a bomba, com as devidas condições de contorno iniciais.

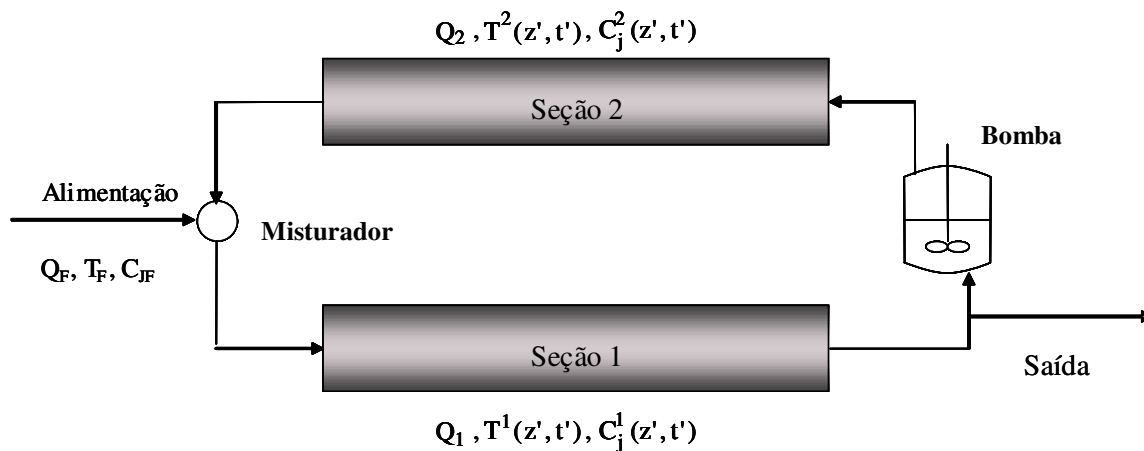


Figura 3.2- Esquema do reator *loop*.

3.2.3.1 Balanços de massa e energia

A equação de continuidade – expressa genericamente para um componente j da mistura reacional que escoar em um das seções tubulares – pode ser descrita da seguinte maneira (Bird, Stewart et al., 1960):

$$\frac{\partial C_j^i(z',t')}{\partial t'} + v_z^i \frac{\partial C_j^i(z',t')}{\partial z'} = D_m \frac{\partial^2 C_j^i(z',t')}{\partial z'^2} - R_j^i(z',t') \quad (3.48)$$

onde $C_j^i(z',t')$ representa a concentração do componente j na seção tubular i, v_z^i é a velocidade média de escoamento na seção tubular i, D_m é o coeficiente de dispersão mássica e $R_j^i(z',t')$ representa a taxa de reação do componente j numa dada seção tubular i. As variáveis independentes t' e z' são as coordenadas tempo e posição longitudinal, respectivamente. O índice “i” sobrescrito refere-se à seção tubular em que o balanço de massa é efetuado.

O mesmo raciocínio empregado ao balanço de massa pode ser estendido ao balanço de energia. São feitas as simplificações usuais da equação geral de energia: desprezam-se o trabalho de expansão, os efeitos térmicos devido à viscosidade, efeitos de campos externos, radiação, transporte de calor por condução e calores de mistura (Froment e Bischoff, 1990). Dessa maneira, o balanço de energia para cada uma das seções tubulares pode ser escrito:

$$\begin{aligned} \frac{\partial T^i(z',t')}{\partial t'} + v_z^i \frac{\partial T^i(z',t')}{\partial z'} = D_t \frac{\partial^2 T^i(z',t')}{\partial z'^2} + \\ \frac{1}{\rho(z',t').c_p(z',t')} \cdot (-\Delta H) \cdot R_j^i(z',t') + \frac{4U_{tubos}}{d} [T_c - T^i(z',t')] \end{aligned} \quad (3.49)$$

onde $T(z',t')$ é a temperatura em um dado ponto do reator num dado instante de tempo, D_t é o coeficiente de dispersão térmica, $\rho(T)$ e $c_p(T)$ são a densidade e a capacidade calorífica da mistura, respectivamente, $(-\Delta H)$ é a entalpia da reação, U_{tubos} é o coeficiente de troca térmica na parede do reator, d é o diâmetro interno das seções tubulares e T_c é a temperatura da camisa de resfriamento.

3.2.3.2 Condições de contorno e iniciais:

Como um reator do tipo tanque agitado (bomba) conecta as duas seções tubulares, as condições de contorno na saída da seção tubular 1 e na entrada da seção tubular 2 são descritas como sugerido por Danckwerts (1953). Ou seja, condições de contorno do tipo fechado-fechado são adotadas para cada seção tubular. Para a entrada da seção tubular 1 as condições de contorno de Danckwerts (1953) são adotadas. Assim, tem-se:

$$Q_f C_{jf} + Q_2 C_j^2(L, t') = Q_1 C_j^1(0, t') - D_m A \left. \frac{\partial C_j^1(z', t')}{\partial z'} \right|_{z'=0} \quad (3.50)$$

$$Q_f T_f + Q_2 T^2(L, t') = Q_1 T^1(0, t') - D_t A \left. \frac{\partial T^1(z', t')}{\partial z'} \right|_{z'=0} \quad (3.51)$$

onde A é a área da seção transversal do reator.

Na saída da seção tubular 1 tem-se apenas uma separação de correntes, sendo parte do material retirado do sistema e o restante re-circulado. A continuidade das variáveis de estado deve ser assegurada neste ponto. Assim:

$$C_j^1(L, t') = C_j^2(0, t') \quad (3.52)$$

$$T^1(L, t') = T^2(0, t') \quad (3.53)$$

O sistema é considerado fechado. Isto significa que a dispersão de material ocorre apenas dentro do reator. Fora do reator considera-se escoamento puramente convectivo. Um balanço de massa no ponto de retirada de material fornece, então:

$$Q_1 C_j^1(L, t') - D_m A \left. \frac{\partial C_j^1(z', t')}{\partial z'} \right|_{z'=L} = Q_2 C_j^2(0, t') - D_m A \left. \frac{\partial C_j^2(z', t')}{\partial z'} \right|_{z'=0} + Q_f C_j^1(L, t') \quad (3.54)$$

Mas, como $Q_2 = Q_1 - Q_f$ a **Equação (3.56)** pode ser simplificada para:

$$\left. \frac{\partial C_j^1(z', t')}{\partial z'} \right|_{z'=L} = \left. \frac{\partial C_j^2(z', t')}{\partial z'} \right|_{z'=0} . \quad (3.55)$$

De forma análoga, um balanço de energia no ponto de separação leva a:

$$\left. \frac{\partial T^1(z', t')}{\partial z'} \right|_{z'=L} = \left. \frac{\partial T^2(z', t')}{\partial z'} \right|_{z'=0} . \quad (3.56)$$

Para a saída da seção tubular 2 as condições de Danckwerts podem ser aplicadas.

$$\left. \frac{\partial C_j^2(z', t')}{\partial z'} \right|_{z'=L} = 0 \quad (3.57)$$

$$\left. \frac{\partial T^2(z', t')}{\partial z'} \right|_{z'=L} = 0 . \quad (3.58)$$

Além das condições de contorno, as equações diferenciais parciais do modelo do reator também necessitam de condições iniciais para a variável tempo. De uma forma genérica, estas condições podem ser escritas como segue:

$$C_j^i(z, 0) = C_{j0}^i(z) \quad (3.59)$$

$$T^i(z, 0) = T_0^i(z) \quad (3.60)$$

3.2.4 Adimensionamento das Variáveis do Modelo Matemático

Ao se adimensionar as variáveis do modelo, confere-se um significado de independência do sistema de unidades escolhidos (Aris, 1978, apud Melo 2000). Após o adimensionamento, pode-se condensar os parâmetros que aparecem nas equações em grupos de parâmetros que representam melhor as propriedades intrínsecas do sistema em estudo.

Neste trabalho, foram feitas as seguintes mudanças de variáveis a fim de adimensionar as equações do modelo:

$$z = \frac{z'}{L} \quad (3.61)$$

$$t = \frac{t'}{L/v_z^1} \quad (3.62)$$

$$y_j^i(z, t) = \frac{C_j^i(z, t)}{C_{Mf}} \quad (3.63)$$

$$\theta^i(z, t) = \frac{T_i(z, t)}{T_f} \quad (3.64)$$

onde C_{Mf} e T_f são, respectivamente, a concentração de monômero e a temperatura na corrente de alimentação do reator.

Em cada seção tubular, a variável espacial z encontra-se no intervalo $0 \leq z \leq 1$. Assim, substituindo-se as **Equações (3.61) a (3.64)** nas **Equações (3.48) e (3.49)**, de balanço de massa e energia:

$$\frac{\partial y_j^i(z, t)}{\partial t} + \lambda^i \frac{\partial y_j^i(z', t')}{\partial z} = \frac{1}{Pe_m^i} \frac{\partial^2 y_j^i(z, t)}{\partial z^2} - Da^i \mathfrak{R}_j^i(z, t) \quad (3.65)$$

$$\frac{\partial \theta^i(z, t)}{\partial t} + \lambda^i \frac{\partial \theta^i(z, t)}{\partial z} = \frac{1}{Pe_t^i} \frac{\partial^2 \theta^i(z, t)}{\partial z^2} + B(z, t).Da^i \mathfrak{R}_j^i(z, t) + \beta^i(z, t)[\theta_c - \theta^i(z, t)] \quad (3.66)$$

onde:

$$Pe_m^i = \frac{v_z^i L}{D_m} : \text{é o número de Peclet de massa na seção tubular } i,$$

$$Pe_t^i = \frac{v_z^i L}{D_t} : \text{é o número de Peclet térmico na seção } i,$$

$$Da^i = \frac{R_{Mf} L}{v_z^i C_{Mf}} : \text{é o número de Damköhler na seção } i,$$

$$B(z,t) = \frac{(-\Delta H).C_{Mf}}{\rho(z,t)c_p(z,t)T_F} : \text{é o aumento adimensional adiabático de temperatura,}$$

$$\beta^i(z,t) = \frac{4U_{tubos} L}{\rho(z,t)c_p(z,t)v_z^i d} : \text{é o coeficiente de troca térmica adimensional na seção } i,$$

$$\mathfrak{R}_j^i(z,t) = \frac{R_j^i(z,t)}{R_{Mf}} : \text{é a taxa de reação adimensional para o componente } j \text{ na seção } i,$$

$$\theta_c = \frac{T_c}{T_f} \quad \text{e} \quad \lambda^i = \frac{v_z^i}{v_z^1}, i=1,2.$$

3.2.5 Razão de Reciclo

De acordo com Melo (2000,) a razão de reciclo é definida de duas formas:

i-) Razão entre a vazão volumétrica da corrente de reciclo e da corrente de alimentação (Rec):

$$Rec = \frac{Q^2}{Q_f} \quad (3.67)$$

ii-) Razão entre a vazão volumétrica da corrente de reciclo e da corrente principal (α).

$$\alpha_{Rec} = \frac{Q^2}{Q^1} \quad (3.68)$$

A relação entre Rec e α é dada por:

$$\alpha = \frac{Rec}{Rec+1} \quad \text{e} \quad Rec = \frac{\alpha}{1-\alpha}$$

Uma vez que as concentrações das espécies em solução foram adimensionadas pela concentração do monômero na alimentação, um único número de Damköhler pode ser escrito. Além disso, como o comprimento das seções tubulares é constante e também a taxa

de consumo de monômero e sua respectiva concentração na corrente de alimentação, o número de Damköhler depende apenas da velocidade local de escoamento. Portanto, $Da^2 > Da^1$, pois tem-se sempre que $v_z^1 > v_z^2$.

Quando as razões de reciclo são altas, $v_z^1 \approx v_z^2$, resultando em $Da^2 \approx Da^1$. Os números de Peclet e o coeficiente de troca térmica adimensional são também dependentes da seção tubular em que são calculados.

Após adimensionamento, as condições de contorno para as **Equações (3.65) e (3.66)** são dadas por:

$$f_j(1-\alpha) + \alpha y_j^2(1,t) = y_j^1(0,t) - \frac{1}{Pe_m^1} \frac{\partial y_j^1(z,t)}{\partial z} \Big|_{z=0} \quad (3.69)$$

$$(1-\alpha) + \alpha \theta^2(1,t) = \theta^1(0,t) - \frac{1}{Pe_t^1} \frac{\partial \theta^1(z,t)}{\partial z} \Big|_{z=0} \quad (3.70)$$

$$y_j^1(1,t) = y_j^2(0,t) \quad (3.71)$$

$$\theta^1(1,t) = \theta^2(0,t) \quad (3.72)$$

$$\frac{\partial y_j^1(z,t)}{\partial z} \Big|_{z=1} = \frac{\partial y_j^2(z,t)}{\partial z} \Big|_{z=0} \quad (3.73)$$

$$\frac{\partial \theta^1(z,t)}{\partial z} \Big|_{z=1} = \frac{\partial \theta^2(z,t)}{\partial z} \Big|_{z=0} \quad (3.74)$$

$$\frac{\partial y_j^2(z,t)}{\partial z} \Big|_{z=1} = 0 \quad (3.75)$$

$$\frac{\partial \theta^2(z,t)}{\partial z} \Big|_{z=1} = 0 \quad (3.76)$$

onde $f_j = C_{jf}/C_{Mf}$.

