



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA - FEQ

RAFAEL EIJ UMEDA

**IDENTIFICAÇÃO E SIMULAÇÃO DA MELHOR ROTA
TECNOLÓGICA PARA PRODUÇÃO DO NYLON 12**

Campinas - SP

2022

RAFAEL EIJ UMEDA

**IDENTIFICAÇÃO E SIMULAÇÃO DA MELHOR ROTA
TECNOLÓGICA PARA PRODUÇÃO DO NYLON 12**

Dissertação 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.

Orientador: Maria Regina Wolf Maciel

ESTE TRABALHO CORRESPONDE À
VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO
DEFENDIDA PELO ALUNO RAFAEL EIJ
UMEDA E ORIENTADO PELA PROF.
DRA. MARIA REGINA WOLF MACIEL

Campinas – SP

2022

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Rose Meire da Silva - CRB 8/5974

Um2i Umeda, Rafael Eij, 1996-
Identificação e simulação da melhor rota tecnológica para produção do nylon 12 / Rafael Eij Umeda. – Campinas, SP : [s.n.], 2022.

Orientador: Maria Regina Wolf Maciel.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Poliamidas. 2. Náilon. 3. Simulação. 4. Simulação de processo. I. Maciel, Maria Regina Wolf, 1955-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Identification and simulation of the best technological route for the production of nylon 12

Palavras-chave em inglês:

Polyamide

Nylon

Simulation

Process simulation

Área de concentração: Engenharia Química

Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora:

Maria Regina Wolf Maciel [Orientador]

Reginaldo Guirardello

Delba Nisi Cosme Melo

Data de defesa: 21-06-2022

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

Identificação e informações acadêmicas do(a) aluno(a)

- ORCID do autor: <https://orcid.org/0000-0001-7697-1805>

- Currículo Lattes do autor: <http://buscatextual.cnpq.br/buscatextual/visu>

Folha de Aprovação da Defesa de Dissertação de Mestrado defendida por **RAFAEL EIJ UMEDA** e aprovada em 21 de junho de 2022 pela Comissão Examinadora constituída pelos doutores:

Profa. Dra. Maria Regina Wolf Maciel– Presidente e Orientadora
FEQ/ UNICAMP

Dra. Delba Nisi Cosme Melo
Faculdade Pitágoras Anhanguera de Jundiaí
Videoconferência

Prof. Dr. Reginaldo Guirardello
FEQ/ UNICAMP

A ATA da defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no SIGA/Sistema de Fluxo de Dissertação / Tese e na Secretaria do Programa da Unidade.

Agradecimentos

Agradeço a todos que contribuíram direta e indiretamente de alguma forma com o desenvolvimento deste trabalho.

Primeiramente, aos meus pais, Beth e Macoto, que são a minha maior fonte de inspiração, sempre me apoiaram nas decisões tomadas, por todo o esforço para a minha formação pessoal e profissional e principalmente por todo amor que recebi em todos os momentos.

Aos professores que ajudaram ao longo do trabalho como o professor Rubens, e aos pesquisadores Ingrid e André. Principalmente, agradeço à minha orientadora professora Maria Regina por toda a orientação e apoio.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001 e com apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

RESUMO

Na recente pandemia devido ao COVID-19 (novo Corona Vírus) ficou evidente a necessidade de EPI's (equipamentos de proteção individual) para proteger os profissionais da saúde que trabalham em contato direto com os pacientes. Dentre estes, destacam-se as máscaras e protetores faciais, que podem ser fabricados por manufatura aditiva, também conhecida por impressão 3D. Um insumo para a construção destes EPI's é o Nylon 12, uma poliamida com excelente propriedade mecânica que requer menor potência e, portanto, gastos de energia, permitindo a construção rápida e com a qualidade necessária para ser um EPI, adequando-se melhor ao processo de manufatura aditiva comparado a outras poliamidas. Contudo, este não está tão facilmente disponível principalmente no mercado nacional quando comparado com outros Nylons, sendo, portanto, importante desenvolver este tipo de material no país para atender às demandas, principalmente no que se refere aos EPI's. Neste contexto, este trabalho identifica as possíveis rotas tecnológicas para a obtenção do Nylon 12 e através de critérios objetivos, como grau de avanço tecnológico do processo e disponibilidade de matéria prima, definiu-se a polimerização por abertura de anel hidrolítica como melhor rota. Uma vez identificada, apresentou-se o equacionamento da polimerização do projeto conceitual definido. O modelo cinético do processo consiste em 8 reações no total, 3 reações principais, 2 reações com o dímero cíclico e 3 reações envolvendo ácido e amina monofuncional. A partir delas, foram demonstradas as equações de taxas globais e por componente, balanços molar e de energia e modelos de transferência de massa e de equilíbrio de fases. Com base nos resultados obtidos da simulação do processo feita no *Aspen Polymer Plus®*, conclui-se que o processo é viável, uma vez que foi observada a formação de um polímero com alta conversão e massa molar conforme dados experimentais. A avaliação destas propriedades do polímero é de extrema importância, visto que tais propriedades possuem significativo impacto nas características do produto final e sua aplicação. Também foram investigados perfis de variação de diversas variáveis do processo tais como conversão, massa molar média, grau de polimerização médio, proporcionando uma melhor compreensão do processo, podendo-se, assim, serem utilizados na otimização da planta experimental.

Palavras-Chave: poliamida, nylon 12, ω -lauro lactama, rotas tecnológicas, simulação

ABSTRACT

In the recent pandemic due to COVID-19 (new Corona Virus) it became evident the need for PPE (personal protective equipment) to protect health professionals who work in direct contact with patients. Among these, masks and face shields stand out, which can be manufactured by additive manufacturing, also known as 3D printing. An input for the construction of these PPE's is Nylon 12, a polyamide with excellent mechanical property that requires less power and, therefore, energy expenditure, allowing for quick construction and with the quality necessary to be an PPE, adapting better to the process. additive manufacturing compared to other polyamides. However, this is not so easily available, mainly in the national market when compared to other Nylons, therefore, it is important to develop this type of material in the country to meet the demands, especially with regard to PPE. In this context, this work identifies the possible technological routes to obtain Nylon 12 and through objective criteria, such as the degree of technological advance of the process and availability of raw material, polymerization by hydrolytic ring opening was defined as the best route. Once identified, the polymerization equation of the defined conceptual project was presented. The kinetic model of the process consists of 8 reactions in total, 3 main reactions, 2 reactions with the cyclic dimer and 3 reactions involving acid and monofunctional amine. From them, the equations of global and per component rates, molar and energy balances and models of mass transfer and phase equilibrium were demonstrated. Based on the results obtained from the simulation of the process carried out in Aspen Polymer Plus®, it is concluded that the process is viable, since the formation of a polymer with high conversion and molar mass was observed according to experimental data. The evaluation of these polymer properties is extremely important, since such properties have a significant impact on the characteristics of the final product and its application. Variation profiles of several process variables such as conversion, average molar mass, average degree of polymerization was also investigated, providing a better understanding of the process, which could be used in the optimization of the experimental plant.

Keywords: polyamide, nylon 12, ω -laurolactam, technological routes, simulation

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Estrutura molecular do nylon 6	21
Figura 2 – Estrutura molecular do Nylon 66	22
Figura 3 – Estrutura molecular do nylon 12	23
Figura 4 – Massa molar vs conversão do monômero	24
Figura 5 – Representação das polimerizações em etapa e em cadeia.....	25
Figura 6 – Monômeros para produção do nylon 12.....	25
Figura 7 – Reação de policondensação do ácido 12-aminododecanóico	26
Figura 8 – Etapa de abertura de anel hidrolítico.....	27
Figura 9 – Etapa de policondensação	27
Figura 10 – Etapa de poliadição	28
Figura 11 – Etapa de iniciação da polimerização catiônica.....	29
Figura 12 – Etapa de propagação da polimerização catiônica.....	29
Figura 13 – Etapa de pré-iniciação da polimerização aniônica	30
Figura 14 – Etapa de iniciação da polimerização aniônica	31
Figura 15 – Etapa de propagação da polimerização aniônica	31
Figura 16 – Fluxograma de Processo	44
Figura 17 – Cadeia polimérica linear composta por três segmentos de ligação e dois segmentos terminais	50
Figura 18 – Fluxograma do processo	88
Figura 19 – Fluxograma da coluna de polimerização.....	106
Figura 20 – Efeito da variação da vazão mássica da corrente de alimentação na conversão de lauro lactama na coluna de polimerização	110
Figura 21 – Efeito da variação da vazão mássica na corrente de alimentação no grau de polimerização médio numérico e na massa molar média numérica na coluna de polimerização.....	111
Figura 22 – Efeito da variação da vazão mássica da corrente de alimentação na porcentagem de extratáveis	111
Figura 23 – Efeito da variação da vazão mássica da corrente de alimentação na porcentagem de água nas correntes de alimentação dos reatores na coluna de polimerização.....	112

Figura 24 – Perfil do grau de polimerização médio numérico (DPN) e massa molar média numérica (MWN) no reator pistonado da coluna de polimerização.....	113
Figura 25 – Fluxograma do vaso intermediário.....	114
Figura 26 – Efeito da variação da vazão mássica da corrente de alimentação na conversão de lauro lactama no vaso intermediário	115
Figura 27 – Efeito da variação da vazão mássica da corrente de alimentação no grau de polimerização médio numérico e na massa molar média numérica no vaso intermediário	116
Figura 28 – Efeito da variação da vazão mássica da corrente de alimentação na percentagem de extratáveis no vaso intermediário.....	116
Figura 29 – Fluxograma da coluna de pós polimerização	117
Figura 30 – Efeito da variação da vazão mássica da corrente de alimentação na conversão de lauro lactama na coluna de pós polimerização	118
Figura 31 – Efeito da variação da vazão mássica da corrente de alimentação no grau de polimerização médio numérico e na massa molar média numérica na coluna de pós polimerização.....	118
Figura 32 – Efeito da variação da vazão mássica da corrente de alimentação na percentagem de extratáveis na coluna de pós polimerização	119
Figura 33 – Perfil do grau de polimerização médio numérico (DPN) e massa molar média numérica (MWN) no reator PFR da coluna de pós polimerização.....	119

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Exemplo de nylons e monômeros.....	21
Tabela 2 – Espécies químicas não poliméricas	49
Tabela 3 – Grupos funcionais.....	51
Tabela 4 – Moléculas com grau de polimerização 1.	52
Tabela 5 – Moléculas com grau de polimerização 2.	53
Tabela 6 – Moléculas com grau de polimerização $n, n \geq 3$	54
Tabela 7 – Resumo das taxas de reações.....	60
Tabela 8 – Taxas de reação da polimerização hidrolítica do nylon 12.....	64
Tabela 9 – Equações das taxas de reação para os grupos funcionais	66
Tabela 10 – Balanço molar por espécie na fase líquida no reator CSTR	69
Tabela 11 – Balanço molar por espécie no reator PFR	74
Tabela 12 – Equipamentos do fluxograma	87
Tabela 13 – Correntes do fluxograma	87
Tabela 14 – Especificação dos componentes para simulação	89
Tabela 15 – Especificação dos segmentos.....	90
Tabela 16 – Definição dos segmentos pelo método de contribuição de grupos Van Krevelen.....	91
Tabela 17 – Condições da corrente de alimentação (<i>FEED</i>).....	91
Tabela 18 – Condições dos reatores CSTR	92
Tabela 19 – Condição da coluna DISTIL	92
Tabela 20 – Condições do reator PFR1	92
Tabela 21 – Condição do reator PFR2.....	93
Tabela 22 – Classificação dos grupos funcionais nucleofílicos e eletrofílicos de acordo com o <i>Polymer Plus</i> ®.....	94
Tabela 23 – Definição da estrutura das espécies químicas no simulador através de seus grupos funcionais.....	94
Tabela 24 – Parâmetros das taxas das reações de policondensação	95
Tabela 25 – Reações de policondensação geradas pelo simulador	96
Tabela 26 – Reações do usuário e taxa de reação.....	97
Tabela 27 – Reações do usuário e constantes da taxa	99
Tabela 28 – Parâmetros das taxas das reações do usuário.....	100

Tabela 29 – Definição das variáveis objetivo de MASSF-1 **Error! Bookmark not defined.**

Tabela 30 – Definição das variáveis tabuladas e expressões de MASSF-1 103

Tabela 31 – Resultado da polimerização da seção superior 106

Tabela 32 – Propriedades das correntes da seção superior da coluna de polimerização 107

Tabela 33 – Resultado da polimerização na seção intermediária 108

Tabela 34 – Propriedades das correntes da seção intermediária da coluna de polimerização 108

Tabela 35 – Resultado da polimerização na seção inferior 109

Tabela 36 – Propriedades das correntes da seção inferior da coluna de polimerização 109

Tabela 37 – Resultado da polimerização no vaso intermediário 114

Tabela 38 – Propriedades das correntes do vaso intermediário 114

Tabela 39 – Resultado da polimerização na coluna de pós de polimerização 117

Tabela 40 – Propriedades das correntes da coluna de pós polimerização 117

Tabela 41 – Parâmetros estimados pelo *Aspen Plus*® 131

Tabela 42 – Parâmetros estimados dos segmentos pelo *Aspen Plus*® 131

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
1.1	Objetivos gerais e específicos	18
1.2	Contribuições do trabalho	18
2	REVISÃO DE LITERATURA	20
2.1	Nylon	20
2.1.1	Nylon 6	21
2.1.2	Nylon 66	22
2.1.3	Nylon 12	23
2.2	Rotas de polimerização do nylon 12 e sua matéria prima	24
2.2.1	Rotas de polimerização do nylon 12	24
2.2.1.1	Policondensação	25
2.2.1.2	Polimerização por abertura de anel hidrolítica	26
2.2.1.3	Polimerização por abertura de anel catiônica	28
2.2.1.4	Polimerização por abertura de anel aniônica	29
2.2.2	Matéria Prima	32
2.2.2.1	ω -laurolactama	32
2.2.2.2	Ácido 12-aminododecanóico	33
2.3	Manufatura aditiva e o combate à Covid-19	34
2.3.1	Manufatura aditiva	34
2.3.2	Nylon 12 e seu desenvolvimento como EPI	36
2.4	Conclusão	37
3	METODOLOGIA	38
4	IDENTIFICAÇÃO DA MELHOR ROTA TECNOLÓGICA PARA PRODUÇÃO DO NYLON 12	39
5	PROJETO CONCEITUAL DO PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO	44
5.1	Introdução	44
5.2	Descrição da planta	44

5.3	Descrição do processo	45
5.4	Conclusões	46
6	MODELAGEM MATEMÁTICA.....	48
6.1	Introdução	48
6.2	Método dos grupos funcionais	49
6.2.1	Identificação das espécies e definição dos grupos funcionais.....	49
6.2.2	Taxas de reação	55
6.2.3	Concentração de ligação de segmentos	62
6.2.4	Balanço por espécies	66
6.3	Reator tanque agitado contínuo (CSTR).....	67
6.3.1	Equações do balanço molar	67
6.3.2	Balanço de Energia.....	70
6.4	Reator de fluxo pistonado (PFR)	74
6.4.1	Equação do balanço molar.....	74
6.4.2	Equação do balanço de energia	75
6.5	Transferência de massa	76
6.5.1	Transferência de massa difusional.....	76
6.5.2	Transferência de massa de bolha	78
6.6	Equilíbrio de fases	79
6.7	Propriedades do polímero	81
6.7.1	Massa total de polímero.....	81
6.7.2	Grau de polimerização médio (DPN)	81
6.7.3	Massa molar média numérica (MWN)	82
6.7.4	Concentração dos grupos terminais.....	82
6.7.5	Porcentagem de extratáveis	82
6.7.6	Viscosidade em ácido sulfúrico (RVS)	83
6.8	Método de contribuição de grupos de Van Krevelen.....	83
6.9	Conclusão.....	85
7	IMPLEMENTAÇÃO DO MODELO DO PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO	86

7.1	Introdução	86
7.2	Desenvolvimento do modelo	86
7.2.1	Configuração da simulação	86
7.2.2	Montagem do fluxograma do processo (blocos e correntes).....	86
7.2.3	Especificação dos componentes	88
7.2.4	Especificação das propriedades físicas e parâmetros	90
7.2.5	Especificação das condições dos blocos e correntes	91
7.2.6	Especificação do mecanismo de reação e a cinética	93
7.2.6.1	Modelo de geração de reações	93
7.2.6.2	Reações do usuário	96
7.3	Análise de sensibilidade paramétrica.....	101
7.4	Conclusão.....	104
8	SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO.....	105
8.1	Introdução	105
8.2	Simulação do processo.....	105
8.2.1	Coluna de polimerização	106
8.2.2	Vaso intermediário	113
8.2.3	Coluna de pós polimerização.....	117
8.3	Aprendizado de Manufatura aditiva	120
8.4	Conclusão.....	121
9	CONCLUSÃO E SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS	122
9.1	Conclusão Geral.....	122
9.2	Sugestões para trabalhos futuros.....	124
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	126

1 INTRODUÇÃO

A pandemia da COVID-19 pelo novo corona vírus (SARS-CoV-2) apresenta-se, até agora, como um dos maiores desafios sanitários globais desse século. A pandemia mostrou à sociedade mundial grandes dificuldades do sistema de saúde em prevenir, tratar e mitigar os impactos causados por doenças altamente contagiosas. A globalização e o intenso fluxo migratório, além da alta transmissibilidade, propiciaram a disseminação do vírus em uma escala nunca antes vista. No mês de fevereiro de 2021, segundo o site Our World in Data, a Organização Mundial da Saúde (OMS) reportou 259 milhões de casos e 5,17 milhões de mortes no mundo por COVID-19. No Brasil, são registrados, de acordo com o ministério da saúde, cerca de 22 milhões de casos e 613 mil de mortes, dados atualizados dia 23 de novembro de 2021 (CORONAVIRUS BRASIL, 2021).