A **Equação (3.67)** demonstra que a razão de reciclo encontra-se dentro do intervalo $0 \leq \text{Rec} \leq \infty$. O tipo de mistura que se estabelece no reator está intimamente ligado ao efeito da razão de reciclo. Dessa forma, quando $\text{Rec} \rightarrow \infty$ ($Q_F \rightarrow 0$), o reator *loop* apresenta comportamento semelhante ao reator tanque de mistura perfeita.

3.3. RESOLUÇÃO DO MODELO MATEMÁTICO

O modelo matemático do reator *loop* consiste de um sistema acoplado de equações diferenciais parciais e condições de contorno e iniciais (Melo, 2000). Por apresentar termos não-lineares, este sistema não possui solução analítica. Assim, será resolvido numericamente pelo método de aproximações quadráticas em elementos finitos.

3.3.1 Método de aproximações quadráticas em elementos finitos aplicado ao problema transiente de sistemas com dispersão axial e reciclo

Considere a equação diferencial parcial (EDP):

$$\frac{\partial y(z,t)}{\partial t} + v_z(z) \cdot \frac{\partial y(z,t)}{\partial z} = \alpha \cdot \frac{\partial^2 y(z,t)}{\partial z^2} + g[y(z,t)] \quad (3.77)$$

definida no domínio: $0 < z < 1$ e $t > 0$, onde $v_z(z) = 1 + q_r$, para $0 < z < \lambda$ e $v_z(z) = q_r$ para $\lambda < z < 1$.

Esta EDP está sujeita às condições:

$$\text{Condição Inicial: em } t=0, y(z,0)=y_{\text{inicial}}(z); \quad (3.78)$$

$$\text{Condição de contorno em } z=0: -\alpha \cdot \frac{\partial y(z,t)}{\partial z} \Big|_{z=0} + (1 + q_r) \cdot y(0,t) = y_f(t) + q_r \cdot y(1,t) \quad (3.79)$$

$$\text{Condição de contorno em } z=1: \frac{\partial y(z,t)}{\partial z} \Big|_{z=1} = 0 \quad (3.80)$$

O domínio espacial pode ser dividido em $2N$ segmentos, contendo $(2N+1)$ pontos de interpolação: $z_i = \frac{i}{2.N}$, para $i=0,1,...,2*N$. O elemento i é composto pelos pontos z_{2i-2} , z_{2i-1} , z_{2i} para $i=1...N$ de acordo com a **Figura 3.3**:

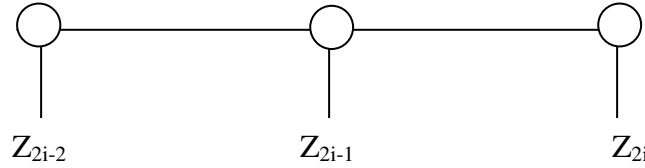


Figura 3.3 – Representação do elemento i .

Note que nesta divisão toma-se o cuidado do ponto $z=\lambda$ constituir um ponto extremo de um elemento, assegurando-se, assim, que v_z seja constante em todo o elemento.

Adotando-se no elemento i a representação: $y(z,t)=y^{(i)}(z,t)$ e rescalonando-se a variável espacial $\xi = \frac{z - z_{2i-1}}{z_{2i} - z_{2i-1}} = 2.N.(z - z_{2i-1})$, obtém-se a representação da **Figura 3.4**:

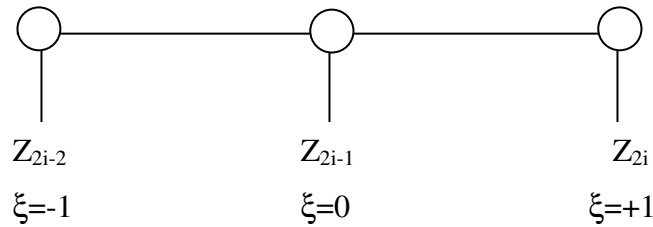


Figura 3.4 – Representação do elemento i .

Em termos da variável rescalonada, os termos diferenciais podem ser escritos na forma:

$$\frac{\partial y(z,t)}{\partial z} = 2.N. \frac{\partial y^{(i)}(\xi,t)}{\partial \xi} \quad (3.81)$$

e

$$\frac{\partial^2 y(z,t)}{\partial z^2} = 4.N^2 \cdot \frac{\partial^2 y^{(i)}(\xi,t)}{\partial \xi^2} \quad (3.82)$$

Resultando em:

$$\frac{\partial y^{(i)}(\xi,t)}{\partial t} + 2.N.v_z^{(i)} \cdot \frac{\partial y^{(i)}(\xi,t)}{\partial \xi} = 4.N^2 \cdot \alpha \cdot \frac{\partial^2 y^{(i)}(\xi,t)}{\partial \xi^2} + g[y^{(i)}(\xi,t)] \quad (3.83)$$

para $i=1...N$ e definida do domínio: $-1 < \xi < 1$ e $t > 0$. Esta EDP está sujeita às condições:

$$\text{Condição Inicial: em } t=0, y^{(i)}(\xi,0) = y_{\text{inicial}}^{(i)}(\xi) \quad (3.84)$$

Condição de contorno em $\xi = 0$:

$$-2.N.\alpha \cdot \frac{\partial y^{(1)}(\xi,t)}{\partial \xi} + (1+q_r) \cdot y^{(1)}(-1,t) = y_f(t) + q_r \cdot y^{(N)}(+1,t) \quad (3.85)$$

Condição de contorno em $\xi=1$:

$$\left. \frac{\partial y^{(N)}(\xi,t)}{\partial \xi} \right|_{\xi=+1} = 0 \quad (3.86)$$

Considerando em cada elemento i uma aproximação quadrática de $y^{(i)}$ correspondente à aproximação linear de sua derivada espacial:

$$\frac{\partial y^{(i)}(\xi,t)}{\partial \xi} = \left(\frac{1-\xi}{2} \right) \cdot p_{i-1}(t) + \left(\frac{1+\xi}{2} \right) \cdot p_i(t) \quad (3.87)$$

onde:

$$\left. \frac{\partial y^{(i)}(\xi, t)}{\partial \xi} \right|_{\xi=-1} = p_{i-1}(t) \text{ e } \left. \frac{\partial y^{(i)}(\xi, t)}{\partial \xi} \right|_{\xi=+1} = p_i(t), \text{ para } i=1,2,\dots,N \quad (3.88)$$

Note que:

$$\frac{\partial y^{(i+1)}(\xi, t)}{\partial \xi} = \left(\frac{1-\xi}{2} \right) \cdot p_i(t) + \left(\frac{1+\xi}{2} \right) \cdot p_{i+1}(t), \text{ para } i=0,1,\dots,N. \text{ Assim:} \quad (3.89)$$

$$\left. \frac{\partial y^{(i+1)}(\xi, t)}{\partial \xi} \right|_{\xi=-1} = \left. \frac{\partial y^{(i)}(\xi, t)}{\partial \xi} \right|_{\xi=+1} = p_i(t), \quad (3.90)$$

para $i=1 \dots N-1$, o que assegura a continuidade das derivadas das aproximações parabólicas.

Tem-se também:

$$\frac{\partial^2 y^{(i)}(\xi, t)}{\partial \xi^2} = \left(\frac{p_i(t) - p_{i-1}(t)}{2} \right) \dots \quad (3.91)$$

adotando a notação:

$$y^{(i)}(-1, t) = y_0^{(i)}(t) \quad (3.92)$$

$$y^{(N)}(+1, t) = y_2^{(N)}(t) \quad (3.93)$$

$$y^{(i)}(0, t) = y_1^{(i)}(t) \quad (3.94)$$

$$y^{(i)}(+1, t) = y_2^{(i)}(t) \quad (3.95)$$

e integrando-se a expressão da derivada da aproximação de $\xi=0$ a um valor de ξ genérico:

$$y^{(i)}(\xi, t) = y_1^{(i)} + \xi \cdot \left(\frac{1-\xi}{2} \right) \cdot p_{i-1}(t) + \xi \cdot \left(\frac{1+\xi}{2} \right) \cdot p_i(t) \quad (3.96)$$

O valor médio de $y^{(i)}$ no intervalo pode ser dado por:

$$\bar{y}^{(i)}(t) = \frac{\int_{\xi=-1}^{\xi=+1} y^{(i)}(\xi, t) \cdot d\xi}{2} = y_1^{(i)} + \left(\frac{p_i(t) - p_{i-1}(t)}{12} \right) \quad (3.97)$$

resultando em:

$$y^{(i)}(\xi, t) = \bar{y}^{(i)} + \left(\frac{6 \cdot \xi + 1 - 3 \cdot \xi^2}{12} \right) \cdot p_{i-1}(t) + \left(\frac{6 \cdot \xi - 1 + 3 \cdot \xi^2}{12} \right) \cdot p_i(t) \quad (3.98)$$

obtendo-se:

$$y_0^{(i)}(t) = y^{(i)}(-1, t) = \bar{y}^{(i)} - \frac{2}{3} \cdot p_{i-1}(t) - \frac{1}{3} \cdot p_i(t) \quad (3.99)$$

$$y_2^{(i)}(t) = y^{(i)}(+1, t) = \bar{y}^{(i)} + \frac{1}{3} \cdot p_{i-1}(t) - \frac{2}{3} \cdot p_i(t) \quad (3.100)$$

$$y_0^{(i+1)}(t) = y^{(i+1)}(-1, t) = \bar{y}^{(i+1)} - \frac{2}{3} \cdot p_i(t) - \frac{1}{3} \cdot p_{i+1}(t) \quad (3.101)$$

A condição de continuidade das aproximações parabólicas é dada por:

$$y_2^{(i)}(t) = y_0^{(i+1)}(t) \Rightarrow \bar{y}^{(i)} + \frac{1}{3} \cdot p_{i-1}(t) + \frac{2}{3} \cdot p_i(t) = \bar{y}^{(i+1)} - \frac{2}{3} \cdot p_i(t) - \frac{1}{3} \cdot p_{i+1}(t) \quad (3.102)$$

Dessa forma:

$$\frac{1}{3} \cdot p_{i-1}(t) + \frac{4}{3} \cdot p_i(t) + \frac{1}{3} \cdot p_{i+1}(t) = \bar{y}^{(i+1)}(t) - \bar{y}^{(i)}(t), \text{ para } i=1 \dots N-1, \text{ mas:} \quad (3.103)$$

Da condição de contorno em $z=0$:

$$2 \cdot \left(1 + \frac{3 \cdot N \cdot \alpha}{1 + q_r} \right) \cdot p_0(t) + p_1(t) + \frac{q_r}{1 + q_r} \cdot p_{N-1}(t) = 3 \cdot \left[\bar{y}^{(1)} - \frac{\bar{y}_f + q_r \cdot \bar{y}^{(N)}}{1 + q_r} \right] \quad (3.104)$$

Da condição de contorno em $z=1$: $p_N=0$.

Assim, chega-se a um sistema *quase*-tri-diagonal:

$$\left\{ \begin{array}{l} 2 \cdot \left(\frac{1 + 3 \cdot N \cdot \alpha}{1 + q_r} \right) \cdot p_0(t) + p_1(t) + \frac{q_r}{1 + q_r} \cdot p_{N-1}(t) = 3 \cdot \left[\bar{y}^{(1)} - \frac{\bar{y}_f + q_r \cdot \bar{y}^{(N)}}{1 + q_r} \right] \\ p_{i-1}(t) + 4 \cdot p_i(t) + p_{i+1}(t) = 3 \cdot \left[\bar{y}^{(i+1)}(t) - \bar{y}^{(i)}(t) \right], \text{ para } i=1,2,\dots,N-1 \\ p_N(t)=0 \end{array} \right. \quad (3.105 \text{ a-b-c})$$

Este sistema pode ser resolvido na forma de dois sistemas tri-diagonais:

$$\left\{ \begin{array}{l} q_0=0 \\ q_{i-1}(t) + 4 \cdot q_i(t) + q_{i+1}(t) = 3 \cdot \left[\bar{y}^{(i+1)}(t) - \bar{y}^{(i)}(t) \right], \text{ para } i=1,2,\dots,N-1 \\ q_N(t)=0 \end{array} \right. \quad (3.106 \text{ a-b-c})$$

e:

$$\left\{ \begin{array}{l} r_0=1 \\ r_{i-1} + 4 \cdot r_i + r_{i+1} = 0, \text{ para } i=1,2,\dots,N-1 \\ r_N=0 \end{array} \right. \quad (3.107 \text{ a-b-c})$$

sendo $p_i(t)=q_i(t)+A(t) \cdot r_i$, onde $A(t)$ é determinado por:

$$2 \cdot \left(\frac{1+3.N.\alpha}{1+q_r} \right) \cdot p_0(t) + p_1(t) + \frac{q_r}{1+q_r} \cdot p_{N-1}(t) = 3 \cdot \left[\bar{y}(1) - \frac{\bar{y}_f + q_r \cdot \bar{y}(N)}{1+q_r} \right] \quad (3.108)$$

Portanto,

$$A(t) = \frac{3 \cdot \left[\bar{y}^{(1)} - \frac{\bar{y}_f + q_r \cdot \bar{y}^{(N)}}{1+q_r} \right] - \left[q_1(t) - \frac{q_r}{1+q_r} \cdot q_{N-1}(t) \right]}{2 \cdot \left(1 + \frac{3.N.\alpha}{1+q_r} \right) + r_1 + \frac{q_r}{1+q_r} \cdot r_{N-1}} \quad (3.109)$$

Os sistemas tri-diagonais acima apresentam as soluções recursivas:

$$q_i(t) = \delta_i(t) - \frac{q_{i+1}(t)}{\beta_i} \text{ e } r_i(t) = \gamma_i(t) - \frac{r_{i+1}}{\beta_i}, \text{ para } i=1 \dots N-1. \text{ Deste modo:}$$

$$q_{i-1}(t) + 4 \cdot q_i(t) = \delta_{i-1}(t) + \left(4 - \frac{1}{\beta_{i-1}} \right) \cdot q_i(t) \quad \text{e} \quad (3.110)$$

$$r_{i-1}(t) + 4 \cdot r_i = \gamma_{i-1} + \left(4 - \frac{1}{\beta_{i-1}} \right) \cdot r_i \quad (3.111)$$

Resultando em:

$$q_{i-1}(t) + 4 \cdot q_i(t) = 3 \cdot \left[\bar{y}^{(i+1)}(t) - \bar{y}^{(i)}(t) \right] - q_{i+1}(t) \Rightarrow q_i(t) = \frac{3 \cdot \left[\bar{y}^{(i+1)}(t) - \bar{y}^{(i)}(t) \right] - \delta_{i-1}(t) - q_{i+1}(t)}{4 - \frac{1}{\beta_{i-1}}} \quad (3.112)$$

e

$$r_{i-1} + 4 \cdot r_i = -r_{i+1} \Rightarrow r_i = \frac{-\gamma_{i-1} - r_{i-1}}{4 - \frac{1}{\beta_{i-1}}} \quad (3.113)$$

Permitindo identificar:

$$\beta_i = 4 - \frac{1}{\beta_{i-1}} ; \quad \delta_i(t) = \frac{3[\bar{y}^{(i+1)}(t) - \bar{y}^{(i)}(t)] - \delta_{i-1}(t)}{\beta_i} \quad \text{e} \quad \gamma_i = -\frac{\gamma_{i-1}}{\beta_i}, \text{ para } i=2 \dots N-1.$$

Escrevendo as equações do sistema em $i=1$, adotando-se as condições $q_0=0$ e $r_0=1$, tem-se:

$$4.q_1(t) + q_2(t) = 3[\bar{y}^{(2)}(t) - \bar{y}^{(1)}(t)] \Rightarrow q_1(t) = \frac{3[\bar{y}^{(2)}(t) - \bar{y}^{(1)}(t)]}{4} - \frac{q_2(t)}{4} = \delta_1 - \frac{q_2(t)}{\beta_1} \quad (3.114)$$

$$1 + 4.r_1 + r_2 = 0 \Rightarrow r_1 = -\frac{1}{4} - \frac{r_2}{4} = \gamma_1 - \frac{r_2}{\beta_1} \quad (3.115)$$

Permitindo identificar:

$$\beta_1=4 ; \gamma_1=1/4 \quad \text{e} \quad \delta_1 = \frac{3[\bar{y}^{(2)}(t) - \bar{y}^{(1)}(t)]}{4} \quad (3.116)$$

Resumindo:

$$\beta_i = 4 - \frac{1}{\beta_{i-1}} ; \delta_i(t) = \frac{3[\bar{y}^{(i+1)}(t) - \bar{y}^{(i)}(t)] - \delta_{i-1}(t)}{\beta_i} \text{ e } \gamma_i = -\frac{\gamma_{i-1}}{\beta_i}, \text{ para } i=2 \dots N-1$$

com:

$$\beta_1=4 ; \gamma_1=1/4 \text{ e } \delta_1 = \frac{3[\bar{y}^{(2)}(t) - \bar{y}^{(1)}(t)]}{4}$$

Finalmente:

$$r_i = \gamma_i - \frac{r_{i+1}}{\beta_i} \text{ e } q_i(t) = \delta_i(t) - \frac{q_{i+1}(t)}{\beta_i}, \text{ para } i=N-1, N-2, \dots, 1, 0, \text{ com } r_N=0 \text{ e } q_N(t)=0.$$

Calculando-se o valor médio de y_i através da integração de ξ da EDP:

$$\frac{\partial y^{(i)}(\xi, t)}{\partial t} + 2.N.v_z^{(i)} \cdot \frac{\partial y^{(i)}(\xi, t)}{\partial \xi} = 4.N^2.\alpha \cdot \frac{\partial^2 y^{(i)}(\xi, t)}{\partial \xi^2} + g[y^{(i)}(\xi, t)] \quad (3.117)$$

tem-se:

$$\frac{1}{2} \int_{-1}^{+1} \frac{\partial y^{(i)}(\xi, t)}{\partial t} . d\xi = \frac{d\bar{y}^{(i)}(t)}{dt} ; \frac{1}{2} \int_{-1}^{+1} \frac{\partial y^{(i)}(\xi, t)}{\partial \xi} . d\xi = \frac{p_{i-1}(t) + p_i(t)}{2} \quad (3.118)$$

$$\frac{1}{2} \int_{-1}^{+1} \frac{\partial^2 y^{(i)}(\xi, t)}{\partial \xi^2} . d\xi = \frac{p_i(t) - p_{i-1}(t)}{2} \text{ e } \quad (3.119)$$

$$\frac{1}{2} \int_{-1}^{+1} g[y^{(i)}(\xi, t)] d\xi = \frac{g[y_0^{(i)}(t)] + 4.g[y_1^{(i)}(t)] + g[y_2^{(i)}(t)]}{6} \quad \begin{array}{l} \text{Integração por Simpson} \\ (3.120) \end{array}$$

Assim:

$$\frac{d\bar{y}^{(i)}(t)}{dt} + N \cdot v_z^{(i)} \cdot [p_i(t) + p_{i-1}(t)] = 2 \cdot N^2 \cdot [p_i(t) + p_{i-1}(t)] + \frac{g[y_0^{(i)}(t)] + 4 \cdot g[y_1^{(i)}(t)] + g[y_2^{(i)}(t)]}{6} \quad (3.121)$$

para $i=1 \dots N$ sujeitas às condições iniciais:

$$\text{em } t=0, \bar{y}_i(0) = \frac{y_{inicial}(z_{2i-2}) + 4 \cdot y_{inicial}(z_{2i-1}) + y_{inicial}(z_{2i})}{6}$$

Para determinar os perfis axiais da variável calculam-se:

$$y(z_{2i-1}, t) \cong y_1^{(i)}(t) = \bar{y}^{(i)}(t) - \left(\frac{p_i(t) - p_{i-1}(t)}{12} \right), \text{ para } i=1 \dots N \quad (3.122)$$

e

$$y(z_{2i}, t) \cong y_2^{(i)}(t) = \bar{y}^{(i)} + \frac{1}{3} \cdot p_{i-1}(t) + \frac{2}{3} \cdot p_i(t), \text{ para } i=1 \dots N \quad (3.123)$$

Sendo:

$$y(0, t) \cong y_0^{(1)}(t) = \bar{y}^{(1)} - \frac{2}{3} \cdot p_0(t) - \frac{1}{3} \cdot p_1(t)$$

$$y_{saída}(t) \cong y_2^{(M)}(t) = \bar{y}^{(M)} + \frac{1}{3} \cdot p_{M-1}(t) + \frac{2}{3} \cdot p_M(t)$$

onde $M=N \cdot \lambda$, que é o elemento correspondente ao ponto de retirada de produto.

O modelo deve ser resolvido para as seguintes variáveis: monômero, sítios potenciais, total de catalisador, hidrogênio, cocatalisador, temperatura, polímero, XS, doador de elétrons, $\lambda_0, \lambda_1, \lambda_2$ e μ_0, μ_1 e μ_2 .

4. SIMULAÇÃO DO REATOR DE LOOP

A simulação dos reatores de *loop* é composta de uma série de parâmetros, conforme mostra a **Tabela 4.1**.

Temperaturas, concentrações de alimentação, tempo de residência e razão de reciclo foram extraídos de condições operacionais reais. Itens relacionados à mecânica do reator, como diâmetro e comprimento foram trazidos da experiência prática. Por questões de confidencialidade, não foram mostrados os valores dos parâmetros. Os demais, já divulgados em literatura, podem ser encontrados no trabalho de Zacca (1995).

4.1 Teste de convergência

O primeiro passo realizado foi um teste de convergência. Através dele, foi possível provar que, o aumento dos pontos internos (elementos finitos - N) não resultava em diferença significativa na resposta do processo. Variou-se N de 2 a 7. As **Figuras 4.1 e 4.2** mostram que não houve alteração significativa nos resultados quando se passou de $N=6$ para $N=7$. Uma resposta mais rápida de simulação é obtida para $N=6$, que foi adotado em todas as simulações apresentadas nessa dissertação.

Para o teste de convergência, foram mantidos os valores dos parâmetros da **Tabela 4.1**, para uma concentração de hidrogênio suficiente para gerar MFI de valores médios. Porém, o tempo de residência utilizado foi menor, de forma que a conversão apresentou valores pequenos.

A escolha do tempo de residência baseou-se em uma condição operacional, em um dado momento em que a planta operava nessa condição. Nada impede que outros valores sejam escolhidos.

Tabela 4.1-Parâmetros utilizados na simulação.

Parâmetro	Descrição	Unidade
R	Razão de reciclo	-
RL	Comprimento do Reator	cm
RD	Diâmetro do Reator	cm
REST	Tempo de Residência	s
TF	Temperatura de Alimentação	°C
TC	Temperatura do Fluido refrigerante	°C
FCM	Concentração do monômero na alimentação	gmol/cm ³
FCCAT	Concentração do catalisador na alimentação	gcat/cm ³
FCCC	Concentração de cocatalisador na alimentação	gmol/cm ³
FCH	Concentração de hidrogênio na alimentação	gmol/cm ³
FDNC	Concentração de <i>donor</i> na alimentação	gmol/cm ³
ECAT	Sítios ativos/massa de catalisador	gmol/cm ³
UOVER	Coefficiente global de transferência de calor nos tubos	cal/cm ² .s.K
UA	Coefficiente de transferência de calor na bomba	cal/cm ² .s.K
EPS	Fator de capacidade térmica do reator	-
EPSP	Fator de capacidade térmica da bomba	-
PEM	Número de Peclet mássico	-
PEH	Número de Peclet térmico	
TAUB	Capacidade volumétrica da bomba	-
ALFA	Ponto de saída	-

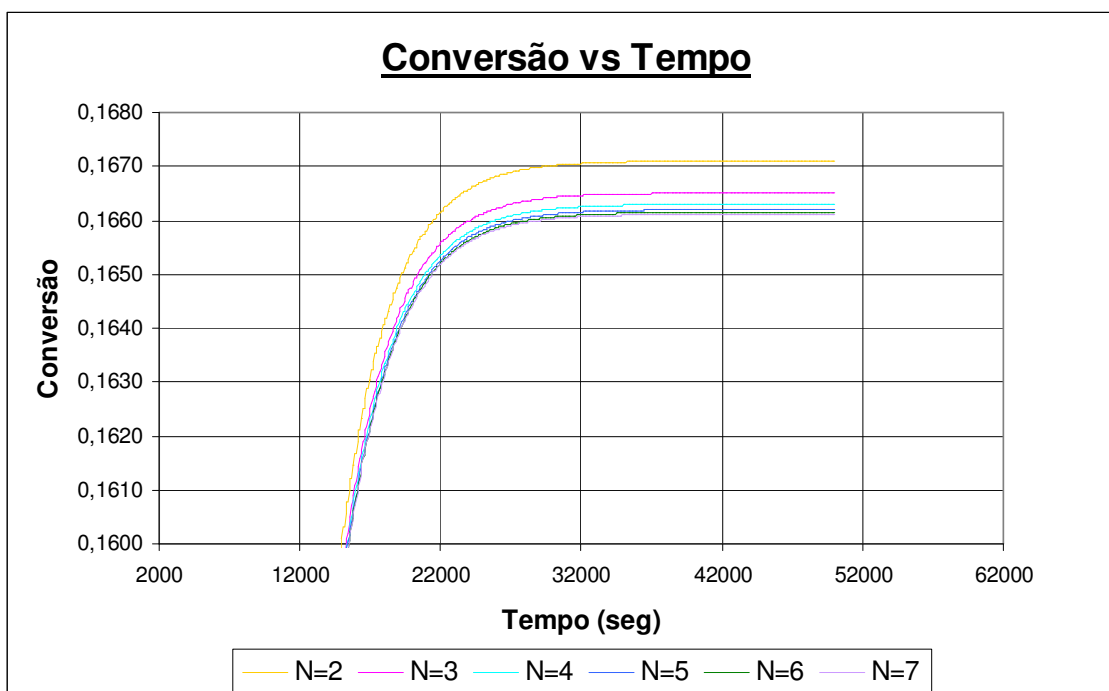


Figura 4.1 - Resultados de simulações para conversão do propileno com N=2...7.