O fornecimento limitado de EPI's (equipamentos de proteção individual) tem sido um fator crítico para os profissionais da saúde que estão em contato direto com os pacientes. Destacam-se entre estes equipamentos as máscaras e protetores faciais (*Face Shields*), servindo como proteção da área facial de partículas macroscópicas transmitidas pelo ar. O uso destes EPI's por médicos e profissionais de saúde é essencial para garantir a segurança de ambos, dos profissionais e dos pacientes.

Para colaborar com a solução desse problema, a fabricação por manufatura aditiva, também chamada de impressão 3D, tem sido utilizada de forma inovadora para a produção destes EPI's. A produção rápida e confiável de objetos tridimensionais feitos por adição em camadas sucessivas de material em um plano tem sido um fator chave, entretanto desafios apresentam-se frente ao uso desta tecnologia para produção dos protetores faciais como a durabilidade e segurança. A esterilização é muito importante à segurança principalmente se houver o reuso dos EPI's.

Um insumo, ou seja, matéria prima para a construção destes EPI's é o nylon 12, um tipo de poliamida com excelente propriedade mecânica concedendo durabilidade, segurança e confiabilidade, adequando-se melhor ao processo de manufatura aditiva comparado ao nylon 6 e nylon 66. Exibe como características mecânicas, boa processabilidade, resistência à fadiga e impacto, absorção de vibração, alta flexibilidade, baixa absorção de umidade e boa resistência química e térmica (MOSTAFA; MONTEMAGNO; QURESHI, 2018). Como principal vantagem, devido à sua boa

resistência térmica, os EPI's podem ser esterilizados por autoclave e reutilizados sem riscos à infecção. Este insumo também requer menor potência e, portanto, gastos de energia por exibir menor cristalinidade e temperatura de fusão comparados ao nylon 66, permitindo a construção rápida e com a qualidade necessária para ser um EPI (LIGON et al., 2017; RAHIM et al., 2017).

O nylon 12, por sua vez não está tão facilmente disponível no mercado global comparado ao nylon 6 e 66, principalmente por seu alto valor comercial. Entretanto, segundo Kullmann (2018), o mercado do nylon 12 está apresentando altas taxas de crescimento anuais superiores a 5%, principalmente na aplicação da manufatura aditiva, caracterizando este crescimento como estável e dinâmico. Por este motivo, é importante desenvolver este tipo de material no país para atender às demandas, principalmente no que se refere aos EPI's do tipo protetores faciais.

Atualmente, poucas pesquisas são realizadas estudando as diferentes rotas de polimerização do nylon 12 e ainda não há um consenso de qual rota de polimerização é a mais viável. De acordo com Russo e Casazza (2012), a polimerização por abertura de anel hidrolítico, que é baseado na adição de água para iniciar a polimerização, é o processo industrial mais importante e utilizado por causa das severas desvantagens das outras rotas tornando-as quase impossíveis de serem empregadas. As simulações computacionais são utilizadas para controle de processo e otimização operacional de plantas existentes ou para projetar novas plantas. Diversas pesquisas como a de Funai (2011) estudaram o processo de polimerização hidrolítica do nylon 6, entretanto não foram realizados estudos de simulação para a polimerização do nylon 12.

Neste campo, o nylon 12 é rotineiramente encontrado como uma das principais matérias primas na manufatura aditiva. A manufatura aditiva está sofrendo um rápido e contínuo crescimento devido principalmente à sua vasta área de aplicações como automotiva e até aplicações biomédicas. Estudos como de Santonocito (2020) demonstram que o processo de manufatura aditiva afeta severamente as propriedades mecânicas das peças 3D. Por este motivo, estudos da literatura são realizados para o desenvolvimento de peças impressas com melhores propriedades mecânicas, térmicas ou elétricas por adição de compostos. A sinterização seletiva a laser é uma tecnologia de manufatura aditiva que cria objetos 3D pela sinterização de material em pó por feixes de laser infravermelho. Jing et al. (2017) e Hui et al. (2018) investigaram a sinterização seletiva a laser de compósitos de fibra de carbono/PA12 e o seu comportamento e relação

com as propriedades mecânicas e concluíram que a adição da fibra de carbono em sua estrutura melhora as propriedades das peças por manufatura aditiva.

Alguns desafios apresentaram-se no desenvolvimento do trabalho, como listados abaixo:

- Baixa quantidade de artigos e trabalhos sobre o nylon 12, especificamente.
- Baixa quantidade de artigos e trabalhos experimentais.
- Pouca informação das rotas de polimerização do nylon 12.
- Baixa quantidade de artigos referentes à produção de nylon 12 por fontes renováveis.
- Indisponibilidade das plantas e processo de produção do nylon 12 pelas empresas.
- Falta de trabalhos de simulação do nylon 12.
- Artigos e trabalhos pouco disponibilizados pelas empresas.
- Patentes não contendo dados experimentais.
- Falta de parâmetros cinéticos na literatura.

Frente a estes desafios, o Quadro 1 abaixo apresenta os artigos e trabalhos referentes ao nylon 12 disponíveis na literatura separados por suas datas de publicações.

Quadro 1 – Trabalhos da literatura sobre nylon 12

Palavras Chave	Data		
	1970- 1990	1990-2010	2010--atualmente
Propriedades do nylon 12	Griehl e Ruesteivi (1970)	-	Vagholkar (2016) Kyulavska (2019) Rulkens e Koning (2012)
Processo de polimerização hidrolítica do nylon 12	Enenshtein et al. (1978) Apgar e Koskoski (1986)	Kawakami et al. (1994) Meyer et al. (1996) Mumcu (1997)	-
Processos de polimerização aniônica do nylon 12	-	Luisier et al. (2002)	Naumann et al. (2013) Schmidt et al. (2016)
Polimerização de lactamas	Sebenda (1978)	-	Russo e Casazza (2012) Zhang et al. (2012) Nuyken e Stephen (2013) Ageyeva et al. (2018)
Simulação de polimerização do nylon 6	-	Polymer Plus (1999)	Seavey e Liu (2009) Funai (2011) Aspen Polymers (2013)

1.1 Objetivos gerais e específicos

O objetivo principal deste trabalho é identificar a melhor rota para a produção do nylon 12, avaliando as principais variáveis do processo para obtenção do polímero nas condições desejadas.

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- Revisão da literatura.
- Identificação das possíveis rotas tecnológicas para produção do nylon 12.
- Vantagem e desvantagens das rotas tecnológicas.
- Identificar o grau de avanço tecnológico do processo.
- Verificação de disponibilidade de matéria prima.
- Determinação da melhor rota tecnológica.
- Implementação do Simulador de Processos *Aspen Polymer Plus®* para simulação do projeto conceitual do processo.
- Avaliação das variáveis operacionais que propiciem um melhor desempenho através de análise de sensibilidade de parâmetros.

1.2 Contribuições do trabalho

As contribuições deste trabalho apresentam-se como:

- Apresentar as diferenças entre o nylon 12 e o nylon 66; o nylon 12 possui maior durabilidade, segurança e confiabilidade devido à sua excelente propriedade mecânica, resistência à fadiga e impacto, absorção de vibração, alta flexibilidade, baixa absorção de umidade, durabilidade e boa resistência química e térmica. E, também, apresentar o fato dele ser mais adequado para o uso na manufatura aditiva pelas suas características mecânicas, por exibir menor cristalinidade e temperatura de fusão. Isto é importante para o momento atual da COVID-19, na manufatura de EPI's.
- Identificar as possíveis rotas tecnológicas para produção do nylon 12 desenvolvidas atualmente, explicando seus respectivos mecanismos de reação, vantagens e desvantagens, grau de avanço tecnológico e disponibilidade de matéria prima. Com isso, comparando-as e determinando a melhor rota tecnológica para produção do nylon 12.

- Desenvolvimento de uma metodologia de simulação do projeto conceitual do processo para produção do nylon 12 no software de simulação computacional *Aspen Polymer Plus*® e a identificação das variáveis mais relevantes deste processo, de modo a apresentar a melhor rota tecnológica para sua produção.
- Estudar conceitos e metodologia de manufatura aditiva.

2 REVISÃO DE LITERATURA

Para uma melhor compreensão sobre o estudo que será realizado, nessa seção são apresentados pontos importantes, tais como conceitos do nylon e seus principais tipos e suas aplicações, as rotas de polimerização do nylon 12 e sua matéria prima e, por fim, conceitos e metodologia de manufatura aditiva.

2.1 Nylon

O Nylon foi descoberto nos anos de 1935 pelo trabalho pioneiro de Wallace Hume Carothers. Sua produção industrial iniciou-se pela DuPont com a introdução comercial da primeira poliamida sintética (PA) considerada como um marco para a tecnologia de polímeros (KOHAN, 1973). Desde sua descoberta, diversas pesquisas são feitas por se tratarem de um dos polímeros sintéticos mais importantes produzidos em larga escala para fibras e plásticos de engenharia com alto desempenho (RULKENS; KONING, 2012).

O termo nylon ou PA, atualmente se refere à vasta variedade de poliamidas alifáticas definidas como polímeros termoplásticos em que há a presença do grupo funcional amida (-CONH-) na cadeia polimérica (KOHAN, 1995). As poliamidas são multifuncionais com diversas aplicações devido às boas propriedades como estabilidade dimensional, boa resistência ao desgaste e à abrasão, boa resistência química, boas propriedades mecânicas em altas temperaturas e fácil processamento (KYULAVSKA; TONCHEVA-MONCHEVA; RYDZ, 2019).

As homopoliamidas alifáticas são classificadas de duas formas. Uma forma do tipo AB formada por ácido aminocarboxílico e outra do tipo AA/BB formada por ácido diamino ou ácido dicarboxílico (KOHAN, 1995).

Existem diversos tipos de poliamidas com cada um sendo representado por um número como nylon 6. O número representa a quantidade de átomos de carbono na estrutura molecular que separa o grupo amida na unidade de repetição do polímero (MCKEEN, 2013). A Tabela 1 apresenta alguns tipos de poliamidas e seus monômeros utilizados para fazê-los.

Tabela 1 – Exemplo de nylons e monômeros

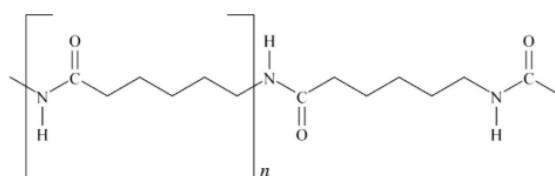
Poliamida/Nylon Tipo	Monômeros
Nylon 6	Caprolactama
Nylon 11	Ácido Aminoundecanóico
Nylon 12	Ácido 12- Aminododecanóico e Lauro lactama
Nylon 66	Diamina 1,6-hexametileno e ácido adípico
Nylon Amorfos	Diamina trimetil hexametileno e ácido teraftálico

Fonte: Mckeen (2013). Adaptado pelo autor.

2.1.1 Nylon 6

Nylon 6 é utilizado amplamente como um dos mais importantes e comercializados termoplásticos de engenharia; destaca-se o nylon 6 com produção mundial de 4 milhões de toneladas em 2019 e custando R\$ 2.800,00 por kg. Sintetizada a partir do monômero ϵ -caprolactama e com estrutura molecular representada pela Figura 1 (KYULAVSKA; TONCHEVA-MONCHEVA; RYDZ, 2019).

Figura 1 – Estrutura molecular do nylon 6



Fonte: Mckeen (2013).

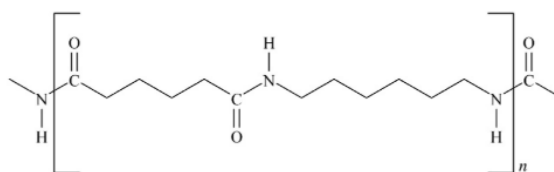
O nylon 6 é um termoplástico semicristalino com vasta gama de aplicações. Com boas características físicas e mecânicas como alta resistência à tração, desgaste, abrasão e química, excelente estabilidade térmica, boa processabilidade e alto ponto de fusão de 220 °C. Desse modo, é empregado em diversas áreas como na indústria têxtil, automotiva, elétrica, materiais, alimentícia, entre outras (RULKENS; KONING, 2012). Entretanto, não é apropriado para processos como injeção, extrusão e manufatura aditiva pela sua alta cristalinidade e temperatura de fusão, causando dificuldades durante seu estado fundido (LAI et al., 2019).

Os principais produtores do nylon 6 são BASF SE, DuPont, RTP Co. US; Lanxess AG, Radici Group, DOMO Engineering Plastics GmbH, DSM Engineering Plastics Company, Toray Industries, Inc., EMS-Chemie Holding AG, Ube Industries Ltd., Solvay Group, etc (KYULAVSKA; TONCHEVA-MONCHEVA; RYDZ, 2019).

2.1.2 Nylon 66

O nylon 66 é a segunda poliamida alifática mais produzida mundialmente, com 3,4 milhões de toneladas produzidas em 2019 e custando R\$1.560,00 por kg. O nylon 66 é um isômero do nylon 6, porém com propriedades diferentes (KYULAVSKA; TONCHEVA-MONCHEVA; RYDZ, 2019). Ambos diferem da forma que são produzidos, sendo o nylon 6 produzido a partir da ϵ -caprolactama formando uma estrutura com 6 carbonos e o nylon 66, representado na Figura 2, a partir da hexametilenodiamina com o ácido adípico (RULKENS; KONING, 2012).

Figura 2 – Estrutura molecular do Nylon 66



Fonte: Mckeen (2013).

Com características semelhantes ao nylon 6, o nylon 66 é mais cristalino e com maior ponto de fusão, cerca de 265 °C, com melhor equilíbrio entre a rigidez, maior resistência, menor absorção de umidade, melhor propriedades térmicas e mecânicas (RULKENS; KONING, 2012).

O nylon 66 é adequado para produção de fios industriais, *air bags* e outras aplicações automotivas pela sua estabilidade térmica. E apesar das aplicações nos setores automotivo e elétrico, a poliamida 66 é consumida principalmente no setor têxtil com 55% de sua produção mundial utilizado como fibras (KYULAVSKA; TONCHEVA-MONCHEVA; RYDZ, 2019).

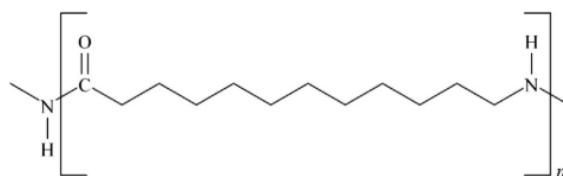
Os principais produtores do nylon 66 são DuPont, Invista, BASF SE, DSM Engineering Plastics Company, Solvay Group, Lanxess AG, etc (KYULAVSKA; TONCHEVA-MONCHEVA; RYDZ, 2019).

2.1.3 Nylon 12

O nylon 12 está presente em menor quantidade no mercado comparado ao nylon 6 e nylon 66, principalmente pelo fato de seu valor comercial ser mais elevado custando R\$ 4.390,00 por kg em 2021. Apesar disso, o nylon 12 é bastante utilizado em aplicações que requerem maior durabilidade, segurança e confiabilidade, devido principalmente a suas propriedades mecânicas (KYULAVSKA; TONCHEVA-MONCHEVA; RYDZ, 2019).

O nylon 12 é uma poliamida alifática com 12 carbonos entre os grupos amidas. É sintetizado a partir do ácido ω -aminoláurico ou ω -lauro lactama, com estrutura molecular conforme Figura 3 (GRIEHL; RUESTEIVI, 1970).

Figura 3 – Estrutura molecular do nylon 12



Fonte: Mckeen (2013).

O nylon 12 exibe como principais características excelente propriedade mecânica, resistência à fadiga e impacto, absorção de vibração, alta flexibilidade, baixa absorção de umidade, biocompatibilidade, durabilidade e boa resistência química e térmica (MOSTAFA; MONTEMAGNO; QURESHI, 2018). Por este motivo, possui aplicações na indústria automotiva para sistemas de combustíveis e fluidos, freios para caminhões e outras partes de veículos, na indústria de petróleo e gás para tubulações e mangueiras, na indústria alimentícia para embalagem de comida, na indústria elétrica para fios elétricos e lâmpadas, para moldagens para uso de engenharia, etc (KYULAVSKA; TONCHEVA-MONCHEVA; RYDZ, 2019; RULKENS; KONING, 2012).

Comparados ao nylon 6 e nylon 66, o nylon 12 é mais adequado para a aplicação na manufatura aditiva por exibir menor cristalinidade e temperatura de fusão de 187 °C, sendo menor que as temperaturas de fusão do nylon 6 e nylon 66 que são 220 °C e 265°C, respectivamente (LIGON et al., 2017; RAHIM et al., 2017).

Atualmente, o nylon 12 é produzido pela Arkema S.A., RTP Co., Bada Hispanoplast S.A., Evonik Industries AG, EMS-Chemie Holding AG e Ube Industries Ltd (KYULAVSKA; TONCHEVA-MONCHEVA; RYDZ, 2019).

2.2 Rotas de polimerização do nylon 12 e sua matéria prima

2.2.1 Rotas de polimerização do nylon 12

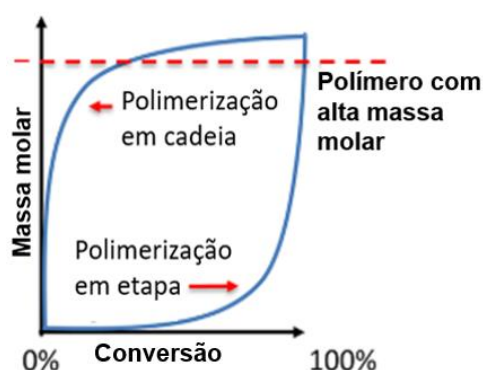
Conforme citado por Sterner (2019), os polímeros sintéticos são classificados com base em seus mecanismos de reação em duas categorias:

- Polimerização em etapas;
- Polimerização em cadeia.

O parâmetro mais importante e crucial dos polímeros é a massa molar. Polímeros com altas massas molares possuem, consequentemente, melhores propriedades físicas (OH; KIM; SEO, 2020).

O polímero pode ser obtido por diferentes mecanismos de reação, consequentemente, alterando seus perfis em relação à massa molar e à conversão do monômero (STERNER, 2019). A Figura 4 ilustra a relação da massa molar, conversão e os mecanismos de reação.

Figura 4 – Massa molar vs conversão do monômero



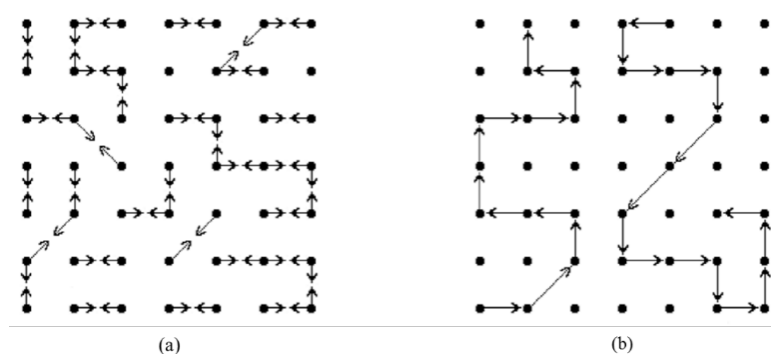
Fonte: Sterner (2019). Adaptado pelo autor.

Na polimerização em etapas, ilustrado pela Figura 5 (a), dois grupos funcionais reativos reagem formando um grupo funcional único, ou seja, dois monômeros reagem formando um dímero. Sequencialmente, reage com outro monômero produzindo um trímero crescendo progressivamente. Nesta polimerização, o polímero obtém alta massa molar apenas a altas conversões (COLOMBI, 2016; STERNER, 2019). Existem dois tipos de processos de polimerização em etapas, a policondensação utilizado para poliésteres, poliamidas, poliimidas e a poliadição utilizado para poliuretanos e resina epóxi (ZHANG; JUNE; LONG, 2012).

A polimerização em cadeia, ilustrado pela Figura 5 (b), é realizada por três etapas fundamentais (iniciação, propagação e terminação). Na etapa de iniciação, um centro

ativo inicia o crescimento da cadeia. Em seguida, na propagação são adicionadas unidades monoméricas sucessivas na cadeia até a terminação em que ocorre a perda da atividade, resultando em um polímero de alta massa molar em baixas conversões do monômero (COLOMBI, 2016; STERNER, 2019). Uma polimerização em cadeia para poliamidas é chamada polimerização por abertura de anel com mecanismos de iniciação aniônica, catiônica ou hidrolítica (RUSSO; CASAZZA, 2012).

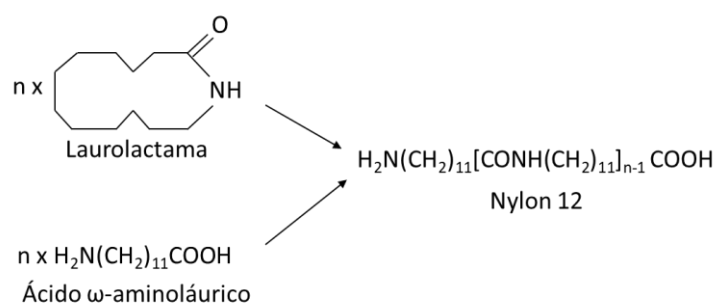
Figura 5 – Representação das polimerizações em etapa e em cadeia



Fonte: Lucas et al. (2001).

O nylon 12 pode ser sintetizado por ambas as polimerização em etapas e em cadeia, a partir do monômero ácido ω -aminododecanóico por policondensação ou ω -laulactama por polimerização por abertura de anel hidrolítica, aniônica e catiônica conforme ilustrado na Figura 6 (GRIEHL; RUESTEIVI, 1970).

Figura 6 – Monômeros para produção do nylon 12



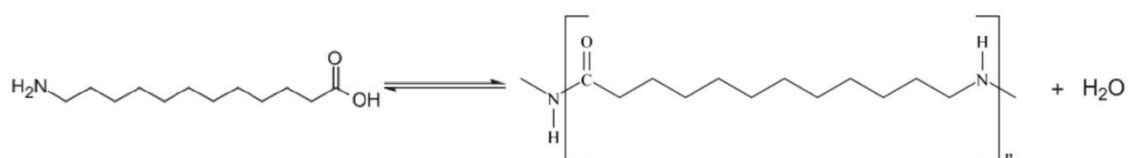
Fonte: Griehl e Ruesteivi (1970)

2.2.1.1 Policondensação

A policondensação é definida como uma polimerização em etapas em que um ácido carboxílico reage com uma amina formando um novo grupo funcional e um subproduto. O nylon 12 é produzida por policondensação a partir do ácido 12-aminododecanóico, um monômero bifuncional que contém ambos grupos amina e ácido

carboxílico (VAGHOLKAR, 2016). Nesta reação, o grupo ácido carboxílico do monômero ácido 12-aminododecanóico reage com o grupo amina de outro monômero semelhante formando um dímero e água. Este dímero contém também em sua estrutura grupos ácido carboxílico e amina, reagindo sucessivamente com monômeros, consequentemente formando o nylon 12, conforme a Figura 7 (HILLMYER, 2012).

Figura 7 – Reação de policondensação do ácido 12-aminododecanóico



Fonte: Kyulavska *et al.*, (2019).

A produção industrial do nylon 12 por esta reação é realizado pela Ube Industries no Japão, com a ciclohexanona como precursor (RULKENS; KONING, 2012). De acordo com Kyulavska *et al.*, (2019) o ácido ω -aminolaurico pode ser derivado também de fontes renováveis (óleo de palmiste) por fermentação obtendo um biopolímero.

A vantagem da utilização desta matéria prima comparado com a ω -lauro lactama, é a omissão da abertura do anel da lactama com água que ocorre lentamente (RULKENS; KONING, 2012). A polimerização deve ser controlada e requer monômeros puros para minimizar as reações colaterais para, consequentemente, obter um polímero de alta massa molar (ZHANG; JUNE; LONG, 2012). No entanto, a massa molar do polímero não pode ser aumentada indefinidamente, pois seu crescimento em etapas significa o aumento da viscosidade do reagente com o ocorrer da polimerização, causando a diminuição progressiva do crescimento da cadeia (OH; KIM; SEO, 2020).

2.2.1.2 Polimerização por abertura de anel hidrolítica

A polimerização por abertura de anel hidrolítica é a rota mais importante e utilizada industrialmente para produção do nylon 12. Utilizam para produção industrial, por meio desta rota, dois dos principais fabricantes de nylon 12 como Evonik localizado na Alemanha e a Ube Industries no Japão (RUSSO; CASAZZA, 2012).

Consiste em uma polimerização por abertura de anel utilizando a água para iniciar a reação ou substâncias que geram água nas condições da reação. Esta polimerização é classificada como polimerização por abertura de anel, porém também ocorrem reações de adição e policondensação (SEBENDA, 1978).

A polimerização hidrolítica possui três principais mecanismos de reação semelhantes para todas as lactamas:

- a) Abertura do anel hidrolítico.
- b) Policondensação.
- c) Poliadição.

Na reação de abertura do anel hidrolítico, mostrado na Figura 8, a ω -laulactama é hidrolisada formando um aminoácido, no caso o ácido 12-aminododecanóico, que age como iniciador da reação. A reação direta ocorre com o ataque nucleofílico da água ao grupo amida da lactama, e na reação reversa envolve o ataque nucleofílico do grupo amina ao grupo carboxílico da outra terminação. (SEBENDA, 1978).

Figura 8 – Etapa de abertura de anel hidrolítico



Fonte: Sebenda (1978).

Na etapa de policondensação, conforme Figura 9, na reação direta ocorre a formação do nylon 12 e água pela condensação entre a amina de um monômero de ácido 12-aminododecanóico e o ácido carboxílico de outro monômero semelhante de aminoácido. A reação inversa envolve o ataque nucleofílico da água à amida. Esta etapa controla a taxa de polimerização com a difusão dos grupos terminais reativos, contribuindo com o aumento da cadeia polimérica e a massa molar do polímero (RUSSO; CASAZZA, 2012).

Figura 9 – Etapa de policondensação



Fonte: Russo e Casazza (2012).

A poliadição (Figura 10) é a principal etapa da reação em que ocorre o crescimento da cadeia polimérica. A reação direta ocorre com a molécula do ácido 12-aminododecanóico reagindo com um monômero de ω -laulactama, por meio do ataque nucleofílico do grupo terminal amina ao grupo amida da ω -laulactama, causando-se o crescimento da cadeia polimérica do nylon 12 (SU, 2013).

Figura 10 – Etapa de poliadição



Fonte: Russo e Casazza (2012).

A polimerização por abertura de anel hidrolítico acontece em condições mais suaves devido à espécie de crescimento ser menos reativa comparada à polimerização por abertura de anel catiônica e aniônica (RUSSO; CASAZZA, 2012). Outra vantagem desta rota é a formação de subproduto que não influenciam na massa molar do polímero (SU, 2013). De acordo com Mohammadi *et al.* (2020), a principal desvantagem desta rota é o longo tempo de reação devido a abertura de anel da lactama.

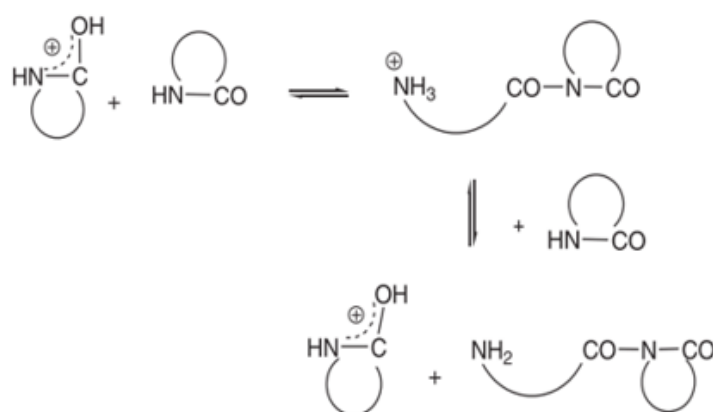
2.2.1.3 Polimerização por abertura de anel catiônica

A polimerização por abertura de anel catiônica de lactamas são consideradas industrialmente não importantes pela sua limitada aplicação e conversão. Por este motivo, esta rota não é utilizada para polimerização de lactamas, entretanto, para fins de estudo, algumas pesquisas foram realizadas entre os anos 1960 e 1980 para determinação de seus mecanismos de reação (RUSSO; CASAZZA, 2012).

São utilizados como iniciadores, ou seja, compostos que iniciam a reação, os ácidos fortes, sais com aminas primárias ou secundárias com ácidos fortes, ácidos carboxílicos ou de ácidos Lewis. Os mecanismos de reação da polimerização catiônica são divididos entre iniciação e propagação. Estes mecanismos de crescimento em cadeia serão os mesmos, independentemente do tipo de iniciador, diferindo apenas a taxa de suas reações (SEBENDA, 1978).

A iniciação, mostrado na Figura 11, ocorre com o ataque nucleofílico do monômero lactama na amida protonada formando um cátion aminoacilactama. Em seguida o cátion aminoacilactama troca prótons com um monômero lactama com regeneração da lactama protonada e uma molécula neutra com grupo amina (RUSSO; CASAZZA, 2012; SU, 2013).

Figura 11 – Etapa de iniciação da polimerização catiônica



Fonte: Russo e Casazza (2012). Adaptado pelo autor.

Ocorre a imediata acilação da molécula pelo cátion lactama, incorporando mais uma unidade monomérica e, assim, iniciando o crescimento em cadeia, conforme Figura 12. Esta propagação, prossegue similarmente a iniciação, por ataque nucleofílico pelo grupo da amina primária de uma cadeia polimérica em crescimento no cátion lactama (RUSSO; CASAZZA, 2012).

Figura 12 – Etapa de propagação da polimerização catiônica



Fonte: Russo e Casazza (2012). Adaptado pelo autor.

A polimerização por abertura de anel catiônica das lactamas possui um complicado mecanismo de reação em que a iniciação e a propagação produzem diversas reações colaterais incontroláveis que limitam intensamente a conversão e a massa molar dos polímeros. A formação da amidina, por exemplo, diminui a formação do grupo amina na propagação, com isso, tornando a taxa da reação mais lenta. Ela também diminui a taxa de polimerização ao reagir com iniciadores ácidos formando sais (MOHAMMADI; AHMADI; GHASEMI, 2020; SU, 2013).