Tabela 4.2 - Evolução do resultado de conversão de propileno para N=2...7.

N=	2	3	4	5	6	7
Conversão	0,1671	0,1665	0,1663	0,1662	0,1661	0,1661

Os valores baixos de conversão observados na **Tabela 4.2** resultam de um baixo tempo de residência.

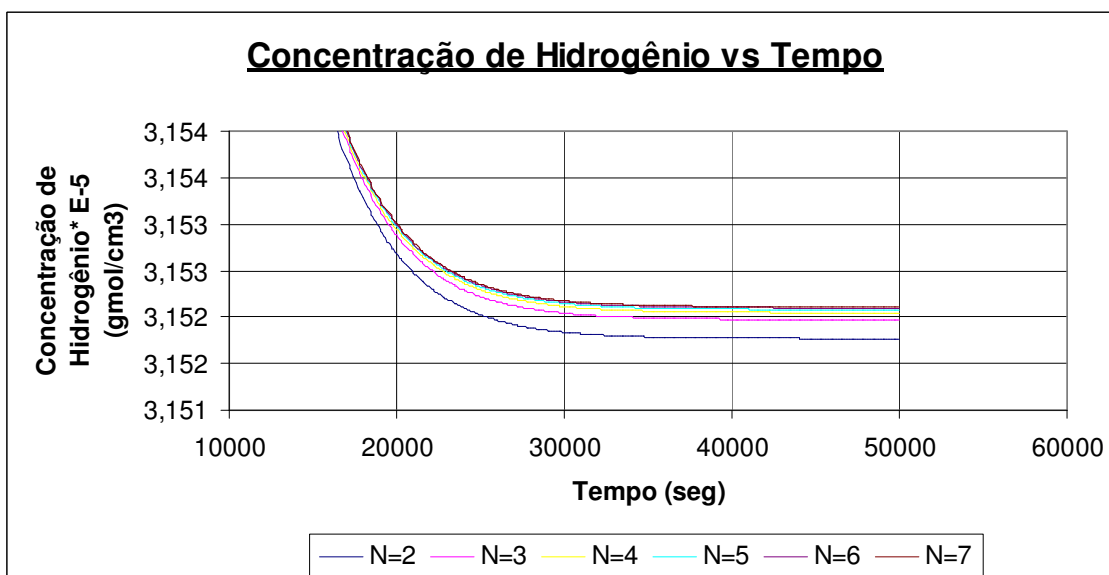


Figura 4.2 - Resultados de simulações para concentração de Hidrogênio com N=2...7.

Tabela 4.3 - Evolução do resultado de conversão de propileno para N=2...7.

N=	2	3	4	5	6	7
Concentração H ₂ *E-6	3,15177	3,15197	3,15205	3,15208	3,15210	3,15211

Uma complementação a esta avaliação pode ser vista através do estudo do comportamento de uma variável em estado estacionário. Variou-se a concentração de hidrogênio e avaliou-se a variação do MFI. A **Figura 4.3** mostra os resultados:

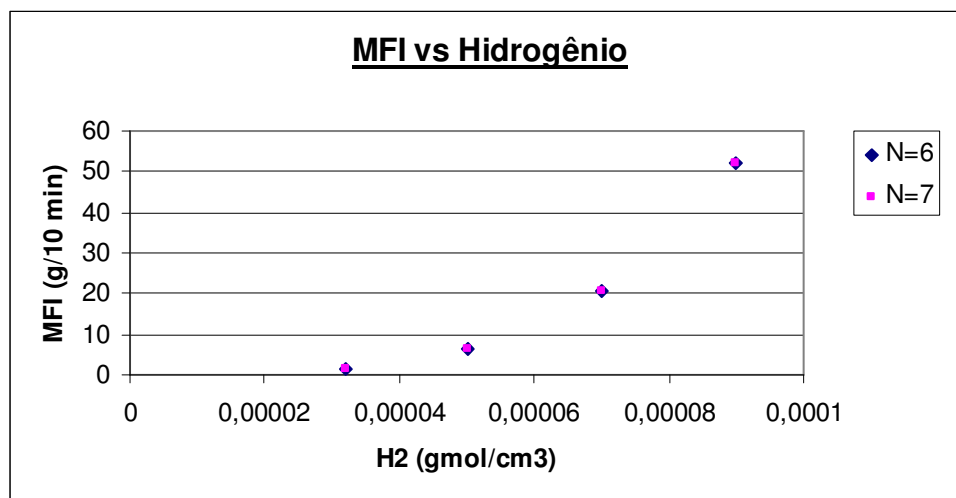


Figura 4.3 - Validação do MFI em estado estacionário.

Com isso, comprova-se que para N>6, o resultado de simulação não se altera significativamente.

4.2 Resultados das simulações

Os dados para validação das simulações são reais e correspondem a condições de operação de uma planta petroquímica, com uma das linhas de produção voltada à obtenção de polipropileno via reator tipo *loop*.

4.2.1 Validação com dados reais

As simulações apresentadas ilustram a validação das predições do modelo. A **Figura 4.4** mostra a transição de grade em uma planta industrial durante a produção de polímero com baixas massas molares. Essas transições foram feitas através da alteração da concentração de hidrogênio na corrente de alimentação.

a-) MFI

Foram adotadas três categorias de MFI: baixo ($MFI < 1$), médio ($1 < MFI < 8$) e alto ($MFI > 8$).

Neste estudo de caso, os parâmetros descritos na **Tabela 4.1** foram mantidos inalterados; a única exceção foi a concentração de hidrogênio, cuja variação acarretou variação do MFI.

Para se detectar a transição, foram escolhidas situações operacionais do reator *Loop*. Na prática, as transições são realizadas de uma maneira sutil, de forma que a região de transição não seja longa, gerando produto de menor valor agregado. Dessa forma, procura-se sair de um MFI baixo, passando-se por um intermediário para, enfim, atingir-se um valor alto.

Conforme observado nas **Figuras 4.4 a 4.6**, o modelo é capaz de descrever a operação dentro dos limites de erros experimentais. A **Figura 4.6** ilustra transições de grades para altos valores de MFI. Resultados similares podem ser obtidos em diferentes

condições operacionais; ou seja, para MFI considerados baixo e médio. Em todos os casos, as previsões do modelo podem ser interpretadas como de boa qualidade.

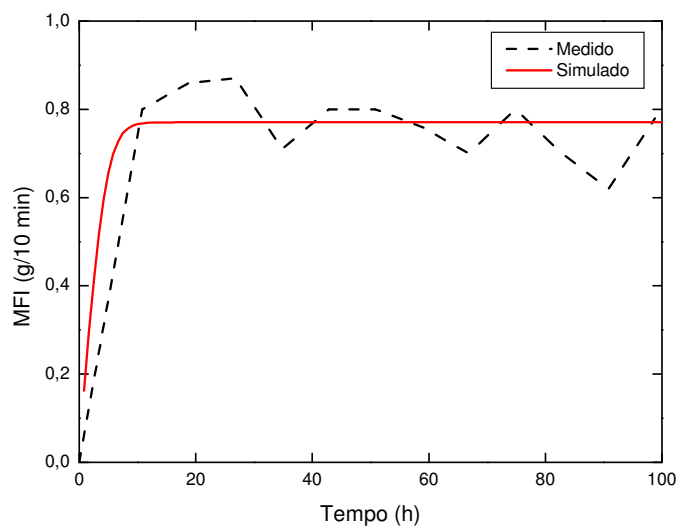


Figura 4.4 – Dinâmica Medida e Simulada para produção de grades de baixo MFI.

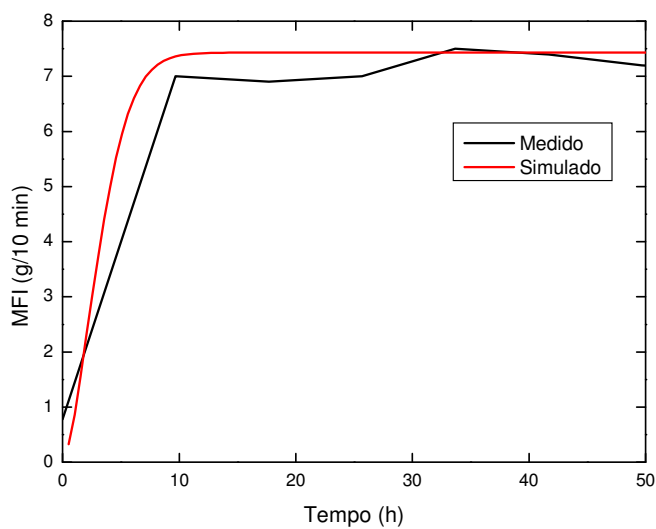


Figura 4.5 – Dinâmica Medida e Simulada para produção de grades de MFI médio.

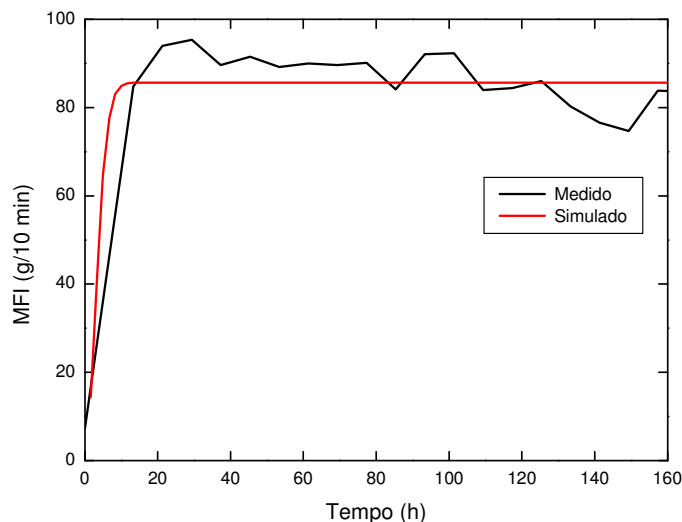


Figura 4.6– Dinâmica Medida e Simulada para produção de grades de MFI alto.

b-) XS

O XS é uma propriedade menos crítica, e apresenta pouca variação no processo; por isso a dificuldade em se obter mais dados operacionais. Uma transição de XS é percebida quando se varia a razão TEA/Donor. Quanto maior a razão, ou seja, quanto menos Donor é adicionado ao processo, maior o valor de XS.

As condições de simulação da **Tabela 4.1** foram preservadas. A vazão de hidrogênio utilizada é a mesma empregada na simulação de baixo MFI. Além disso, diminuiu-se a vazão de donor.

Percebe-se, através da **Figura 4.7**, que um bom ajuste também foi obtido para simulações de XS. Como referência, escolheu-se uma transição em que se diminuiu o teor de Donor.

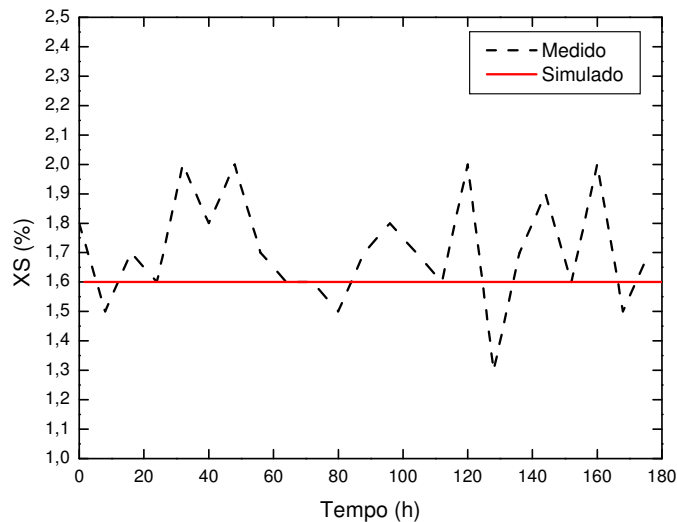


Figura 4.7 – Dinâmica Medida e Simulada para XS perfis durante a produção de grades com baixo MFI.

c-) Produção de Polipropileno

A **Figura 4.8** traz a validação para o caso da produção de polipropileno. Para uma primeira análise, foram considerados apenas os reatores *loop* em si, sem levar em conta o *baby loop*. As condições operacionais e de projeto da **Tabela 4.1** foram mantidas as mesmas; a vazão de hidrogênio empregada é a mesma que resultou em valores de MFI baixos.