2.2.1.4 Polimerização por abertura de anel aniônica

A polimerização por abertura de anel aniônico tem sido bastante estudada e diversas pesquisas são realizadas devido à sua complexidade. Estas pesquisas utilizam iniciadores do tipo bases e bases de Lewis, como os metais alcalinos, aminas, fosfinas e

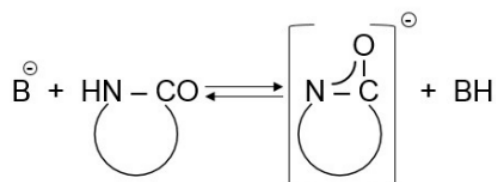
alcóxidos (SEBENDA, 1978). Dentre estes iniciadores, destacam-se os carbenos N-heterocíclicos (NHCs) utilizados na pesquisa de Naumann, *et al.*, (2013) e na pesquisa patentada de Schmidt, *et al.*, (2016) que comprovam a eficácia desta rota.

A polimerização aniônica é dividida em três mecanismos de reação semelhantes para todas as lactamas:

- Pré-iniciação;
- Iniciação;
- Propagação.

Na reação de pré-iniciação, conforme Figura 13, a lactama reage com iniciadores, como bases fortes, em condições anidras formando ânion lactama (lactamato) (AGEYEVA; SIBIKIN; KARGER-KOCSIS, 2018).

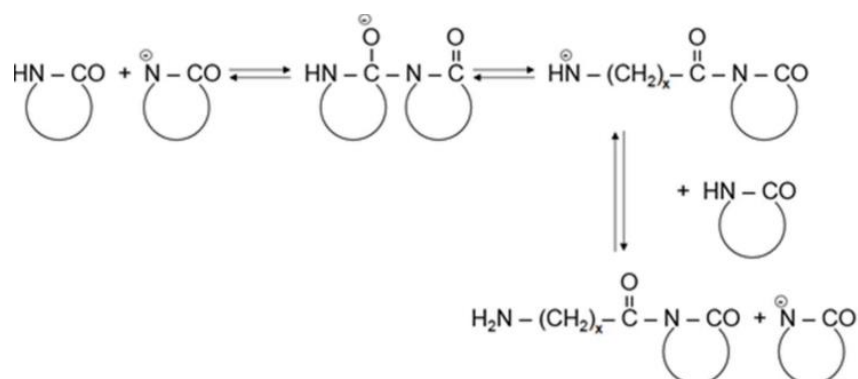
Figura 13 – Etapa de pré-iniciação da polimerização aniônica



Fonte: Ageyeva *et al.* (2018). Adaptado pelo autor

A reação de iniciação, mostrada na Figura 14, ocorre com o ânion lactama reagindo lentamente com a molécula lactama por uma reação de transmutação de abertura do anel formando estruturas de N-acil lactama contendo ânions de amina primária. O ânion imida é formado por ataque nucleofílico no ânion da lactama. Este é altamente reativo de forma que reage com uma molécula de lactama por uma troca de prótons formando um dímero imida (N-acil lactama) e um ânion lactama. O dímero imida formado é a espécie que inicia a propagação chamado de centro de crescimento, isto é, a etapa de controle da polimerização por abertura de anel (AGEYEVA; SIBIKIN; KARGER-KOCSIS, 2018; RUSSO; CASAZZA, 2012).

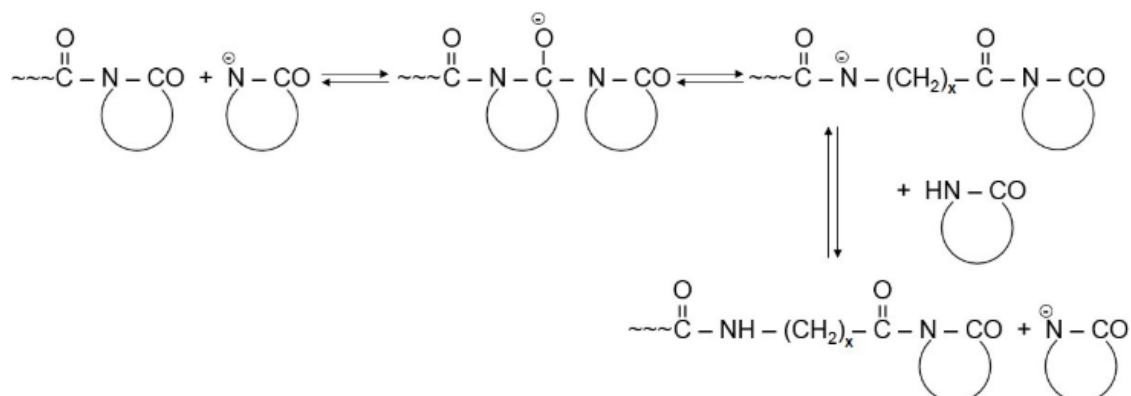
Figura 14 – Etapa de iniciação da polimerização aniônica



Fonte: Ageyeva *et al.* (2018). Adaptado pelo autor

A reação de propagação (Figura 15) prossegue com o ataque nucleofílico repetido do ânion lactama no centro de crescimento na extremidade da cadeia do grupo N-acil lactama formando um intermediário com ânion amida. Este, por sua vez, reage com uma molécula de lactama capturando um átomo de hidrogênio do monômero lactama e resultando no polímero com um ânion lactama (RUSSO; CASAZZA, 2012).

Figura 15 – Etapa de propagação da polimerização aniônica



Fonte: Ageyeva *et al.* (2018). Adaptado pelo autor

As principais vantagens da polimerização por abertura de anel aniônica da ω -lauro lactama consistem na baixa absorção de umidade que é facilmente eliminada durante a fusão do monômero a 150 °C, pouco resíduo de ω -lauro lactama devido ao equilíbrio favorável do monômero-polímero e alta taxa de reação e conversão do polímero (MOHAMMADI *et al.*, 2019; RUSSO; CASAZZA, 2012). Entretanto como desvantagens, diversas reações colaterais (hidrolítica) e formação de grupos indesejáveis (carbânions, cetoimidas, cetoamidas) reduzem a eficiência dos iniciadores pela formação de outros centros de crescimento. Grupos formados como as cetoamidas reagem liberando água, um forte inibidor da polimerização por abertura de anel aniônica (AGEYEVA; SIBIKIN; KARGER-KOCSIS, 2018; RUSSO; CASAZZA, 2012).

Uma alternativa para melhorar a taxa de polimerização na propagação que desempenha um papel crucial na polimerização por abertura de anel aniônica é a introdução de ativadores que agem como o centro de crescimento. Para a produção da poliamida 12, são utilizados ativadores como sais de lactamas (caprolactamato de sódio NaCL), bases policarbodiimidas, etc (AGEYEVA; SIBIKIN; KARGER-KOCSIS, 2018).

2.2.2 Matéria Prima

A produção do nylon 12 é realizada a partir da ω -laurolactama e o ácido 12-aminododecanóico, com estes precursores sendo obtidos por diversas rotas.

2.2.2.1 ω -laurolactama

O produto inicial na sintetização da ω -laurolactama é o butadieno, matéria prima proveniente do craqueamento catalítico da nafta, ou seja, um derivado do petróleo. A ω -laurolactama é preparada por diferentes rotas tecnológicas. Em todas as rotas, inicialmente, o butadieno é trimerizado para formar ciclododecatrieno, em seguida, hidrogenado para ciclododecano (RULKENS; KONING, 2012).

Na fotonitritização realizada pela Arkema, o ciclododecano é reagido com cloreto de nitrosila sob luz UV formando oxima de ciclododecano. Por fim, por rearranjo de Beckmann¹ em H₂SO₄ aquecido, o oxima de ciclododecano converte-se em laulactama (APGAR; KOSKOSKI, 1986; RULKENS; KONING, 2012).

Na oximação por hidroxilamina utilizado pela Evonik, ocorre a oxidação do ciclododecano para formar ciclododecanona, reagindo, em seguida, com sulfato de hidroxilamina na presença de NaOH formando oxima de ciclododecanona. Por rearranjo de Beckmann em H₂SO₄ aquecido, a oxima é convertida em laulactama. Este processo agrega ao monômero e ao polímero alta qualidade apesar da sua alta complexidade (APGAR; KOSKOSKI, 1986; RULKENS; KONING, 2012).

No processo da Degussa Company, a ciclododecanona obtida pela oxidação do ciclododecano é convertida em oxima de ciclododecanona pela adição do solvente isopropilciclohexano. A oxima é adicionada lentamente em H₂SO₄ formando uma

¹ Rearranjo de Beckmann é uma reação de rearranjo transformando uma oxima em uma amida com um catalisador.

solução de sulfato ciclododecanona oxima. Finalizando com a separação do isopropilciclohexano, a solução é aquecida iniciando o rearranjo de Beckmann. A diluição do ácido sulfúrico é feita por água e a lauro lactama é extraída por um solvente orgânico. Este processo possui desvantagens como a necessidade de tratamento de grandes quantidades de resíduo de ácido sulfúrico e diversas etapas de recuperação e reciclo de solventes causando grandes gastos em equipamentos e energia (APGAR; KOSKOSKI, 1986; KUGIMOTO et al., 2008).

O processo de produção da ω -lauro lactama desenvolvido pela Ube Industries mistura ciclododecanona e ciclohexanona com hidroxilamina. Há a formação de oxima de ciclododecanona e oxima de ciclohexanona ambos solúveis e com baixo ponto de fusão. Através de rearranjo de Beckmann em H_2SO_4 é produzido lauro lactama, com alto ponto de fusão, solúvel em caprolactama, com baixo ponto de fusão, possibilitando, assim, que o processo ocorra a temperaturas de, aproximadamente, 100 °C. A neutralização da solução é feita com amônia e a mistura lauro lactama e caprolactama é extraída com um solvente orgânico. A separação da mistura é feita com adição de água com caprolactama extraído na fase aquosa. Apesar de produzir a caprolactama e lauro lactama, este processo possui alto custo de separação e purificação da caprolactama, restrições na taxa de produção lauro lactama/caprolactama e menor eficiência da hidroxilamina na produção de lauro lactama que possui um maior valor agregado (APGAR; KOSKOSKI, 1986; KUGIMOTO et al., 2008).

Para minimizar os efeitos dos impactos ambientais para produção de polímeros, é muito importante a pesquisa de matérias primas derivadas de fontes renováveis. O butadieno que é o precursor da ω -lauro lactama é derivado de petróleo, entretanto é possível ser produzido por fontes renováveis de biomassa como madeiras de árvore, folhas de gramíneas e até o milho. Este precursor torna-se uma alternativa para produção de ω -lauro lactama a partir de fontes renováveis, porém ainda não há estudos sobre a produção de nylon 12 por esta rota renovável (ABDELRAHMAN et al., 2017).

2.2.2.2 Ácido 12-aminododecanóico

O uso do ácido 12-aminododecanóico como precursor para produção do nylon 12 é realizado em escala industrial apenas pela Ube Industries. O produto inicial, ciclohexanona reage com peróxido e amônia formando peroxydiciclohexilamina. Este é

pirolizado com LiCl, sendo convertido em ácido 11-cianoundecanóico. Por fim, hidrogenado resultando no ácido 12-aminododecanóico (RULKENS; KONING, 2012).

Diversos estudos são feitos para a síntese do ácido 12-aminododecanóico através de materiais que minimizam os danos ambientais. A pesquisa realizada por Kyulavska et al. (2019) informa a síntese do ácido 12-aminododecanóico derivado de uma fonte renovável como o óleo de palmiste. Ladkau et al. (2016) produziram a partir do éster metílico de ácido dodecanóico renovável e Ahsan et al. (2018) sintetizaram usando enzimas como monooxigenases do citocromo P450, álcool desidrogenases (AlkJ), alceno hidroxilase AlkBGT, Baeyer-Villiger monooxigenases (BVMOs), esterases e ω -transaminases (ω -TAs).

2.3 Manufatura aditiva e o combate à Covid-19

2.3.1 Manufatura aditiva

A manufatura aditiva, popularmente conhecida por impressão 3D, é uma tecnologia inovadora e considerada um dos pilares da indústria 4.0. É usada para descrever tecnologias que consistem na fabricação de um produto final a partir de um modelo digital, por adição em camadas sucessivas de material em um plano. Primeiramente, para ser feita uma impressão 3D deve ser gerado o modelo do objeto tridimensional utilizando um software como o Computer Aided Design (CAD) e convertido em uma malha fechada ou análise de dados geométricos por meio de digitalização 3D. Em seguida, utilizando o software Computer Aided Manufacturing (CAM) é feito o corte do modelo virtual em camada de dados, com isso obtendo um código de saída com base nas configurações de impressão necessárias, para cada camada impressa. Finalizando, é feita a transferência sucessiva de dados em camadas para a máquina de manufatura aditiva para construir o objeto (LIGON et al., 2017; MOSTAFA; MONTEMAGNO; QURESHI, 2018).

A rápida produção de modelos físicos é um fator chave para o mercado de impressão 3D, além de seu baixo custo comparado a outros processos de manufatura. Sendo uma grande vantagem da manufatura aditiva a produção de objetos com estruturas complexas de maneira rápida e confiável, de forma que os conceitos virtuais são transformados em modelos físicos auxiliados pelos computadores (STANSBURY; IDACAVAGE, 2015). Devido às restrições de processamento da produção industrial em

massa por fabricação convencional, a manufatura aditiva é inerentemente ágil e rápida, possibilitando a fabricação de objetos personalizados sob medida para atender às demandas individuais e aplicações específicas de diversos ramos da indústria como a automotiva, arquitetura, engenharia, saúde entre outros (LIGON et al., 2017).

A caracterização dos processos de manufatura aditiva é empregada de acordo com critérios de aplicação (prototipagem visual, prototipagem funcional, ferramentas rápidas e fabricação rápida), princípios físicos, parâmetros de processo e materiais para processamento (LIGON et al., 2017). Destacam-se muitos processos para produção de objetos 3D como o Fused Deposition Modelling (FDM) e Selective Laser Sintering (SLS). O FDM consiste em uma máquina que através de um bico de temperatura controlada faz a extrusão de um material no estado semissólido em uma plataforma. O bico se move na direção XY depositando o material em camadas com a plataforma movendo-se em seguida na direção Z vertical (MOSTAFA; MONTEMAGNO; QURESHI, 2018). O FDM é amplamente utilizado nas áreas de engenharias e médicas como uma das técnicas mais empregadas na manufatura aditiva, podendo fabricar peças complexas rapidamente e de forma mais econômica (RAHIM et al., 2017).

O procedimento de construção por SLS consiste na deposição de um pó, com um laser fundindo-o termicamente até solidificar formando a seção transversal da peça. Seguido pelo abaixamento da plataforma de construção e uma nova camada é depositada, repetindo, assim, os passos sucessivamente até a peça 3D seja sintetizada (TÜRK et al., 2017). A síntese a laser possibilita o processamento de uma ampla variedade de materiais termoplásticos, devido ao seu alto desempenho, durabilidade e boas propriedades mecânicas (LIGON et al., 2017).

As duas técnicas são empregadas para fabricação de objetos poliméricos, destacando-se as poliamidas usadas como polímeros de engenharia devido à sua alta resistência comparado a outros polímeros industriais (RAHIM et al., 2017). O Nylon 12 é a poliamida mais utilizada na manufatura aditiva pelas suas propriedades físicas, entretanto diversos outros polímeros também são utilizados cada um com sua aplicação específica, como as poliamidas (PA6, PA10, PA11), poli (acrilonitrila / butadieno / estireno) (ABS), poliestireno (PS), policarbonato (PC), polipropileno, polietileno de alta densidade, poliéter éter cetona (PEEK), entre outros polímeros (STANSBURY; IDACAVAGE, 2015).

2.3.2 Nylon 12 e seu desenvolvimento como EPI

Devido à pandemia da COVID-19, a manufatura aditiva tem sido utilizada para produção de EPI's que estão em alta demanda principalmente em comunidades isoladas. Estes incluem respiradores e máscaras faciais, protetores faciais que oferecem proteção extra para trabalhadores da área da saúde, acessórios para abrir portas sem utilizar as mãos, etc (ADVINCULA et al., 2020).

Uma grande vantagem da manufatura aditiva é a produção de objetos complexos possibilitando a produção dos EPI's de forma mais rápida e ágil. É importante ressaltar a importância do material utilizado, sendo o nylon 12 a matéria prima mais adequada principalmente na utilização dos EPI's do tipo protetores faciais e máscaras. Possui excelente propriedade mecânica como resistência a solvente e corrosão e resistência ao calor que permite que os EPI's possuam maior durabilidade e a serem esterelizados por autoclave, além de serem um componente biocompatível sem geração de toxicidade ao contato da pele (RAHIM et al., 2017).

Durante a pandemia e ao mesmo tempo da realização desta pesquisa, o Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia de Biofabricação (INCT-Biofabris) em parceria com o Ministério Público do Trabalho, da 15ª região de Campinas, sem conexão com o realizador deste trabalho, contribuíram com projetos no enfrentamento ao COVID 19. Os projetos propostos durante a pandemia consistiram nas seguintes etapas: fabricação 3D de peças, avaliar peças de equipamentos médicos do HC UNICAMP, digitalização 3D com uso de scanner óptico, modelagem CAD 3D, simulação computacional 3D e protótipo por impressão 3D. Com isso, possibilitando a produção de EPI's como as máscaras e protetores faciais (face shields) e diversos outros componentes hospitalares. Como resultado do projetos foram fabricados por impressão 3D (SLS) em material nylon 12 esterilizável todos os componentes devido suas melhores propriedades mecânicas. Foram doados 200 protetores faciais e 25 conectores para sistema respiratório para o Hospital das Clínicas da UNICAMP, um rack para tubos com amostras de pacientes e 15 swabs (coleta de material biológico) para o Instituto de Biologia da UNICAMP, 50 conectores para máscaras para CTI Renato Archer e Decathlon, 100 conectores para ventiladores hospitalares para Hospital Alemão Oswaldo Cruz, um protótipo de respirador pulmonar para Faculdade de Engenharia Mecânica da UNICAMP, componentes para projeto de ventilador para a UFRJ, 200 protetores faciais para HC da UNICAMP Superintendência, 50 protetores faciais CECOM UNICAMP, 100 protetores

faciais CEPETRO da UNICAMP, 30 protetores faciais para a Secretaria Municipal de Saúde de Águas da Prata, 80 protetores faciais para a Santa Casa de Saúde de Valinhos, entre outras.

2.4 Conclusão

Neste capítulo foi apresentada as características dos principais nylons comercializados no mercado como o nylon 6 e nylon 66 e em quais setores são aplicados. Foram apresentadas as vantagens e desvantagens do nylon 12 comparado às outras poliamidas mais comercializadas e às suas principais aplicações. Em seguida, foram apresentadas as rotas de polimerização do nylon 12, como a policondensação, polimerização por abertura de anel hidrolítico, polimerização por abertura de anel aniônico e polimerização por abertura de anel catiônico. Por fim, foi explicada a manufatura aditiva e a vantagem na utilização do nylon 12 como insumo para produção de EPI's.

3 METODOLOGIA

Neste capítulo é apresentada a metodologia utilizada para determinação da melhor rota tecnológica para produção do nylon 12, verificando através de critérios objetivos como grau de avanço tecnológico, disponibilidade de matéria prima e vantagens e desvantagens de todas as rotas abaixo:

- Policondensação;
- Polimerização por abertura de anel hidrolítico;
- Polimerização por abertura de anel catiônica;
- Polimerização por abertura de anel aniônica.

Em seguida, após a determinação da melhor rota tecnológica, foi definido o projeto conceitual do processo utilizando como referência o trabalho experimental de Kawakami et al. (1994), determinado a modelagem matemático da melhor rota de polimerização do nylon 12 e realizado a simulação por meio do simulador de processo *Aspen Plus®* versão 10 utilizando a ferramenta *Aspen Polymer®* que é vinculado ao simulador. Esta ferramenta trabalha em conjunto com o *Aspen Plus®* realizando simulações de processos trazendo consigo a tecnologia do processo de polimerização na forma de caracterização de componentes, modelos de propriedades físicas, banco de dados e modelos cinéticos. Através do simulador é possível avaliar o desempenho do processo de polimerização para produção do nylon 12 e determinar as principais variáveis que influenciam no processo e seus impactos por meio de análise de parâmetros.

Este trabalho foi realizado remotamente por meio do Laboratório de Otimização, Projetos e Controle Avançado (LOPCA) da FEQ/UNICAMP que apresenta toda a infraestrutura de softwares e hardwares.

4 IDENTIFICAÇÃO DA MELHOR ROTA TECNOLÓGICA PARA PRODUÇÃO DO NYLON 12

Neste capítulo são apresentados alguns dos principais resultados dos objetivos deste trabalho como a identificação da melhor rota tecnológica para produção do nylon 12. Este capítulo é um ponto crítico do trabalho, pois indica em que caminho o trabalho será feito como qual a rota de produção, a planta experimental e a modelagem matemática para produção do nylon 12.

No Quadro 2, observam-se todas as rotas tecnológicas para a produção do nylon 12 (policondensação, polimerização por abertura de anel hidrolítico, polimerização por abertura de anel catiônico e polimerização por abertura de anel aniônico), identificando e comparando certas características destas rotas como vantagens e desvantagens, o grau de avanço tecnológico e a disponibilidade da matéria prima e o precursor que permitem a utilização de fontes renováveis ou não renováveis. Todos estes critérios objetivos foram levados em conta para a identificação da melhor rota tecnológica para produção do nylon 12 que será utilizada para a simulação do projeto conceitual do processo da produção do nylon 12.

Quadro 2 – Rotas tecnológicas

Rota tecnológica	Vantagens	Desvantagens	Grau de avanço tecnológico	Matéria prima e precursor
Policondensação	Omissão da lenta abertura de anel da lactama; Produção de biopolímero, (RULKENS e KONING, 2012; KYULAVSKA <i>et al.</i> , 2019)	Baixa massa molar em baixas conversões; Necessidade de monômeros puros para minimizar reações colaterais (ZHANG; JUNE; LONG, 2012)	Produção industrial pela Ube industries (RULKENS; KONING, 2012)	Ácido ω -aminolaurico produzido a partir do ciclohexanona ou de fontes renováveis como óleo de palmiste ou enzimas. (RULKENS e KONING, 2012; KYULAVSKA <i>et al.</i> , 2019)
Polimerização por abertura de anel hidrolítico	Condições mais suaves; Polímero com alta massa molar e poucos subprodutos. (RUSSO; CASAZZA, 2012; SU, 2013)	Longo tempo de reação devido a abertura de anel; Necessidade de remoção da água antes da policondensação (RUSSO; CASAZZA, 2012; MOHAMMADI <i>et al.</i> 2020)	Produção industrial pela Ube industries e Evonik (RULKENS; KONING, 2012)	ω -laulactama produzido a partir do butadieno, um derivado de petróleo ou fontes renováveis. (RULKENS; KONING, 2012)
Polimerização por abertura de anel catiônico	Não possui vantagem (RUSSO; CASAZZA, 2012)	Polímero com baixa massa molar, Várias reações colaterais como a formação da amidina (SU, 2013; MOHAMMADI <i>et al.</i> 2020)	Laboratorial (RUSSO; CASAZZA, 2012)	ω -laulactama produzido a partir do butadieno, um derivado de petróleo ou fontes renováveis. (RULKENS; KONING, 2012)

Rota tecnológica	Vantagens	Desvantagens	Grau de avanço tecnológico	Matéria prima e precursor
Polimerização por abertura de anel aniônico	Rota mais rápida para produção de poliamida; baixa absorção de umidade; pouco resíduo de ω -laurolactama (MOHAMMADI et al., 2019; RUSSO; CASAZZA, 2012)	Reações colaterais (hidrolítica), formação de grupos indesejáveis (carbânions, cetoimidas, cetoamidas) (AGEYEVA; SIBIKIN; KARGER- KOC SIS, 2018; RUSSO; CASAZZA, 2012)	Produção industrial pela Evonik (RULKENS; KONING, 2012)	ω -laurolactama produzido a partir do butadieno, um derivado de petróleo ou fontes renováveis. (RULKENS; KONING, 2012)

A rota de policondensação para produção do nylon 12, conforme Quadro 2, é uma rota já utilizada pela Ube industries no Japão, tendo como sua principal vantagem o destaque da maior rapidez para produção do nylon 12 comparados as demais rotas que possuem como matéria prima a ω -laurolactama, composto cíclico que ao polimerizar deve ocorrer a abertura do anel. Outra grande vantagem desta rota é a produção do nylon 12 por ambas as rotas renováveis e não renováveis a partir do óleo de palmiste e ciclohexanona respectivamente. A principal desvantagem da policondensação, por se tratar de uma polimerização em etapas, obtêm-se apenas um polímero com alta massa molar apenas a altas conversões, no entanto, a massa molar do polímero não pode ser aumentada indefinidamente, pois seu crescimento em etapas significa o aumento da viscosidade do reagente com o ocorrer da polimerização, causando a diminuição progressiva do crescimento da cadeia. Esta rota também requer monômeros puros para minimizar reações colaterais que afetam a conversão.

A polimerização por abertura de anel hidrolítica, conforme Quadro 2, é a rota mais utilizada industrialmente, principalmente pela sua produção de polímeros com altas massas molares e formação de subprodutos que não influenciam na massa molar do polímero. A polimerização por abertura de anel hidrolítico acontece em condições mais suaves devido à espécie de crescimento ser menos reativa comparada à polimerização por abertura de anel catiônica e aniônica. A principal desvantagem desta rota é o longo tempo de reação devido à abertura de anel da ω -laurolactama. Também é necessário ser feito a separação da água no meio do processo pois ela atua como, além de iniciador da reação, limitador da conversão da polimerização. A ω -laurolactama é a matéria prima da rota de abertura de anel e é obtida a partir do butadieno, um derivado de petróleo, mas também pode ser obtida por fontes renováveis de biomassa como madeiras de árvore, folhas de gramíneas e até o milho. A produção industrial por meio desta rota é feita pela Ube industries segundo a patente US 5,362,448 de Kawakami et al. (1994) e também pela Evonik com a patente US 5,696,227 de Mumcu (1997) e, posteriormente, com a patente US 5,519,097 de Meyer et al. (1996),

A polimerização por abertura de anel catiônica, conforme Quadro 2, é uma rota não utilizada industrialmente para produção de nylon 12 devido a produção de polímeros com baixa massa molar. Esta rota possui um complicado mecanismo de reação em que a iniciação e propagação produzem diversas reações colaterais incontrolláveis que limitam intensamente a conversão e massa molar do polímero. Como por exemplo a formação da amidina que diminui a formação do grupo amina na propagação, com isso, tornando a

taxa da reação mais lenta. Ela também diminui a taxa de polimerização ao reagir com iniciadores ácidos formando sais. A polimerização por abertura de anel catiônica do nylon 12 não é utilizada industrialmente sendo realizada apenas em laboratório para o estudo de seu mecanismo de reação e possui como matéria prima a ω -lauro lactama e um iniciador ácido.

A polimerização por abertura de anel aniônica, conforme Quadro 2, é uma rota muito pesquisada atualmente por suas vantagens como baixa absorção de umidade que é facilmente eliminada durante a fusão do monômero a 150 °C, pouco resíduo de ω -lauro lactama devido ao equilíbrio favorável do monômero-polímero e alta taxa de reação e conversão do polímero. Entretanto, possui desvantagens como formação de diversas reações colaterais (hidrolítica) e formação de grupos indesejáveis (carbânions, cetoimidas, cetoamidas) que reduzem a eficiência dos iniciadores pela formação de outros centros de crescimento. Grupos formados como as cetoamidas reagem liberando água, um forte inibidor da polimerização por abertura de anel aniônica. Para melhorar a taxa de polimerização na propagação que desempenha um papel crucial na polimerização por abertura de anel aniônica é a utilização de ativadores como sais de lactamas (caprolactamato de sódio NaCL), bases policarbodiimidas que agem como o centro de crescimento na reação. A produção de nylon 12 pela polimerização por abertura de anel aniônica ocorre industrialmente pela empresa Evonik por meio do trabalho da patente US 2016/0102175 A1 de Schmidt et al. (2016).

Por fim, avaliadas as rotas de polimerização do nylon 12 e analisadas por meio de critérios objetivos como suas vantagens, desvantagens, grau de avanço tecnológico e suas matérias-primas e precursores, determinou-se a melhor rota tecnológica como a polimerização por abertura de anel hidrolítica para produção do nylon 12 devido suas condições mais suaves e formação de polímeros com alta massa molar e subprodutos que não afetam a reação.

5 PROJETO CONCEITUAL DO PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO

5.1 Introdução

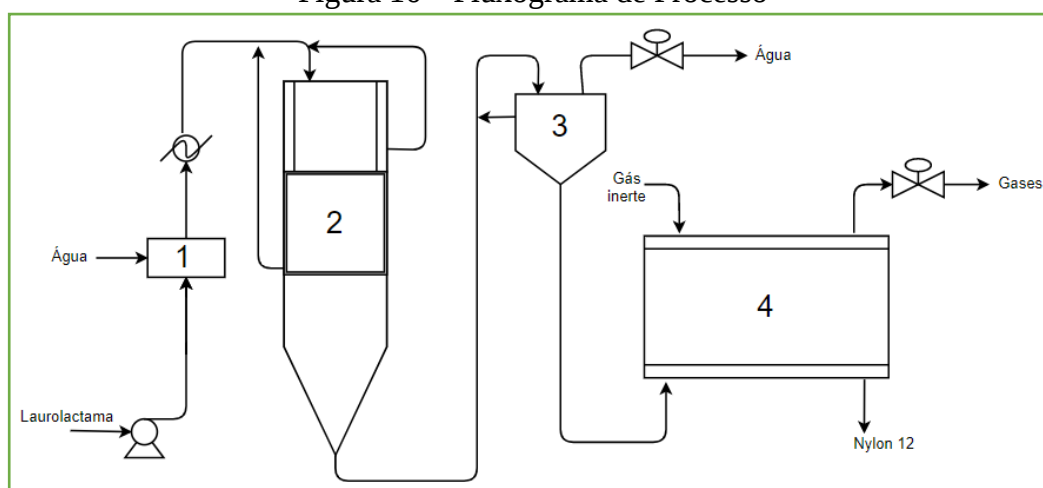
Após a identificação da melhor rota tecnológica para produção do nylon 12 por meio de critérios objetivos, foi realizada a simulação do processo de polimerização por abertura de anel hidrolítico, definindo o projeto conceitual do processo.

Neste capítulo, são apresentadas descrições da planta e do processo em que será simulado. As informações foram obtidas da patente US 5,362,448 da Ube Industries desenvolvidos por Kawakami, *et al.* (1994).

5.2 Descrição da planta

A seguir, são citadas as informações necessárias para a montagem da planta ilustrada na Figura 16 e descrito a funcionalidade de cada um dos equipamentos do fluxograma.

Figura 16 – Fluxograma de Processo



Fonte: Kawakami, *et al.* (1994). Adaptado pelo autor.

1. Container para aquecimento da ω -laurolactama pré-aquecida até 260 °C até o estado de fusão e transferido por uma bomba onde é misturado com água.
2. Coluna de polimerização com temperatura dividida em três zonas (superior, intermediária e inferior) com uma diminuição do gradiente de temperatura de 10

°C. Na seção superior é feita a alimentação da matéria prima e consiste em um trocador de calor do tipo jaqueta de aquecimento com um fluído de aquecimento que troca calor com o monômero. A seção intermediária é um trocador de calor do tipo casco e tubo, com o produto passando pelo tubo e um fluido quente pelo casco. Na seção inferior, que consiste em uma jaqueta de aquecimento e um mecanismo de retificação, ocorre a retirada do material para o próximo equipamento através de uma bomba.

3. O vaso intermediário consiste em um separador e um trocador de calor do tipo jaqueta de aquecimento. No vaso intermediário, após a despressurização, ocorre o descarte de vapor de água na parte superior do equipamento, e a retirada do produto na parte inferior para a coluna de pós polimerização por uma bomba.
4. A coluna de pós polimerização possui um formato cilíndrico horizontal com mecanismo de agitação com rotação axial na direção horizontal para que haja uma agitação eficiente e não tenha espaços livres na coluna. O produto do vaso intermediário é alimentado na extremidade da parte inferior do vaso de pós polimerização e retirado como produto final como nylon 12 de alto grau de polimerização na extremidade inferior oposta. O gás inerte, como o nitrogênio, é alimentado na extremidade da parte superior, tornando um espaço na parte superior do vaso e retirado na outra extremidade junto à água condensada.