Ajustes na vazão de catalisador fazem com que se atinjam os valores de produção desejados. Nos processos industriais, o catalisador passa por uma etapa de pré-polimerização em um reator *loop* de menor escala. Nessa etapa, as partículas de catalisador são encapsuladas por uma camada de polímero (Reginato et al., 2001). A pré-polimerização garante que as partículas de polímero tenham formato esférico, assim como as partículas de catalisador, melhorando o rendimento catalítico. Altas taxas de reciclo poderiam quebrar as partículas catalíticas caso não houvesse uma proteção adequada.

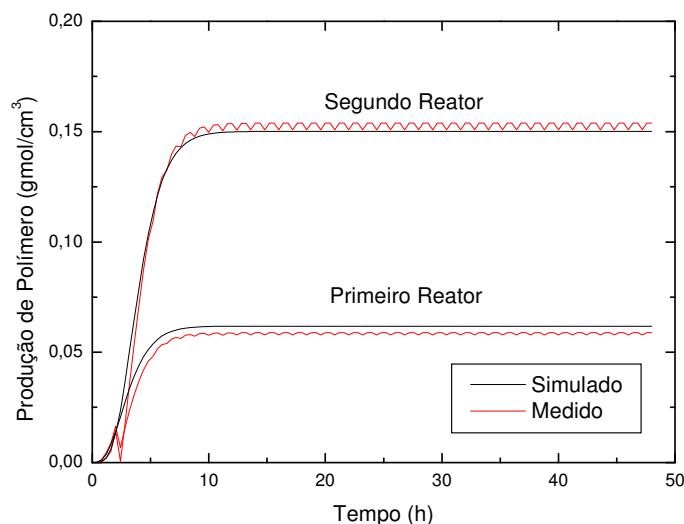


Figura 4.8 –Validação dos dados para a produção de polipropileno.
Dados obtidos no caso de MFI baixo.

Pela **Figura 4.8**, pode-se dizer que o modelo representa muito bem uma condição real de planta, inclusive para múltiplos reatores. Do início da reação até o momento em que se atinge um novo estado estacionário, as curvas “Medido” e “Simulado” mantêm a mesma tendência. Os ruídos de processo inerentes à instrumentação (totalizador) podem ser vistos como pequenas ondulações.

4.2.2 Inclusão de um terceiro reator

Os resultados mostrados até o momento foram obtidos nos primeiros passos desse trabalho. A partir de agora, serão mostrados cenários que ilustram condições mais reais da planta, a começar pela inclusão de um terceiro reator. Não se trata, ainda, do *baby loop*, com condições de projeto menores. O intuito aqui é dar mais um passo para se atingir uma condição mais próxima à real.

A conversão do monômero para a produção do polipropileno pode ser vista na **Figura 4.9**. Os trens de loop em série permitem maiores produtividades. O uso de um único loop seria inviável, tanto pelo ponto de vista de obtenção do polímero, quanto econômico,

pois seria necessário um reator de grandes dimensões, o que elevaria seu custo de fabricação.

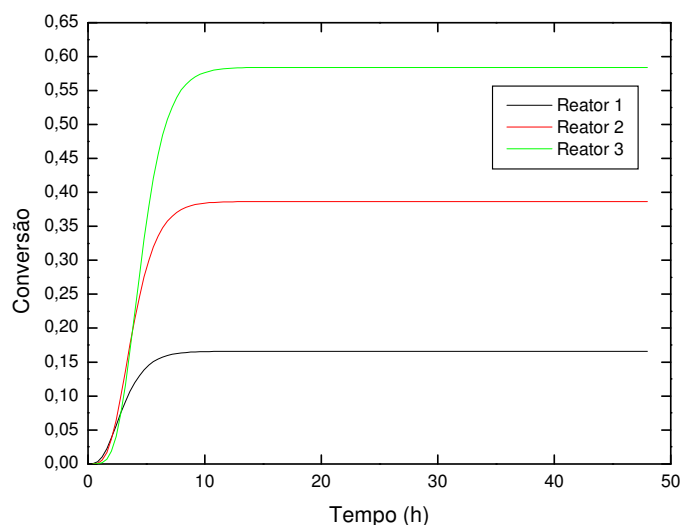


Figura 4.9 – Perfis de dinâmica para a conversão de monômero.

A **Figura 4.10** traz a variação da concentração do doador de elétrons do sistema catalítico através dos reatores. Na **Figura 4.11** é possível perceber a variação do índice de polidispersão, dado pela razão entre os pesos moleculares M_w/M_n . O aumento do índice de polidispersão acarreta em aumento do número de moléculas de comprimentos menores. Ao mesmo tempo, ocorre aumento do MFI, uma vez que moléculas maiores irão fluir mais facilmente, deslizando-se uma sobre as outras no estado fundido.

Para o polipropileno, o índice de polidispersão médio encontrado na prática é em torno de 3,5. Os baixos índices de polidispersão encontrados nesse trabalho estão relacionados ao uso de um único sítio durante as simulações, diferentemente do que acontece na prática, em que o catalisador apresenta múltiplos sítios catalíticos.

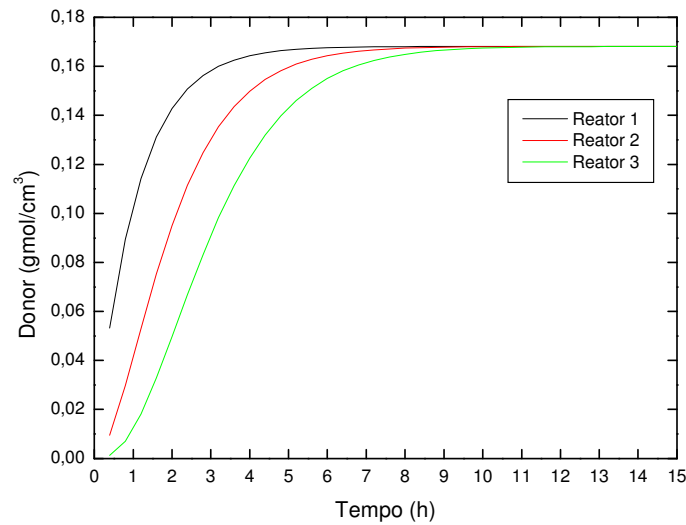


Figura 4.10 –Perfis de dinâmica para o doador de elétrons.

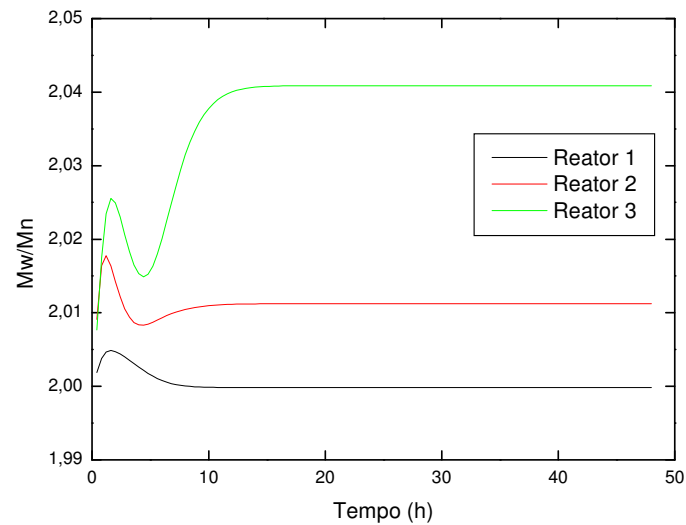


Figura 4.11 –Perfis de dinâmica para o índice de polidispersão (M_w/M_n).

O modelo também foi utilizado para investigar a evolução da qualidade do polímero ao longo do trem de reação. Conforme mostrado na **Figura 4.12**, o MFI do material polimérico pode mudar consideravelmente ao longo do trem quando as razões de alimentação monômero/hidrogênio são mantidas constantes para todos os reatores. Isso pode ser explicado em termos das várias condições distintas dentro de cada reator, devido a

variações na concentração do polímero (que aumenta), concentrações de catalisador (que diminui, devido ao decaimento catalítico) e às concentrações de monômero (que diminuem, devido ao consumo de monômero), o que leva a concentrações distintas de hidrogênio, conforme mostra a **Figura 4.13**. Por isso, parece razoável propor distintas razões monômero/hidrogênio de alimentação (e também composições de hidrogênio) para cada reator, de modo que se obtenha uma produção com material polimérico mais homogêneo. Nestas simulações, uma única corrente de hidrogênio alimenta o *baby loop*; a saída deste alimenta os próximos reatores. O que se vê na prática são correntes complementares de hidrogênio. O controle de vazão dessas correntes é que garantirá a constituição de polímeros monomodais ou bimodais.

Percebe-se, também, que pequenas variações de hidrogênio provocam enorme sensibilidade no MFI (**Figura 4.13**).

Em termos de produção, pode-se notar a evolução do polímero obtido ao longo do tempo através da **Figura 4.14**. A presença do terceiro reator impactou em um aumento de produção.

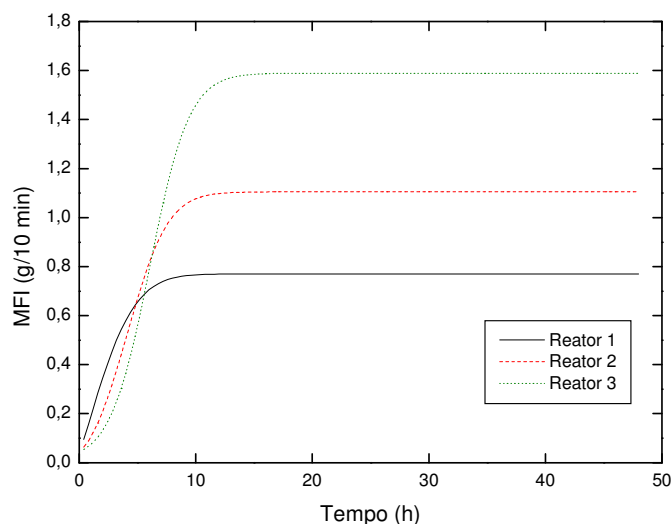


Figura 4.12 - Perfis de dinâmica para MFI ao longo do trem de reação durante transição de grades a taxas constantes de hidrogênio.

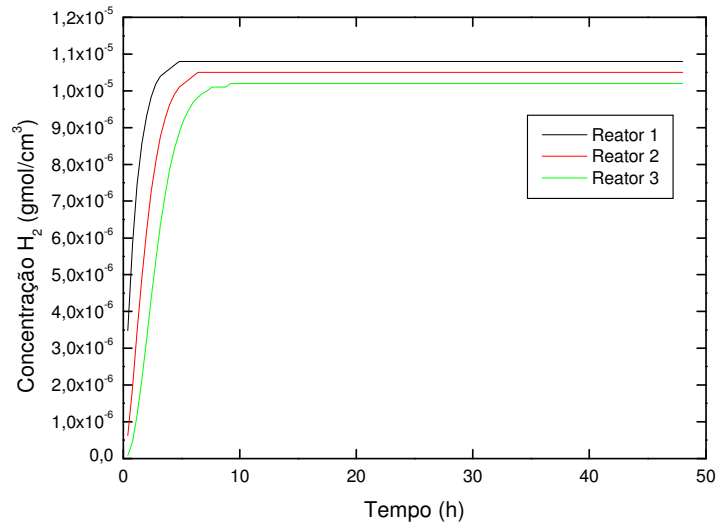


Figura 4.13 - Perfis de dinâmica para concentrações de hidrogênio ao longo do trem de reação durante transição de grades a taxas constantes de hidrogênio.

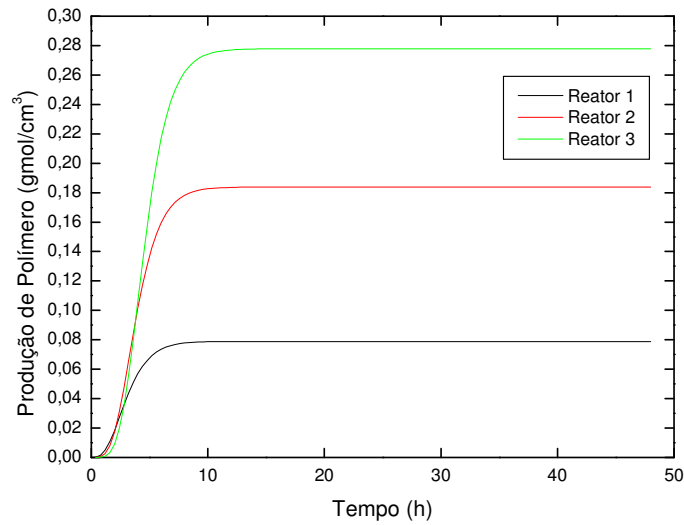


Figura 4.14 - Perfis de dinâmica para produção de polímero ao longo do trem de reação durante transição de grades a taxas constantes de hidrogênio.

4.2.3 Comportamento durante transições

Industrialmente, as transições ocorrem de maneira planejada, levando-se em conta o *grade* atualmente produzido e as características do produto cuja produção será iniciada. Uma das principais variáveis levadas em conta é o MFI. Dificilmente ocorrem transições bruscas; isto é, passa-se de um produto com MFI baixo para alto. A explicação está no fato de que transições estão intimamente ligadas à geração de produto de baixo valor comercial (muitas vezes até refugo), com uma classificação intermediária. Quanto menor a diferença entre o estado estacionário atual e o futuro, mais sutil é a transição.

A **Figura 4.15** mostra a sequência ideal para uma transição de grades de MFI baixo para alto. Um detalhe maior pode ser visto na **Figura 4.16**. A mudança do primeiro estado estacionário para o segundo demora em torno de 9h. A segunda mudança exige 12 horas. Esses tempos de transição podem ser tomados como referência em estudos de melhoria de processo, ou seja, em melhorias de transição. Executar uma transição em 9h é um cenário extremamente comprometedor para uma planta que opera sob alta demanda de diferentes *grades*. Estudos de otimização entre transições pode ser realizado para diminuir este tempo. Uma maneira de se atingir o novo estado estacionário em um tempo menor pode ser obtido através de um *overshoot* na vazão de hidrogênio. Deve-se, porém, tomar cuidado para que a reação não dispare, ativando os dispositivos de segurança do reator e interrompendo a reação. Outra maneira seria um estudo sobre influência do número de passos para se atingir o novo estacionário e o tempo envolvido. Na prática, o que se observa é que, quanto menor o número de passos, mais rápido se atinge o novo estado estacionário. Por outro lado, conforme já descrito, existem riscos de ativação de *interlocks*. Um grande número de passos, por sua vez, acarreta em um aumento do tempo de transição. Deve-se, assim, buscar um ponto ótimo, que não comprometa nem a segurança nem o bom andamento do processo.

As **Figuras 4.15 e 4.16 A/B** referem-se a um caso industrial, em que se variou a concentração de hidrogênio para se atingir um novo estado estacionário.

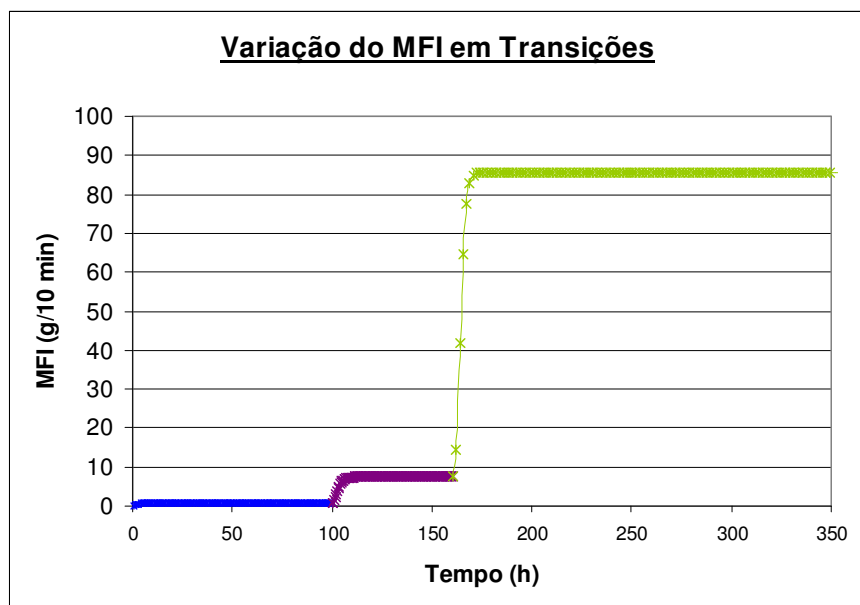


Figura 4.15 – Simulação da transição de grades.

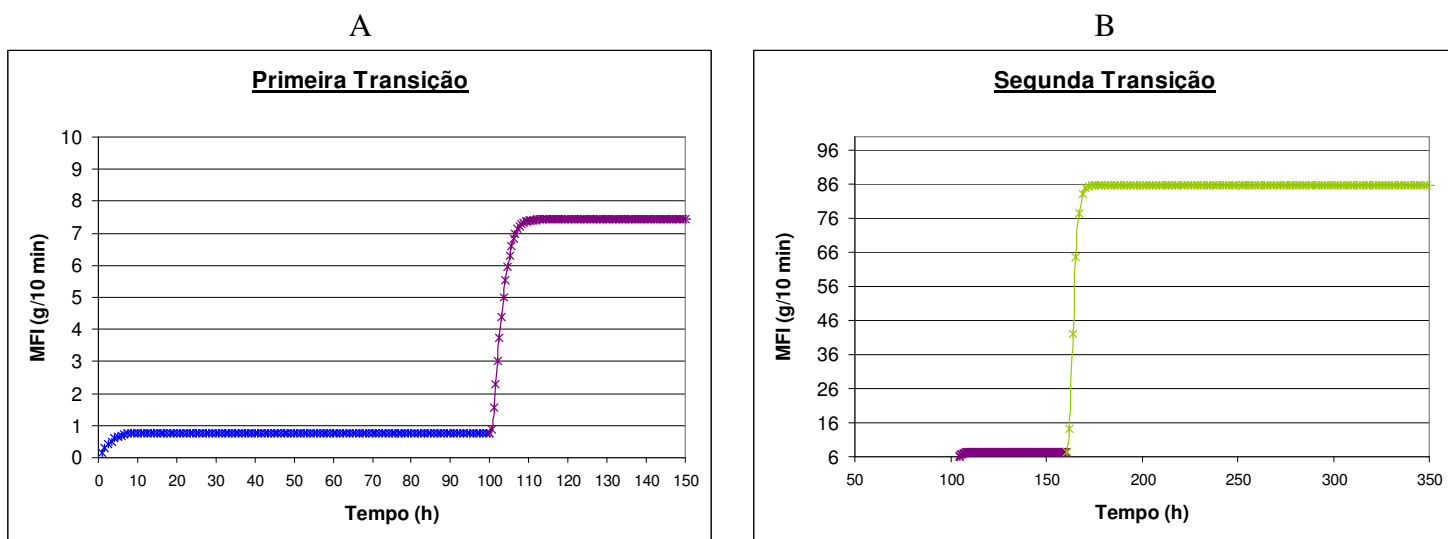


Figura 4.16 - (A e B) – Tempos de transição ((A) = ~ 9 horas; (B)= ~12 horas)

4.2.4 Múltiplos reatores com entrada complementar

As simulações envolvendo múltiplos reatores realizadas até então consideram uma única entrada principal, que alimenta o primeiro reator. A saída de cada reator realimenta o próximo e assim sucessivamente. A **Figura 4.17** ilustra esse esquema. Além disso, os reatores são considerados idênticos, com as mesmas características de construção e mesmas condições de operação. Industrialmente, existe um pré-polimerizador, que recebe a corrente

de catalisador, hidrogênio e propileno. A saída do pré-polimerizador alimenta o baby loop. Uma corrente adicional de propileno arrasta o catalisador até o primeiro reator. A corrente complementar a partir do primeiro reator pode conter hidrogênio e polipropileno ou só uma das espécies. Será considerada apenas a presença de hidrogênio. A **Figura 4.18** mostra esse esquema, que ilustra um caso real.

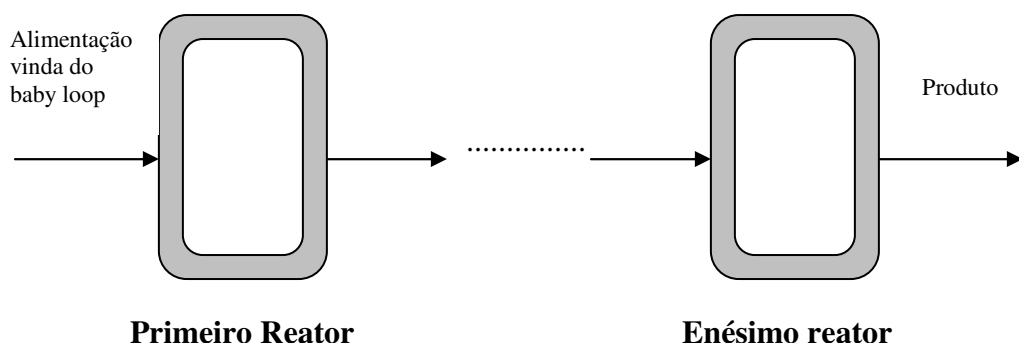


Figura 4.17 - Esquema de “N” reatores tipo *loop* em série.

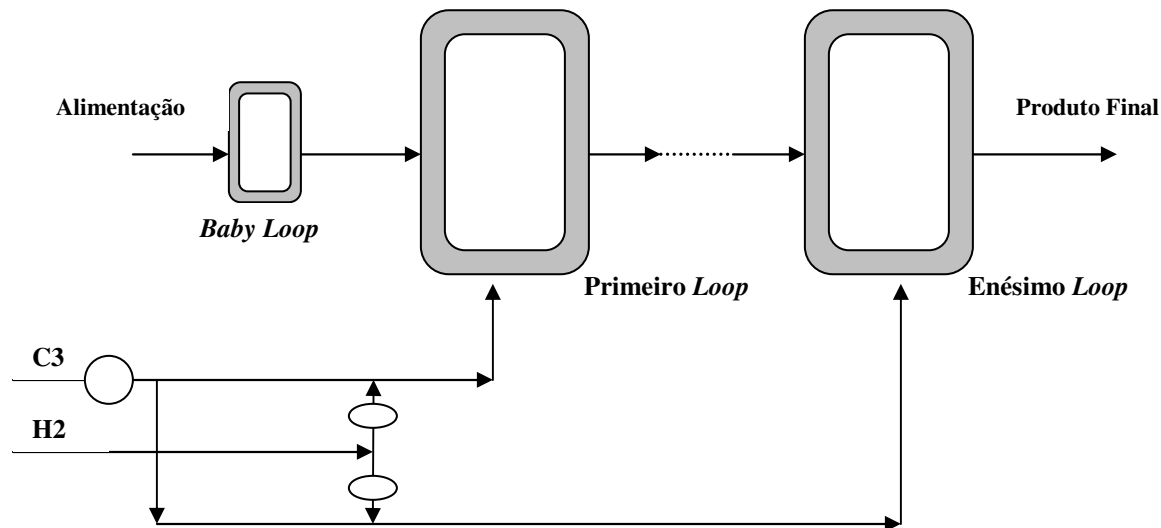


Figura 4.18 – Esquema de “N” reatores de *loop*, com *baby loop*.

As vazões de C3 e de H₂ podem variar de um reator para o outro. O ajuste é feito em função do grade a ser produzido. Essa proporção a ser mantida entre os reatores é

conhecida como *split*. Tomando-se como base a **Figura 4.18**, foram feitas as seguintes simulações:

- ✓ Variação do tamanho do *baby loop*
- ✓ Variação da razão de reciclo
- ✓ Variação do ponto de saída

Os diferentes cenários foram escolhidos para que fossem analisadas condições diferentes do que já foi proposto na literatura. À exceção da variação da razão de reciclo, os demais itens representam uma nova abordagem. Outras poderiam ser feitas como, por exemplo, a variação da concentração entre os reatores.

Importante notar que as condições de partida dos *Loops* e do *Babyloop* serão as mesmas, ou seja, assim como em um caso industrial, preenche-se os reatores com propileno. A partida da reação se dá pela adição de catalisador e hidrogênio.

A-) Inclusão do *baby loop* e das correntes complementares:

Este é o caso mais real: um *baby loop* e dois reatores *loop* em série. Para isso, a relação entre os comprimentos do reator menor com relação aos maiores foi considerada: $L_{\text{baby}}=L_{\text{loop}}/58$, mantendo-se a mesma relação L/D. As demais condições, conforme **Tabela 4.1**, foram mantidas.

Com relação à conversão (**Figura 4.19**) não houve alteração significativa quando comparada com a **Figura 4.9**. Esse resultado era esperado, uma vez que a função do *baby loop* não é aumentar significativamente a conversão, e sim promover uma proteção do catalisador durante sua passagem pelos reatores *loop* com altas razões de reciclo.

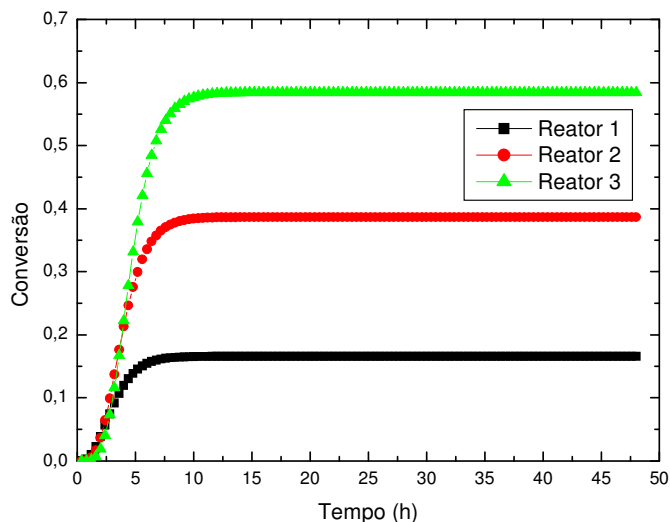


Figura 4.19 – Conversão de monômero após inclusão do *baby loop*.