5.3 Descrição do processo

O processo contínuo de polimerização por abertura de anel hidrolítico para produção do nylon 12 é descrito e dividido nas seguintes três etapas.

Coluna de polimerização

Corrente de alimentação de uma mistura de ω -lauro lactama líquido e 1 a 10% de massa de água a 300 °C no topo da coluna de polimerização, podendo-se utilizar um catalisador ácido para acelerar a reação. O topo da coluna encontra-se a altas pressões de 15,7 atm a 19,7 atm e mantém a alta temperatura da mistura por meio da jaqueta de aquecimento em um tempo de retenção pré-determinado ocorrendo-se em maior quantidade reações de abertura de anel hidrolítico e algumas reações de policondensação e poliadição.

Transferido para a zona intermediária da coluna composta por um trocador de calor, diminuindo a temperatura da mistura de forma controlada até alcançar 280 °C e altas pressões em presença de água, acelerando a reação da abertura de anel hidrolítico e também as reações de policondensação e poliadição obtendo uma conversão da laurólactama em nylon 12 de aproximadamente 90%. A ω -laurólactama não reagida é reciclada para a alimentação do processo enquanto o ácido 12-aminododecanóico e nylon 12 resultante da reação de abertura de anel hidrolítico são transferidas para a seção inferior da coluna.

Na zona inferior da coluna, em que por meio do trocador de calor, a temperatura decresce de forma controlada a 250 °C e sob pressão ocorrem reações de abertura de anel hidrolítico e, principalmente, policondensação e poliadição. Este gradiente de temperatura das zonas da coluna previne a mistura da solução polimérica facilitando a conversão da ω -laurólactama. O polímero obtido da coluna de polimerização possui uma conversão de 99,7%.

Vaso intermediário

O polímero é transferido para um recipiente que opera a 250 °C a 270 °C e pressão atmosférica. A água de condensação é descartada como vapor, consequentemente aumentando a massa molar do polímero.

Coluna de pós polimerização

O polímero é transferido para uma coluna horizontal que opera de 220 °C a 280 °C sob pressão atmosférica. É realizada a mistura do polímero fundido sob uma corrente de gás inerte causando uma renovação da superfície do polímero, remoção final da água no sistema e no acúmulo final de massa molar resultando em nylon 12 de alto grau de polimerização.

5.4 Conclusões

Neste capítulo foi descrita as condições operacionais da planta experimental de polimerização da patente US 5,362,448 da Ube Industries. A planta conceitual foi projetada para operar continuamente permitindo as operações de polimerização,

polimerização com a retirada da água e pós polimerização para finalização do polímero. Foram apresentadas as condições operacionais e os procedimentos associados. Estas informações são utilizadas posteriormente na etapa de modelagem apresentada no Capítulo 6. Neste trabalho será feito a simulação da planta experimental dos equipamentos como a coluna de polimerização, vaso intermediário e a coluna de pós polimerização. Na coluna de polimerização será feito mudanças operacionais como a utilização de reatores CSTR que operam em fase vapor líquido, não sendo inclusas os trocadores de calor de jaqueta de aquecimento e casco e tubo. O vaso intermediário será incluso junto ao reator um separador para que haja o descarta do vapor de água. A coluna de pós polimerização será simulada por um reator PFR, não sendo incluído o gás inerte que não reage no processo.

6 MODELAGEM MATEMÁTICA

6.1 Introdução

O desenvolvimento de uma simulação para um processo de polimerização requer a inclusão de um modelo matemático da reação. Este capítulo tem por objetivo mostrar o desenvolvimento deste modelo para a polimerização por abertura de anel hidrolítico do nylon 12 para o projeto conceitual do processo através do modelo de método por contribuição de grupos (ou método dos grupos funcionais).

O projeto conceitual é dividido em três operações principais. Similarmente à coluna VK que é um reator tubular vertical utilizado como o principal equipamento na polimerização hidrolítica do nylon 6, a coluna de polimerização consiste em um reator tubular vertical dividido em três partes. A primeira seção em que se inicia a pré-polimerização a uma temperatura elevada e altas pressões ocorrendo troca de calor por uma jaqueta de aquecimento será modelado por um reator tanque agitado contínuo (CSTR) formando oligômeros do nylon 12. Na seção intermediária há a polimerização junto a um trocador de calor, com esta seção sendo modelada por um reator tanque agitado contínuo e um trocador de calor. Na seção final ocorre a polimerização à pressão ambiente com troca de calor por uma jaqueta de aquecimento e formando o nylon 12, com um reator tubular (PFR) modelando esta seção. O vaso intermediário consiste em um reator tanque agitado contínuo operando a altas temperaturas e pressão ambiente e um separador onde é eliminada a água do processo aumentando a conversão do polímero. E, por fim, a coluna de pós polimerização, uma coluna vertical que opera a altas temperaturas e pressões, consistindo em um reator de fluxo pistonado (PFR).

A modelagem matemática da polimerização por abertura de anel hidrolítica do nylon 12 proposta para este trabalho foi obtido e adaptado a partir do trabalho de Seavey e Liu (2009) que desenvolveram a modelagem da polimerização hidrolítica do nylon 6. São considerados oito reações no processo, três reações principais que envolvem a laurolactama, duas reações envolvendo o dímero cíclico e três reações com ácido e amina. São apresentadas as equações dos balanços de massa, balanço de energia, do modelo de equilíbrio de fases, do modelo de transferência de massa e também para o cálculo de propriedades do polímero.

6.2 Método dos grupos funcionais

As reações convencionais analisam em geral todos os reagentes, entretanto, em um processo de polimerização que possui maior complexidade devido aos polímeros serem compostos por inúmeras espécies químicas, é impraticável considerar separadamente cada espécie com seu grau de polimerização e composição para caracterizar a distribuição da massa molar. Utiliza-se para solucionar este problema nas reações de polimerização o método dos grupos funcionais.

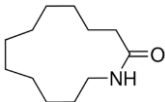
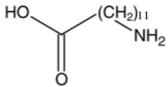
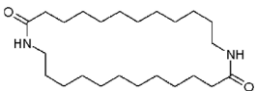
O método dos grupos funcionais considera como espécie química os grupos funcionais das moléculas poliméricas. Estes grupos funcionais são segmentos, podendo ser um ou mais, que formam uma cadeia linear por ligação covalente.

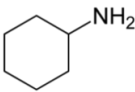
O desenvolvimento da cinética da reação utilizando este método requer, primeiramente, a identificação das espécies químicas e definição dos grupos funcionais. Em seguida, são determinadas as taxas das reações em termos de espécies e grupos funcionais. Finalizando, é feito um balanço de espécies que descreve a taxa na qual as espécies são criadas e consumidas por meio de reação.

6.2.1 Identificação das espécies e definição dos grupos funcionais

Para o desenvolvimento de um modelo cinético é necessário, inicialmente, definir as espécies químicas da reação de polimerização. As espécies químicas não poliméricas considerados na polimerização hidrolítica encontram-se na Tabela 2.

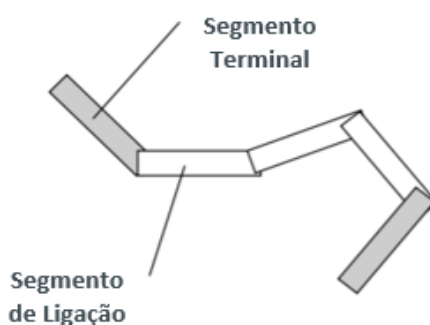
Tabela 2 – Espécies químicas não poliméricas

Componente	Nomenclatura	Fórmula molecular	Massa molar (g/mol)
Água	H_2O		H_2O 18,015
ω -laurolactama	<i>LL</i>		$C_{12}H_{23}NO$ 197,32
Ácido 12-aminododecanóico	<i>ADA</i>		$C_{12}H_{25}NO_2$ 197,32
Dímero cíclico	<i>CD</i>		$C_{24}H_{56}N_2O_2$ 394,64

Ácido acético	HAC		C ₂ H ₄ O ₂	60,052
Ciclohexilamina	CHA		C ₆ H ₁₃ N	99,18

As espécies poliméricas são divididas com base em seus grupos funcionais. Todas as moléculas poliméricas são constituídas de múltiplos grupos funcionais exceto o ácido 12-aminododecanóico que é considerado um grupo funcional próprio. Tais grupos funcionais são caracterizados como segmento de ligação (repetitivo) ou segmento terminal (ou extremidade) conforme Figura 17.

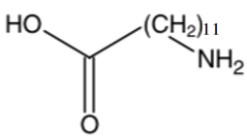
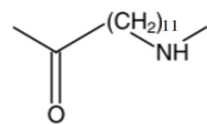
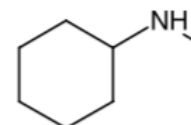
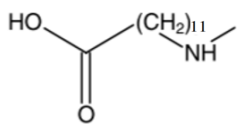
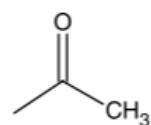
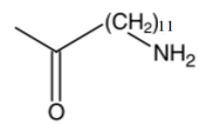
Figura 17 – Cadeia polimérica linear composta por três segmentos de ligação e dois segmentos terminais



Fonte: Seavey e Liu (2009).

O segmento de ligação conecta por meio de ligações covalentes dois ou mais segmentos. Já o segmento terminal é o segmento das extremidades da cadeia polimérica, sempre estando ligado a um segmento de ligação ou segmento terminal. Neste trabalho, estão presentes na polimerização hidrolítica da lauro lactama quatro tipos de segmentos terminais (amina, ácido carboxílico, ácido acético e ciclohexilamina) e um segmento repetitivo (ácido 12-aminododecanóico) conforme Tabela 3. Os grupos terminais são nomeados com base em seu tipo de segmento. Segmentos com prefixo T e B representam grupos terminais e grupos de repetição, respectivamente.

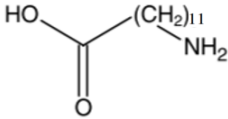
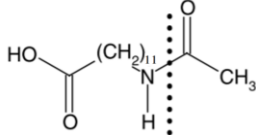
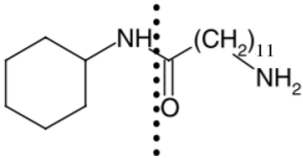
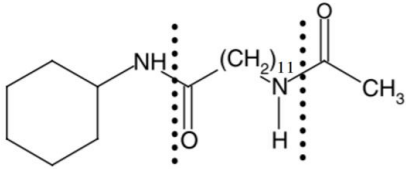
Tabela 3 – Grupos funcionais

Grupo funcional	Nomenclatura	Fórmula química	Fórmula estrutural
ADA	Ácido 12-aminododecanóico	$C_{12}H_{25}NO_2$	
B-ADA	Segmento repetitivo do nylon 12	$C_{12}H_{23}NO$	
T-CHA	Segmento terminal da ciclohexilamina	$C_6H_{12}N$	
T-COOH	Segmento terminal do ácido carboxílico	$C_{12}H_{12}NO_2$	
T-HAC	Segmento terminal do ácido acético	C_2H_3O	
T-NH2	Segmento terminal da amina	$C_{12}H_{12}NO$	

Fonte: Seavey e Liu (2009). Alterado pelo autor.

Utilizando o método dos grupos funcionais é necessário considerar a formação de todas as moléculas poliméricas possíveis. Com isso, as moléculas formadas são divididas em três grupos de acordo com seu grau de polimerização (DP) conforme Tabelas 4, 5 e 6. O primeiro grupo com DP igual a 1, o segundo grupo com DP de 2 e o terceiro grupo com DP igual ou maior que 3. Os grupos funcionais T-COOH, T-NH2 e B-ADA contam como um grau de polimerização enquanto o T-HAC e T-CHA são zero. As moléculas são denominadas como $P_{x,y}$ em que o x representa o grau de polimerização e y o segmento terminal. Abaixo das estruturas moleculares são mostradas as ligações covalentes entre dois ou mais segmentos.

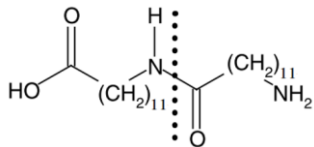
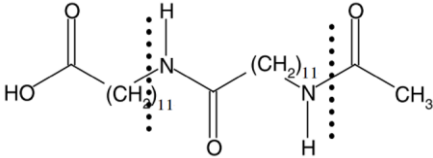
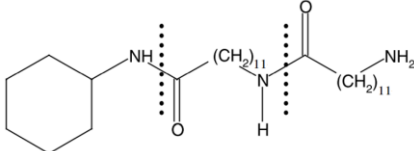
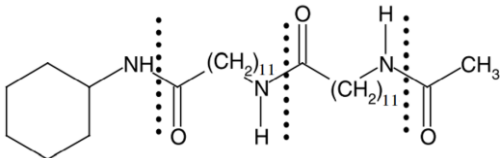
Tabela 4 – Moléculas com grau de polimerização 1.

Molécula polimérica	Representação por grupos funcionais
P_1	 ADA
$P_{1,T-HAC}$	 T-COOH : T-HAC
$P_{1,T-CHA}$	 T-CHA : T-NH2
$P_{1,T-HAC/T-CHA}$	 T-CHA : B-ADA : T-HAC

Fonte: Seavey e Liu (2009). Alterado pelo autor.

A molécula P_1 que é o ácido 12-aminododecanóico indica que ela tem DP igual a 1 e não possui segmento terminal. Em seguida, observa-se a amina de outra molécula do ácido 12-aminododecanóico que ao ser terminada por um ácido monofuncional, no caso o ácido acético (HAC), resulta na molécula $P_{1,T-HAC}$ com dois grupos funcionais terminais (ácido carboxílico e ácido acético). Quando o ácido carboxílico é terminado por uma amina monofuncional como a ciclohexilamina (CHA), a molécula resultante é $P_{1,T-CHA}$ com os grupos funcionais terminais amina e ciclohexilamina. Quando uma molécula do ácido 12-aminododecanóico é terminado por ambos, é obtido $P_{1,T-HAC/T-CHA}$ que possui três grupos funcionais: grupo terminal ciclohexilamina, segmento de repetição de nylon 12 e grupo terminal de ácido acético.

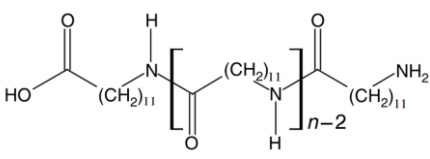
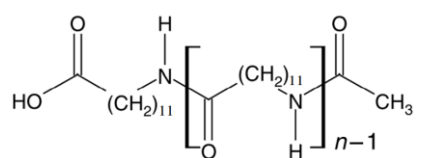
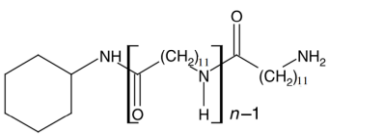
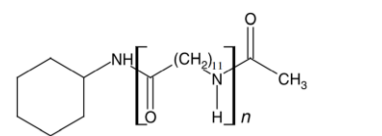
Tabela 5 – Moléculas com grau de polimerização 2.

Molécula polimérica	Representação por grupos funcionais
P_2	 T-COOH : T-NH2
$P_{2,T-HAC}$	 T-COOH : B-ADA : T-HAC
$P_{2,T-CHA}$	 T-CHA : B-ADA : T-NH2
$P_{2,T-HAC/T-CHA}$	 T-CHA : B-ADA : B-ADA : T-HAC

Fonte: Seavey e Liu (2009). Alterado pelo autor.

Todos os polímeros com DP igual a 2 possuem um grupo de terminação. O polímero P_2 que é um dímero do ácido 12-aminododecanóico possui grupo terminal ácido carboxílico e amina. Os polímeros monoterminado como em $P_{2,T-HAC}$ e $P_{2,T-CHA}$, possuem um grupo de repetição do nylon 12 e um grupo terminal ácido acético e ácido carboxílico ou ciclohexilamina e amina. O polímero com biterminação possui dois segmentos de repetição do nylon 12 e ambos grupo terminal ácido acético e ciclohexilamina.

Tabela 6 – Moléculas com grau de polimerização n , $n \geq 3$

Molécula polimérica	Representação por grupos funcionais
P_n	 T-COOH : [B-ADA] _{n-2} : T-NH2
$P_{n,T-HAC}$	 T-COOH : [B-ADA] _{n-1} : T-HAC
$P_{n,T-CHA}$	 T-CHA : [B-ADA] _{n-1} : T-NH2
$P_{n,T-HAC/CHA}$	 T-CHA : [B-ADA] _{n-1} : T-HAC

Fonte: Seavey e Liu (2009). Alterado pelo autor.