A concentração de hidrogênio, conforme **Figura 4.20**, apresentou pequeno aumento quando comparado ao modelo tradicional, em que três reatores *loop* de igual tamanho encontram-se em série. Isso ocorreu por que, está se adicionando mais hidrogênio e as demais condições são mantidas as mesmas. Além disso, a diminuição do tamanho do primeiro reator dando origem ao *baby loop* faz com que o tempo de contato entre o hidrogênio-propileno-catalisador seja menor.

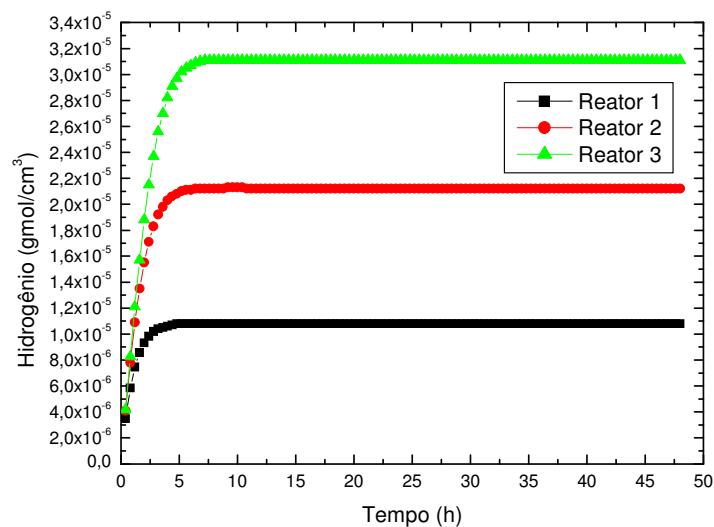


Figura 4.20 – Concentração de Hidrogênio após inclusão do *baby loop*.

Uma vez que a conversão de monômero não alterou, a produção de polímero não sofreu impactos após inclusão do *baby loop*, conforme mostra a **Figura 4.21**.

Como houve uma quantidade de monômero e hidrogênio que não reagiram, poderia ser alterado o tempo de residência, aumentando-se o tempo de contato entre essas duas espécies e o catalisador, gerando mais polímero.

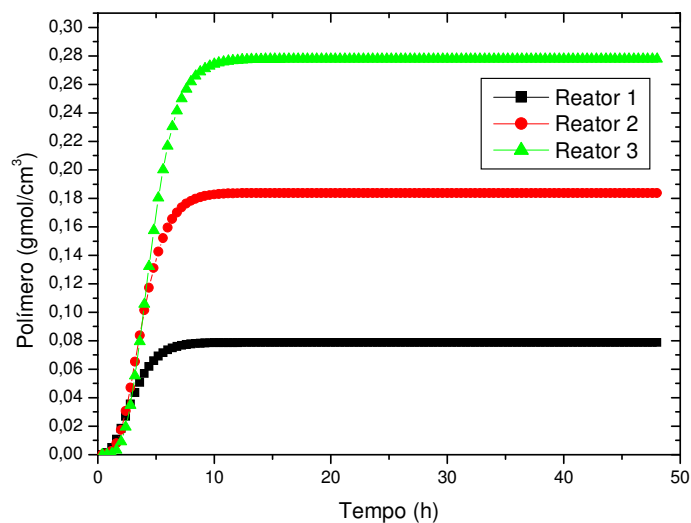


Figura 4.21– Produção de Polímero após inclusão do *baby loop*.

O aumento da concentração de hidrogênio impactou diretamente nos resultados de MFI, como pode ser visto na **Figura 4.22**. O hidrogênio é colocado na reação para controle do peso molecular do polímero. Sem ele, a cadeia polimérica continuaria a crescer, bloqueando os sítios ativos do catalisador, diminuindo o rendimento da reação. Quanto maior a concentração de hidrogênio, maior o MFI.

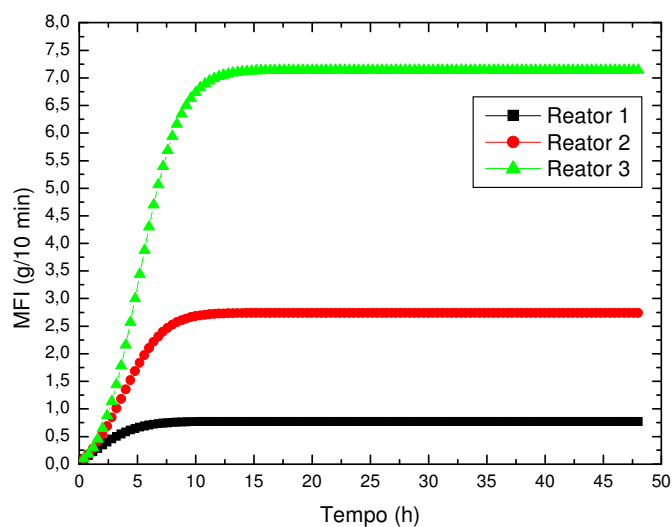


Figura 4.22 – Variação do MFI após inclusão do *baby loop*.

Pela análise de **Figura 4.23**, não foram observadas variações para o doador de elétrons. Isso já era esperado, pois a proporção TEA/*Donor* é fixa; seu efeito não está diretamente relacionado ao tamanho do reator.

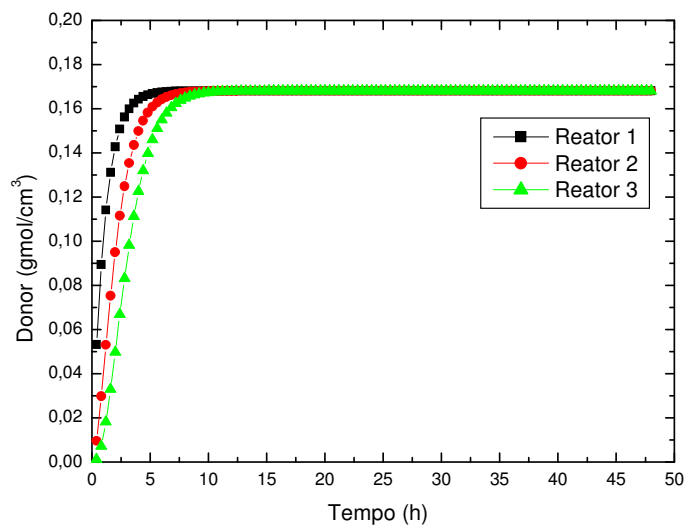


Figura 4.23 – *Donor* após inclusão do *baby loop*.

B-) Variação da razão de reciclo dos três reatores:

A razão de reciclo, conforme descrita por Zacca (1991), é uma variável importante na operação do reator, uma vez que está relacionada à presença de gradientes de temperatura e concentração na direção axial. Quanto menor a razão de refluxo, menor o grau de uniformidade e mistura no reator. As altas razões de reciclo são necessárias para que não haja deposição de partículas, sobretudo nas conexões do reator, onde existem as curvas.

Diferentes perfis de conversão no terceiro reator podem ser vistos na **Figura 4.24**. O aumento das razões de reciclo é acompanhado de aumentos de conversão, uma vez que se retorna para o reator uma parcela do catalisador, do monômero e de hidrogênio, que terão um contato por mais tempo, promovendo uma conversão maior. Por outro lado, para razões de reciclo menores, passa-se de reator para reator uma quantidade de catalisador com alto número sítios potenciais ativos, de forma que a formação do polímero torna-se tardia. É bem possível que, para baixas razões de reciclo, a massa polimérica deixe o último reator com condições potenciais de reação. A **Figura 4.25** ilustra essa colocação.

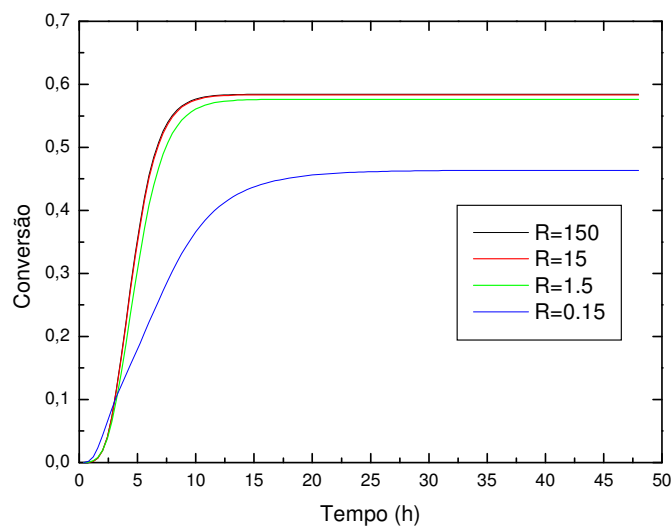


Figura 4.24 – Variação de conversão para diferentes razões de reciclo.

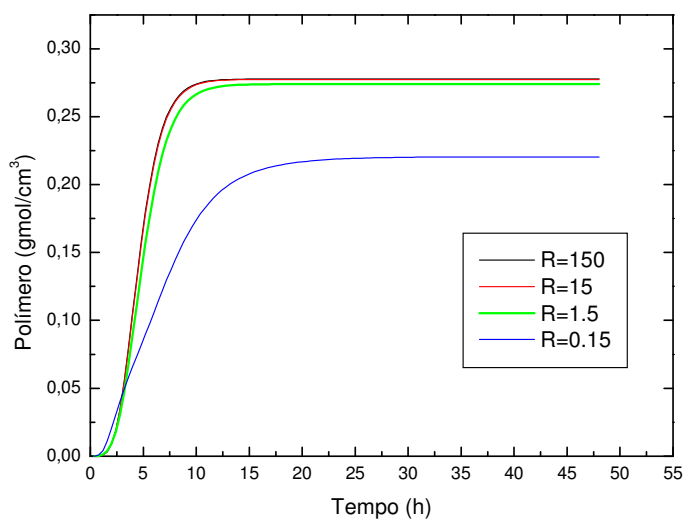


Figura 4.25 – Variação da produção de polímero para diferentes razões de reciclo.

Uma vez que, a altas razões de reciclo a conversão aumenta, quanto maior a conversão, menor a quantidade de hidrogênio que deixa o reator, ou seja, mais hidrogênio reagiu para formar o polímero. Esperava-se, porém que, quanto maior o consumo de hidrogênio, maior o índice de fluidez. Porém, a **Figura 4.26** mostra um comportamento contrário. Zacca (1991) explica que há um efeito direto entre as mudanças na temperatura

no reator e as propriedades do polímero produzido. Quanto menor a razão de reciclo, mais significantes são os gradientes de temperatura, em função de um menor grau de mistura. Dessa forma, tanto o índice de fluidez quanto o índice de polidispersão (**Figura 4.27**) acabam sendo influenciados pela variação de temperatura.

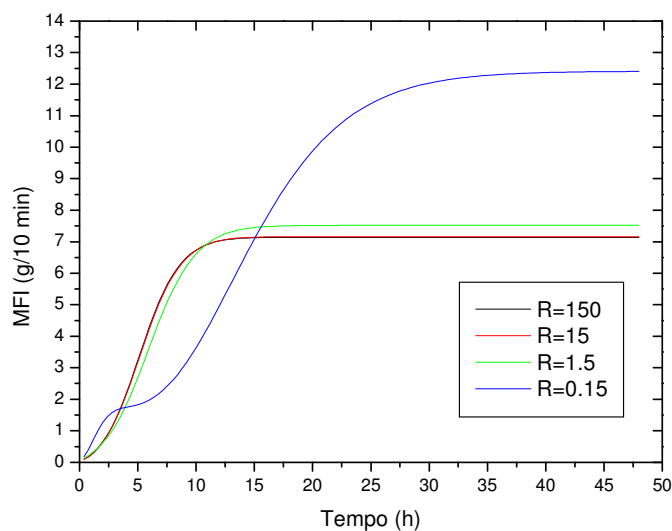


Figura 4.26 – Variação do MFI para diferentes razões de reciclo.

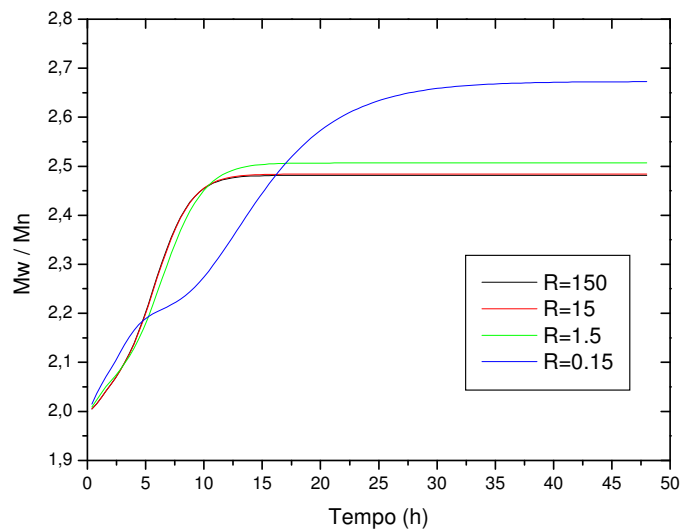


Figura 4.27 – Variação da Razão Mw/Mn para diferentes razões de reciclo.