A Tabela 6 indica as moléculas com DP igual ou maior de 3. Para o polímero P_n que é um trímero ou maior obtidos de reações de moléculas de ácido 12-aminododecanóico, são inseridas várias unidades do segmento de repetição do nylon 12 (B-ACA_n) entre os grupos terminais ácido carboxílico e amina. Para o polímero com monoterminação é adicionada uma unidade de repetição do nylon 12, portanto $P_{n,T-HAC}$ representa ligação entre grupo terminal ácido carboxílico, unidades de repetição do nylon 12 e o grupo terminal do ácido acético. Similarmente, o polímero com monoterminação $P_{n,T-CHA}$ possui ligação entre grupo terminal ciclohexilamina, unidades de repetição do nylon 12 e grupo terminal amina. No polímero com biterminação, é adicionada mais uma unidade de repetição do nylon 12 e portanto o $P_{n,T-HAC/CHA}$ possui grupo terminal ciclohexilamina, grupo de repetição do nylon 12 e grupo terminal ácido acético.

6.2.2 Taxas de reação

No Capítulo 2.2.1.2 foram abordadas e explicadas as principais reações que ocorrem na polimerização hidrolítica como a abertura de anel hidrolítico, policondensação e poliadição. Neste capítulo, serão mostradas as reações abordadas pelo método dos grupos funcionais e as taxas das reações. São incorporadas no esquema, reações secundárias que ocorrem e influenciam na polimerização como as reações de abertura de anel hidrolítico e poliadição do dímero cíclico. Assim como reações que envolvem os componentes ácido acético e ciclohexilamina como as reações de terminação de cadeia de amina e ácido monofuncional e adição de amina monofuncional.

a) Abertura de anel hidrolítico

Nesta reação reversível ocorre a abertura de anel da laurólactama ao reagir com a água (hidrólise) formando o ácido 12-aminododecanóico conforme reação 1.

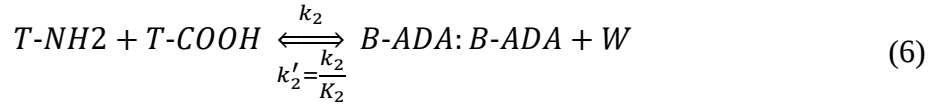
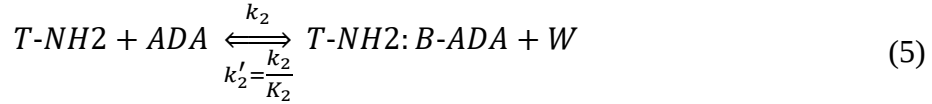
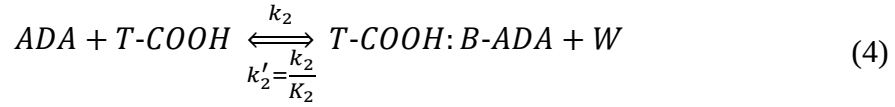
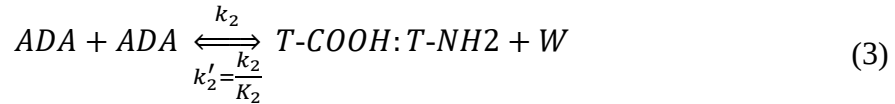


A taxa da reação é:

$$R_1 = k_1 \cdot [LL][W] - k'_1[ADA] \quad (2)$$

b) Policondensação

A reação de policondensação ocorre com a reação de duas cadeias poliméricas em que o grupo terminal amina, por um ataque nucleofílico, reage com o grupo terminal ácido carboxílico formando um grupo amida. Por este motivo, a reação de policondensação contém algumas possibilidades de reação entre os segmentos. Podendo-se reagir uma molécula de ácido 12-aminododecanóico (ADA) com outra idêntica, com uma espécie polimérica com grupo terminal ácido carboxílico (T-COOH), com uma espécie polimérica com grupo terminal amina (T-NH₂) ou reagir espécies poliméricas com grupos terminais ácidos carboxílicos e aminas. Encontram-se abaixo as possíveis reações de policondensação que ocorrem:



As taxas de reação para as reações 3 a 6 são:

$$R_2 = 2 \cdot k_2 \cdot [ADA]^2 - k'_2 [T-COOH:T-NH_2][W] \quad (7)$$

$$R_3 = k_2 [ADA][T-COOH] - k'_2 [W][T-COOH:B-ADA] \quad (8)$$

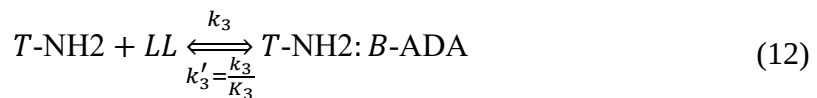
$$R_4 = k_2 [ADA][T-NH_2] - k'_2 [W][T-NH_2:B-ADA] \quad (9)$$

$$R_5 = k_2 [T-COOH][T-NH_2] - k'_2 [W][B-ADA:B-ADA] \quad (10)$$

Na equação 7, observa-se um fator 2 multiplicando a primeira constante da taxa. Este fator é necessário, pois a reação pode acontecer em duas maneiras. A amina da primeira molécula do ADA reage com o ácido carboxílico da segunda molécula ou o ácido carboxílico da primeira molécula reage com a amina da segunda molécula.

c) Poliadição

A reação de poliadição ocorre quando o grupo amina de uma molécula de ácido 12-aminododecanóico reage com um monômero laurilactama causando a abertura do anel. As reações de poliadição são:



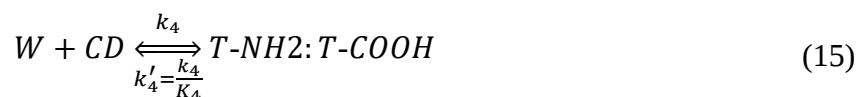
A taxa de reação para as reações 11 e 12 são:

$$R_6 = k_3[LL][ADA] - k'_3 \cdot [T-NH_2:T-COOH] \quad (13)$$

$$R_7 = k_3[LL][T-NH_2] - k'_3[T-NH_2:B-ADA] \quad (14)$$

d) Abertura de anel hidrolítico do dímero cíclico

Semelhantemente ao monômero lauro lactama, a reação de abertura de anel hidrolítico do dímero cíclico é uma reação reversível entre a água e o a-o cíclico dímero. Há a reação de abertura de anel formando uma molécula de polímero grau de polimerização 2.



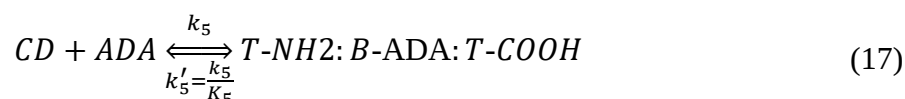
A taxa da reação é:

$$R_8 = 2k_4 \cdot [CD][W] - k'_4[T-NH_2:T-COOH] \quad (16)$$

A molécula de dímero cíclico dois grupos que reagem com a água (ácido carboxílico e amina), por isto que é necessário o multiplicador 2 na reação 16.

e) Poliadição do dímero cíclico

Analogamente à reação de poliadição do monômero, ocorre a poliadição do dímero cíclico com uma molécula de ácido 12-aminododecanóico. As reações são:



As taxas das reações x e y são:

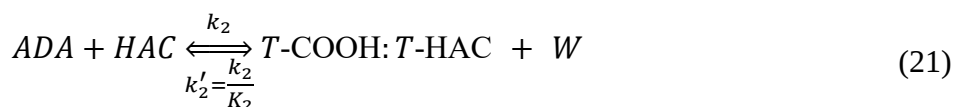
$$R_9 = 2k_5 \cdot [CD][ADA] - k'_5 = [T-NH_2: B-ADA: T-COOH] \quad (19)$$

$$R_{10} = 2k_5 \cdot [CD][T-NH_2] - k'_5[T-NH_2: B-ADA: B-ADA] \quad (20)$$

Novamente, são utilizados os multiplicadores 2 nas Equações 19 e 20 pelo fato de existirem no dímero cíclico 2 sítios possíveis de serem atacados pelo grupo amina terminal.

f) Terminação de cadeia com ácido monofuncional

Ácidos monofuncionais, como o ácido acético, reagem com o grupo terminal amina formando espécies poliméricas com terminação ácida e água. As constantes das taxas destas reações são iguais as da reação b) devido ao mecanismo de reação de policondensação ser idêntico. As reações são:



A taxa de reação para as reações 21 e 22 são:

$$R_{11} = k_2[ADA] \cdot [T-HAC] - k'_2 \cdot [T-COOH: T-HAC] \cdot [W] \quad (23)$$

$$R_{12} = k_2[HAC] \cdot [T-NH_2] - k'_2 \cdot [B-ADA: T-HAC] \cdot [W] \quad (24)$$

g) Adição com amina monofuncional

Aminas monofuncionais, como a ciclohexilamina, reagem com o monômero laurólactama por adição similarmente ao grupo terminal amina. Assumimos a mesma constante da taxa com a poliadição por ter mecanismos de reação idênticas. A reação representada:

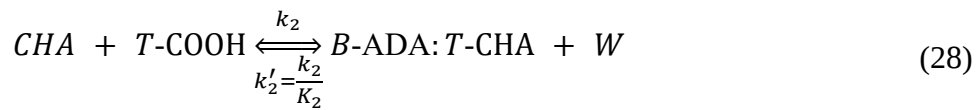
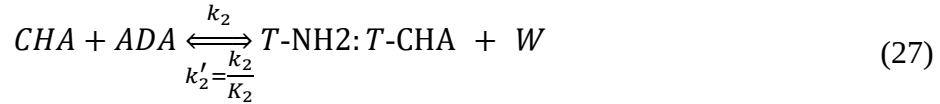


A taxa de reação da reação 15 é:

$$R_{13} = k_3[CHA]. [LL] - k'_3. [T-CHA: T-NH2] \quad (26)$$

h) Terminação de cadeia com amina monofuncional

Amina monofuncional reage com grupo terminal ácido carboxílico formando espécie polimérica com terminação de amina e água. As constantes da taxa são iguais às da policondensação por terem mecanismos idênticos. As reações são:



A taxa de reação para as reações 27 e 28 são:

$$R_{14} = k_2[CHA]. [ADA] - k'_2. [T-NH2: T-CHA]. [W] \quad (29)$$

$$R_{15} = k_2[CHA]. [T-COOH] - k'_2. [B-ADA: T-CHA]. [W] \quad (30)$$

Todas estas reações envolvidas na polimerização hidrolítica do nylon 12 encontram-se em condições catalisadas e não catalisadas por ácido. As constantes k_i são obtidas a partir das equações 31 e 32:

$$k_i = A_i^0 \exp\left(-\frac{E_i^0}{RT}\right) + A_i^c \exp\left(-\frac{E_i^c}{RT}\right) ([ADA] + [T-COOH] + [HAC]) \quad (31)$$

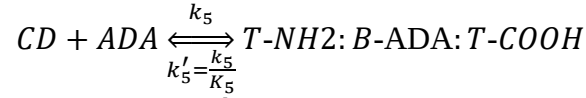
$$k_i = A_i^0 \exp\left(-\frac{E_i^0}{RT}\right) + A_i^c \exp\left(-\frac{E_i^c}{RT}\right) [ADA] + A_i^c \exp\left(-\frac{E_i^c}{RT}\right) [T-COOH] + A_i^c \exp\left(-\frac{E_i^c}{RT}\right) [HAC] \quad (32)$$

Na Tabela 7 encontra-se o resumo das taxas de reação deduzidas neste capítulo.

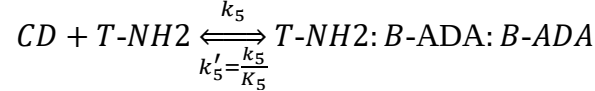
Tabela 7 – Resumo das taxas de reações

Reação	Taxa de reação
a. Abertura de anel hidrolítico	
$W + LL \xrightleftharpoons[k_1' = \frac{k_1}{K_1}]{k_1} ADA$	$R_1 = k_1 \cdot [LL][W] - k_1' [ADA]$
b. Policondensação	
$ADA + ADA \xrightleftharpoons[k_2' = \frac{k_2}{K_2}]{k_2} T-COOH:T-NH_2 + W$	$R_2 = 2 \cdot k_2 \cdot [ADA]^2 - k_2' [T-COOH:T-NH_2][W]$
$ADA + T-COOH \xrightleftharpoons[k_2' = \frac{k_2}{K_2}]{k_2} T-COOH:B-ADA + W$	$R_3 = k_2 [ADA][T-COOH] - k_2' [W][T-COOH:B-ADA]$
$T-NH_2 + ADA \xrightleftharpoons[k_2' = \frac{k_2}{K_2}]{k_2} T-NH_2:B-ADA + W$	$R_4 = k_2 [ADA][T-NH_2] - k_2' [W][T-NH_2:B-ADA]$
$T-NH_2 + T-COOH \xrightleftharpoons[k_2' = \frac{k_2}{K_2}]{k_2} B-ADA:B-ADA + W$	$R_5 = k_2 [T-COOH][T-NH_2] - k_2' [W][B-ADA:B-ADA]$
c. Poliadição	
$ADA + LL \xrightleftharpoons[k_3' = \frac{k_3}{K_3}]{k_3} T-NH_2:T-COOH$	$R_6 = k_3 [LL][ADA] - k_3' [T-NH_2:T-COOH]$
$T-NH_2 + LL \xrightleftharpoons[k_3' = \frac{k_3}{K_3}]{k_3} T-NH_2:B-ADA$	$R_7 = k_3 [LL][T-NH_2] - k_3' [T-NH_2:B-ADA]$
d. Abertura de anel hidrolítico do dímero cíclico	
$W + CD \xrightleftharpoons[k_4' = \frac{k_4}{K_4}]{k_4} T-NH_2:T-COOH$	$R_8 = 2k_4 \cdot [CD][W] - k_4' [T-NH_2:T-COOH]$

e. Poliadição do dímero cíclico

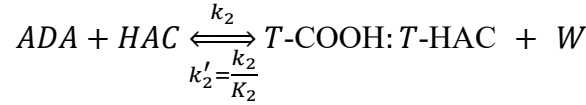


$$R_9 = 2k_5 \cdot [CD][ADA] - k'_5 [T-NH2: B-ADA: T-COOH]$$

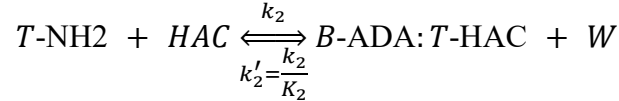


$$R_{10} = 2k_5 \cdot [CD][T-NH2] - k'_5 [T-NH2: B-ADA: B-ADA]$$

f. Terminação de cadeia com ácido monofuncional

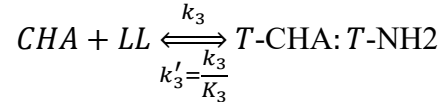


$$R_{11} = k_2 [ADA] \cdot [T-HAC] - k'_2 [T-COOH: T-HAC] \cdot [W]$$



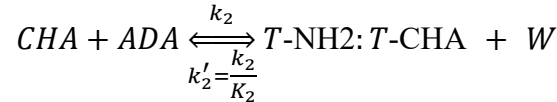
$$R_{12} = k_2 [HAC] \cdot [T-NH2] - k'_2 [B-ADA: T-HAC] \cdot [W]$$

g. Adição com amina monofuncional

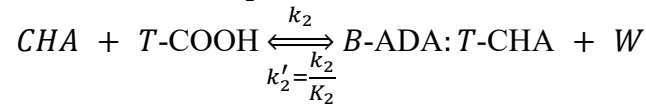


$$R_{13} = k_3 [CHA] \cdot [LL] - k'_3 [T-CHA: T-NH2]$$

h. Terminação de cadeia com amina monofuncional



$$R_{14} = k_2 [CHA] \cdot [ADA] - k'_2 [T-NH2: T-CHA] \cdot [W]$$



$$R_{15} = k_2 [CHA] \cdot [T-COOH] - k'_2 [B-ADA: T-CHA] \cdot [W]$$

Fonte: Seavey e Liu (2009). Alterado pelo autor.