Os dados de simulação mostram que o sistema evolui de um reator tubular (polidispersões maiores e maiores conversões) para um reator de mistura, como deveria ser esperado. Além disso, a razão de reciclo não pode ser utilizada para fins de controle das propriedades da resina, já que o reator *loop* funciona na prática como um reator de mistura perfeita, mesmo para razões de reciclo relativamente mais baixas. Portanto, o reciclo deve ser utilizado para controlar a qualidade da suspensão e das trocas de calor (que são variáveis operacionais definitivamente importantes). Nas baixas razões de reciclo (0.15, por exemplo), o sistema pode formar zonas de concentração e temperatura distintas, como em um reator gradiente; no entanto, há que se tomar cuidado com a eficiência de troca de calor e com a qualidade da suspensão das partículas.

C-) Influência do ponto de saída:

O ponto de saída (α) refere-se à posição em que está colocada a bomba e, por conseguinte, se faz a retirada do produto (conforme **Figura 3.3**).

Quando $\alpha=0.5$, a bomba está localizada bem no meio entre as duas seções tubulares. Para $\alpha=0.2$, ela está mais próxima ao ponto de alimentação, tomando como base a primeira seção. Já para $\alpha=0.8$, ela está mais afastada do ponto de alimentação.

Considerando-se uma razão de reciclo (R) igual a 150, foram variados os pontos de saída.

A análise dos resultados nos remete a uma interpretação de que a variação do ponto de extraída dos reatores não promove alterações significativas no processo. A concentração (**Figura 4.28**), a produção de polímero (**Figura 4.29**), o MFI (**Figura 4.30**) e a relação Mw/Mn (**Figura 4.31**) ilustram essa afirmação.

É bem provável que o efeito provocado pela alteração do ponto de saída seja compensado por outros efeitos, como razão de reciclo e a presença da corrente suplementar de alimentação de hidrogênio.

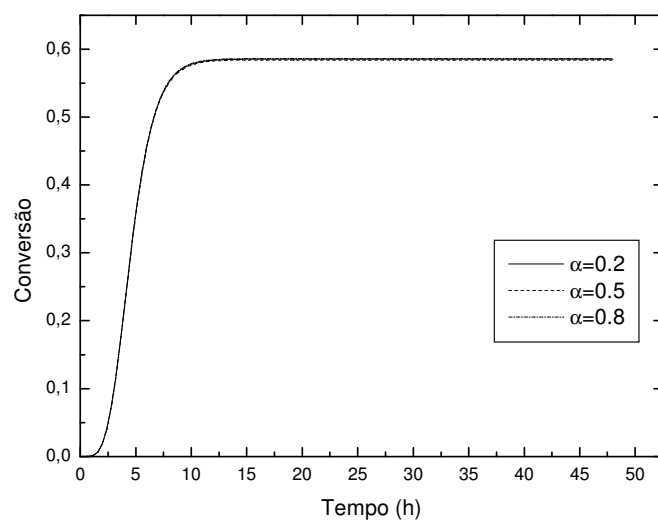


Figura 4.28 – Variação da conversão com o ponto de saída.

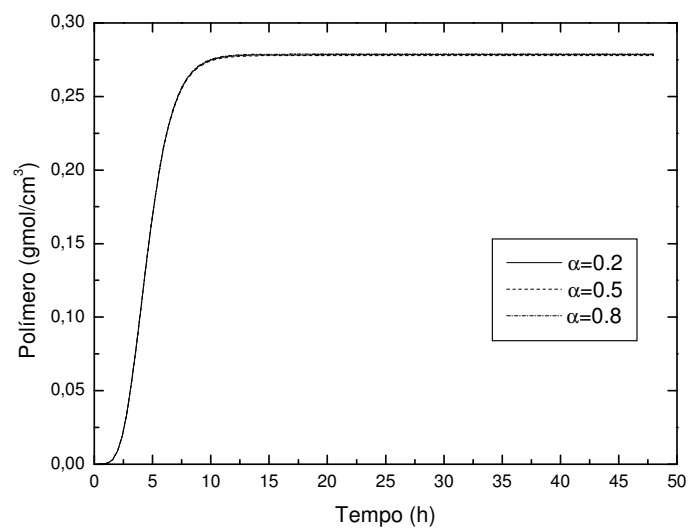


Figura 4.29 – Variação da produção de polímero em função do ponto de saída.

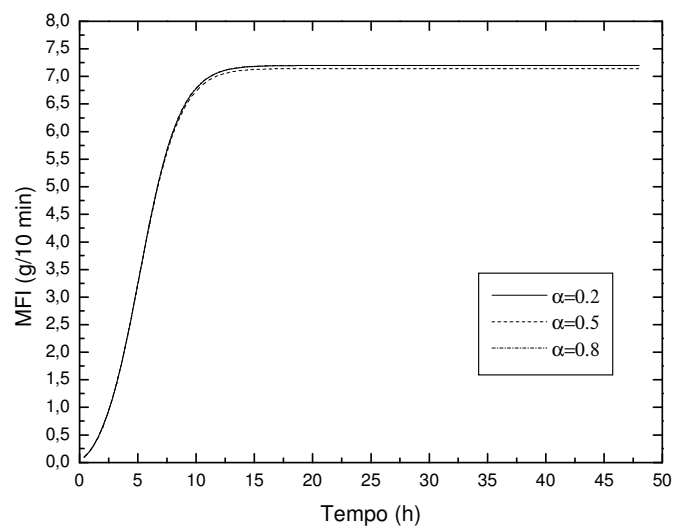


Figura 4.30 – Variação do MFI em função do ponto de saída.

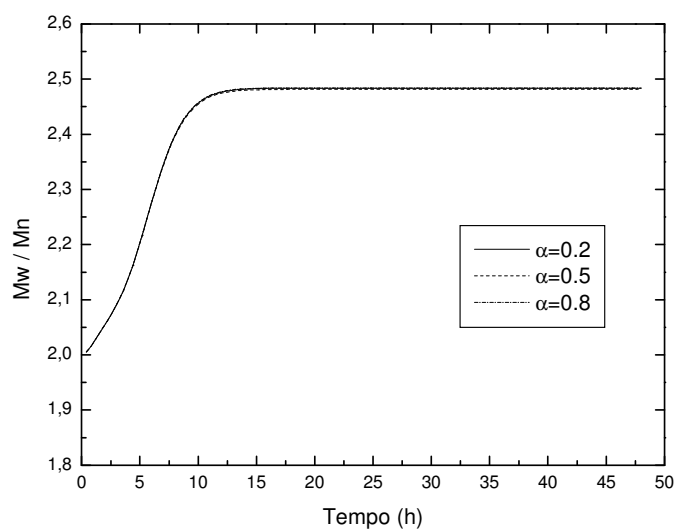


Figura 4.31 – Variação da razão M_w/M_n em função do ponto de saída.

5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Um modelo matemático distribuído é apresentado para reatores de *loop* em fase líquida para a produção de polipropileno e validado com dados industriais reais pela primeira vez. O modelo é capaz de representar as trajetórias dinâmicas das taxas de produção, valores de MFI e XS durante as transições de grades dentro da precisão experimental. Além disso, indica que a qualidade do polímero pode mudar significativamente ao longo do trem de reação e que a manipulação das correntes de entrada pode ser usada com sucesso para que se obtenham polímeros mais homogêneos.

O trabalho conseguiu, com sucesso, gerar um simulador dinâmico capaz de estimar propriedades de suma importância para o controle operacional, como MFI e XS.

Não foi explorada a simulação através de múltiplos sítios. Sugere-se que seja feita a modelagem desse caso como continuidade do trabalho. Com isso, uma relação mais rigorosa para o peso molecular do polímero pode ser obtida.

Um outro ponto que pode ser explorado é a transição entre grades, atingindo-se um estado estacionário em um espaço de tempo reduzido, fazendo com que a quantidade de resíduo gerado diminua. Aliado a isso, o estudo para implantação de um controle preditivo pode ser realizado; no processo *Spheripol*, o número de passos para se atingir o estado estacionário e o *time to steady state* são objetos de estudo para combinações de transições entre grades.

E efeito térmico na estabilidade do reator e sua influência nas propriedades do polímero também é de grande valia para continuidade desse trabalho. Embora seja um estudo já realizado por outros autores, tem-se, neste trabalho, um caso de múltiplos reatores em série, que pode trazer novas descobertas.

Tornar o simulador genérico de forma que possa ser utilizado em diversas aplicações de poliolefinas é audacioso, mas com certeza um grande feito para esse simulador.

Variações das condições de partida e o aumento do número de reatores em série são outros campos que ficam como sugestão de continuidade desse trabalho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BIRD, R.B., STEWART, W.L. e LIGHTFOOT, E.N. Transport Phenomena, New York, John Wiley & Sons, 1960.

BUSICO, V., Corradini, P., MARTINI, L e PROTO, L. Polymerization of propene in the presence of $MgCl_2$ -supported Ziegler-Natta catalyst, 2°. Effects of the co-catalyst composition. Macromol. Chem. 187, pp. 115-1124, 1986.

BUSICO, V., Corradini, P., Martini, L., Graziano, I., e Graziano, F. Propene Polimerization in the presence of $MgCl_2$ -supported Ziegler-Natta catalyst, 4°. Effects of Lewis bases on polymer stereochemistry. Macromol. Chem. 192, pp. 49-57, 1991.

CHEM SYSTEMS, An IBM Company; Polypropylene 98/99-1, January 2000.

COUTINHO, F.M.B., Oliveira, C.M.F. Reações de Polimerização m Cadeia – Mecanismo e Cinética. Editora Interciência, pp. 174, 2006.

DANCKWERTS, P.V. Continuous Flow Systems. Distribution of Residence Times. Chemical Engineering Science, Vol. 2(1), pp. 1-13, 1953.

FERRERO, M.A., CHIOVETTA, M.G. “Preliminary Design of a Loop for Bulk Propylene Polymerization”, Polymer Plastic Technology and Engineering, Vol. 29, pp. 263-287, 1990.

FOGLER, H.S., Elements of Chemical Reaction Engineering, Third Edition, Prentice Hall PTR, pp. 877-880, 1999.

FROMENT, G. e BISCHOFF, K.B. Chemical Reactor Analysis and Design, 2 ed, New York, John Wiley & Sons, 1990.

IC. Polypropylene – The way ahead. International Conference. The Plastic and Rubber Institute. 1989.

LEVENSPIEL, O., Engenharia das Reações Químicas, Editora Edgard Blucher Ltda, 3ª Edição, pp. 246-248, 1999.

LEPSKI, D.M.; INKOV, A.M.. “Mathematical Modeling of Polymerization of Propylene in a Loop Reactor”, Sb. Tr. Vses. Ob’edin. Neftekhim, Vol. 13, pp. 34-45, 1997.

MANO, E.B. Polímeros como Materiais de Engenharia. Editora Edgard Blucher Ltda. Pp. 68, 1991.

MANO, E.B., MENDES, L.C. Introdução a Polímeros – 2ª Edição revisada e ampliada. Editora Edgard Blucher Ltda, pp. 5-8, 1999

MELO, P.A., Dinâmica e Estabilidade de Reatores Tubulares de Polimerização com Reciclo”. Tese de Doutorado COPPE-UFRJ, 2000.

MOORE, E.P.; Polypropylene Handbook-Polymerization, Characterization, Properties, Processing, Applications, pp. 11-14, 256-301, 1996.

MURRILL, P.W. Fundamentals of Process Control Theory. ISA. Third Edition, 2000.

REGINATO, A.S.; Modelagem e Simulação dos Reatores de Polimerização em Fase Líquida do Processo Spheripol (Dissertação de Mestrado). UFRS-2001

REGINATO, A.S., ZACCA, J.J., SECCHI, A.R. Modeling and Simulation of Propylene Polymerizations in Nonideal Loop Reactors. AIChE Journal. Vol. 49 (10) pp. 2642-2654, 2003.

URDAMPILLETA, I. et al. Origins of Product Heterogeneity in the Spheripol High Impact Polypropylene Process. American Chemical Society, 2006.

ZACCA, J.J. Modelling of the liquid phase olefin polymerization in loop reactors. Dissertação de Mestrado. University of Wisconsin, Madison. EUA, 1991.

ZACCA, J.J., RAY, W.H. Modelling of The Liquid Phase Polymerizations of Olefins in Loop Reactors. Chemical Engineering Science, 48(2), pp. 3743-3765, 1993.

ZACCA, J.J. Distributed Parameter Modelling of the Polymerization of Olefins in Chemical Reactors. Tese de Doutorado. University of Wisconsin, Madison. EUA, 1995.

UVAROV, B.A.; TSEVETKOVA, V.I., “Development of a Mathematical Model for Controlling the Yield of Propylene Polymerization in a Loop Reactor”, Polim. Protsessy Appar., pp. 165-168, 1974.