6.2.3 Concentração de ligação de segmentos

Após a definição das expressões das taxas de todas as reações, é necessário obter suas soluções contornando uma limitação existente no método dos grupos funcionais. Essa limitação surge pela falta de informações específicas dos grupos funcionais conectados entre si, impossibilitando, com isso, determinar quantos polímeros seriam sintetizados com grau de polimerização e terminações específicas. Para lidar com este problema são utilizadas aproximações obtidas através do trabalho de Seavey e Liu (2009) e alterados para utilização da polimerização do nylon 12.

Estes grupos funcionais conectados entre si podem ser observados na Tabela 7 nas reações R_6 e R_9 como:

- [T-NH₂ : T-COOH]
- [T-NH₂ : B-ADA : T-COOH]

Para determinar a concentração de um segmento de ligação de grupos funcionais [T-NH₂:T-COOH], considera-se na aproximação a fração de T-COOH dividido por todos os grupos em que o T-NH₂ encontra-se ligado, como o T-COOH, B-ADA e T-CHA. Portanto:

$$\frac{[T-COOH]}{[T-COOH] + [B-ADA] + [T-CHA]} \quad (33)$$

Portanto, a concentração da ligação [T-NH₂:T-COOH] é:

$$[T-NH_2 : T-COOH] \approx [T-NH_2] \cdot \frac{[T-COOH]}{[T-COOH] + [B-ADA] + [T-CHA]} \quad (34)$$

Esta aproximação é aceitável, pois no início da polimerização a concentração de T-COOH é muito maior que as outras espécies, com a fração aproximadamente igual a um. Portanto grande parte do T-NH₂ é ligado ao T-COOH.

$$\frac{[T-COOH]}{[T-COOH] + [B-ADA] + [T-CHA]} \sim 1 \quad (35)$$

Com o decorrer da polimerização, há um aumento da concentração de B-ADA, com isso quase nenhum T-NH₂ é conectado com T-COOH, entretanto conecta-se à B-ADA.

$$\frac{[T-COOH]}{[T-COOH] + [B-ADA] + [T-CHA]} \sim 0 \quad (36)$$

Para determinar a concentração das demais ligações de grupos funcionais, analogamente à aproximação da equação 33. São obtidas as equações

$$[T\text{-COOH: B-ADA}] \approx [T\text{-COOH}] \cdot \frac{[B\text{-ADA}]}{[B\text{-ADA}] + [T\text{-NH}_2] + [T\text{-HAC}]} \quad (37)$$

$$[B\text{-ADA: B-ADA}] \approx [B\text{-ADA}] \cdot \frac{[B\text{-ADA}]}{[B\text{-ADA}] + [T\text{-NH}_2] + [T\text{-HAC}]} \quad (38)$$

$$[T\text{-NH}_2: B\text{-ADA}] \approx [T\text{-NH}_2] \cdot \frac{[B\text{-ADA}]}{[B\text{-ADA}] + [T\text{-COOH}] + [T\text{-CHA}]} \quad (39)$$

$$[T\text{-NH}_2: B\text{-ADA: T-COOH}] \approx [T\text{-NH}_2] \cdot \frac{[B\text{-ADA}]}{[B\text{-ADA}] + [T\text{-COOH}] + [T\text{-CHA}]} \cdot \frac{[T\text{-COOH}]}{[B\text{-ADA}] + [T\text{-COOH}] + [T\text{-CHA}]} \quad (40)$$

$$[T\text{-NH}_2: B\text{-ADA: B-ADA}] \approx [T\text{-NH}_2] \cdot \left(\frac{[B\text{-ADA}]}{[B\text{-ADA}] + [T\text{-COOH}] + [T\text{-CHA}]} \right)^2 \quad (41)$$

$$[T\text{-HAC: T-COOH}] \approx [T\text{-HAC}] \cdot \frac{[T\text{-COOH}]}{[B\text{-ADA}] + [T\text{-COOH}]} \quad (42)$$

$$[T\text{-HAC: B-ADA}] \approx [T\text{-HAC}] \cdot \frac{[B\text{-ADA}]}{[B\text{-ADA}] + [T\text{-COOH}]} \quad (43)$$

$$[T\text{-NH}_2: T\text{-CHA}] \approx [T\text{-CHA}] \cdot \frac{[T\text{-NH}_2]}{[B\text{-ADA}] + [T\text{-NH}_2]} \quad (44)$$

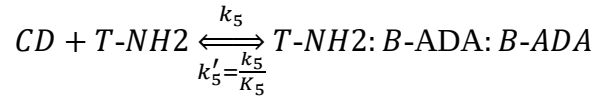
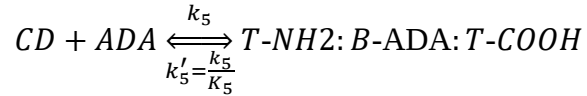
$$[B\text{-ADA: T-CHA}] \approx [T\text{-CHA}] \cdot \frac{[B\text{-ADA}]}{[B\text{-ADA}] + [T\text{-NH}_2]} \quad (45)$$

Substituindo as equações 37 a 45, que são as aproximações deduzidas dos grupos funcionais conectados, nas expressões da taxa das reações da Tabela 7, obtêm-se as expressões da taxa das reações da Tabela 8.

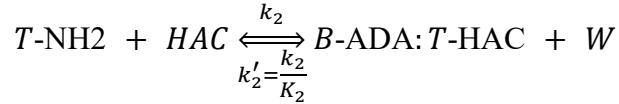
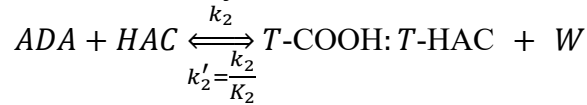
Tabela 8 – Taxas de reação da polimerização hidrolítica do nylon 12

Reação	Taxa de reação
a. Abertura de anel hidrolítico	
$W + LL \xrightleftharpoons[k_1' = \frac{k_1}{K_1}]{k_1} ADA$	$R_1 = k_1 \cdot [LL][W] - k_1'[ADA]$
b. Policondensação	
$ADA + ADA \xrightleftharpoons[k_2' = \frac{k_2}{K_2}]{k_2} T-COOH:T-NH_2 + W$	$R_2 = 2 \cdot k_2 \cdot [ADA]^2 - k_2'[W] \cdot [T-NH_2] \cdot \frac{[T-COOH]}{[T-COOH] + [B-ADA] + [T-CHA]}$
$ADA + T-COOH \xrightleftharpoons[k_2' = \frac{k_2}{K_2}]{k_2} T-COOH:B-ADA + W$	$R_3 = k_2[ADA][T-COOH] - k_2'[W] \cdot [T-COOH] \cdot \frac{[B-ADA]}{[B-ADA] + [T-NH_2] + [T-HAC]}$
$T-NH_2 + ADA \xrightleftharpoons[k_2' = \frac{k_2}{K_2}]{k_2} T-NH_2:B-ADA + W$	$R_4 = k_2[ADA][T-NH_2] - k_2'[W] \cdot [T-NH_2] \cdot \frac{[B-ADA]}{[B-ADA] + [T-COOH] + [T-CHA]}$
$T-NH_2 + T-COOH \xrightleftharpoons[k_2' = \frac{k_2}{K_2}]{k_2} B-ADA:B-ADA + W$	$R_5 = k_2[T-COOH][T-NH_2] - k_2'[W] \cdot [B-ADA] \cdot \frac{[B-ADA]}{[B-ADA] + [T-NH_2] + [T-HAC]}$
c. Poliadição	
$ADA + LL \xrightleftharpoons[k_3' = \frac{k_3}{K_3}]{k_3} T-NH_2:T-COOH$	$R_6 = k_3[LL][ADA] - k_3'[T-NH_2] \cdot \frac{[T-COOH]}{[T-COOH] + [B-ADA] + [T-CHA]}$
$T-NH_2 + LL \xrightleftharpoons[k_3' = \frac{k_3}{K_3}]{k_3} T-NH_2:B-ADA$	$R_7 = k_3[LL][T-NH_2] - k_3'[T-NH_2] \cdot \frac{[B-ADA]}{[B-ADA] + [T-COOH] + [T-CHA]}$
d. Abertura de anel hidrolítico do dímero cíclico	
$W + CD \xrightleftharpoons[k_4' = \frac{k_4}{K_4}]{k_4} T-NH_2:T-COOH$	$R_8 = 2k_4 \cdot [CD][W] - k_4'[T-NH_2] \cdot \frac{[T-COOH]}{[T-COOH] + [B-ADA] + [T-CHA]}$

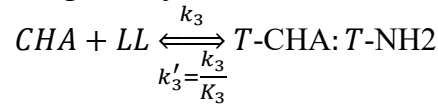
e. Poliadição do dímero cíclico



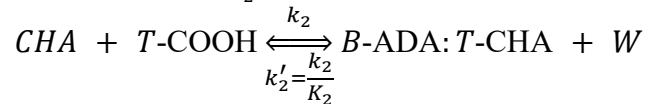
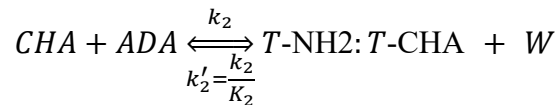
f. Terminação de cadeia com ácido monofuncional



g. Adição com amina monofuncional



h. Terminação de cadeia com amina monofuncional



$$R_9 = 2k_5 \cdot [CD][ADA] - k'_5 [T-NH2] \cdot \frac{[B-ADA]}{[B-ADA] + [T-COOH] + [T-CHA]} \cdot$$

$$R_{10} = 2k_5 \cdot [CD][T-NH2] - k'_5 [T-NH2] \cdot \left(\frac{[T-COOH]}{[B-ADA] + [T-COOH] + [T-CHA]} \cdot \frac{[B-ADA]}{[B-ADA] + [T-COOH] + [T-CHA]} \right)^2$$

$$R_{11} = k_2 [ADA] \cdot [T-HAC] - k'_2 [W] \cdot [T-HAC] \cdot \frac{[T-COOH]}{[B-ADA] + [T-COOH]}$$

$$R_{12} = k_2 [HAC] \cdot [T-NH2] - k'_2 [W] \cdot [T-HAC] \cdot \frac{[B-ADA]}{[B-ADA] + [T-COOH]}$$

$$R_{13} = k_3 [CHA] \cdot [LL] - k'_3 [T-CHA] \cdot \frac{[T-NH2]}{[B-ADA] + [T-NH2]}$$

$$R_{14} = k_2 [CHA] \cdot [ADA] - k'_2 [W] \cdot [T-CHA] \cdot \frac{[T-NH2]}{[B-ADA] + [T-NH2]}$$

$$R_{15} = k_2 [CHA] \cdot [T-COOH] - k'_2 [W] \cdot [T-CHA] \cdot \frac{[B-ADA]}{[B-ADA] + [T-NH2]}$$

Fonte: Seavey e Liu (2009). Alterado pelo autor.

6.2.4 Balanço por espécies

Para determinar a taxa de reação pelo tempo de uma espécie é necessário analisar todas as reações na Tabela 8 e agrupar as reações considerando as espécies como reagentes ou produtos.

Por exemplo, a equação da taxa de reação pelo tempo da água, conforme equação 46, é obtida considerando as reações em que a água é um produto menos as reações com a água como reagente.

$$r_W = R_2 + R_3 + R_4 + R_5 + R_8 + R_9 + R_{11} + R_{12} - R_1 \quad (46)$$

A Tabela 9 mostra as equações da taxa de reação pelo tempo de todas as espécies e grupos funcionais.

Tabela 9 – Equações das taxas de reação para os grupos funcionais

Grupo funcional	Taxa de reação
W	$r_W = R_2 + R_3 + R_4 + R_5 + R_8 + R_9 + R_{11} + R_{12} - R_1$
LL	$r_{LL} = -(R_1 + R_6 + R_7 + R_{10})$
CD	$r_{CD} = -(R_8 + R_9 + R_{10})$
HAC	$r_{HAC} = -(R_8 + R_9)$
CHA	$r_{CHA} = -(R_{10} + R_{11} + R_{12})$
ADA	$r_{ADA} = R_1 - (2.R_2 + R_3 + R_4 + R_6 + R_8 + R_{11})$
B-ADA	$r_{B-ADA} = R_3 + R_4 + 2.R_5 + R_7 + R_9 + R_{12}$
T-NH2	$r_{T-NH2} = R_2 + R_6 + R_{10} + R_{11} - (R_5 + R_9)$
T-COOH	$r_{T-COOH} = R_2 + R_6 + R_8 - (R_5 + R_{12})$
T-HAC	$r_{T-HAC} = R_8 + R_9$
T-CHA	$r_{T-CHA} = R_{10} + R_{11} + R_{12}$

Fonte: Seavey e Liu (2009). Alterado pelo autor

6.3 Reator tanque agitado contínuo (CSTR)

Nesta seção, são apresentados os balanços de massa para a modelagem dos reatores CSTR obtidos a partir do trabalho de Seavey e Liu (2009). São modeladas ambas a fase líquida e vapor separadamente e somente se relacionam por meio da transferência de massa. Será considerada que ocorre reação apenas na fase líquida e que a temperatura da fase líquida e vapor são as mesmas, com isso necessitando modelar a transferência de calor apenas da fase líquida.

6.3.1 Equações do balanço molar

Balanço Global:

Um balanço de massa genérico pode ser expresso por:

$$\left[\begin{array}{c} \text{Acúmulo} \\ \text{no sistema} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{c} \text{Entra no} \\ \text{sistema} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{c} \text{Sai do} \\ \text{Sistema} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{c} \text{Geração no} \\ \text{sistema} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{c} \text{Consumo no} \\ \text{sistema} \end{array} \right] \quad (47)$$

Para as fases líquida e vapor do reator, as entradas e saídas podem ocorrer de diversas formas como vazões de entrada e saída das correntes, vazão de vapor por difusão, vazão de vapor pela evaporação e condensação. O que diferem os balanços materiais das fases líquidas e vapor é a reação química que ocorre na fase líquida apenas.

O balanço molar completo de fase vapor é apresentado como:

$$\frac{dN_{V,i}}{dt} = F_V^e \cdot y_{e,i} - F_V^s \cdot y_{s,i} - N_{L-V,i} \cdot A_{L-V} + N_{evap,i} \cdot A_{evap} \quad (48)$$

onde: $N_{V,i}$ = Acúmulo de vapor no reator (mol);

F_V^e = Vazão molar de alimentação na fase vapor (mol/s);

F_V^s = Vazão molar do produto na fase vapor (mol/s);

$y_{e,i}$ = Fração molar na fase vapor da espécie i na alimentação;

$y_{s,i}$ = Fração molar na fase vapor da espécie i na alimentação;

$N_{L-V,i}$ = Fluxo de transferência de massa por difusão entre fase líquida e vapor (mol/m².s);

A_{L-V} = Área interfacial entre fase líquida e vapor (mol/m².s);

$N_{evap,i}$ = Fluxo de transferência de massa por evaporação (mol/m².s);

A_{evap} = Área interfacial entre a superfície interna e o líquido (mol/m².s);

O balanço molar da fase líquida é:

$$\frac{dN_{L,i}}{dt} = F_L^e \cdot x_{e,i} - F_L^s \cdot x_{s,i} + N_{L-V,i} \cdot A_{L-V} - N_{evap,i} \cdot A_{evap} + r_i \cdot V_L \quad (49)$$

onde: $N_{L,i}$ = Acúmulo de líquido no reator (mol);

F_L^e = Vazão molar de alimentação na fase líquida (mol/s);

F_L^s = Vazão molar do produto na fase líquida (mol/s);

$x_{e,i}$ = Fração molar na fase líquida da espécie i na alimentação;

$x_{s,i}$ = Fração molar na fase líquida da espécie i na alimentação;

r_i = Taxa de reação (mol/m³.s);

V_L = Volume da fase líquida (m³).

Os fluxos de transferência de massa de difusão e evaporação estão apresentados no Capítulo 6.2.7.

Como no reator do presente trabalho apresentam-se apenas na fase vapor o monômero, água e nitrogênio, a equação final do balanço de massa destas espécies fica:

$$\frac{dN_{V,LL}}{dt} = F_V^e \cdot y_{e,LL} - F_V^s \cdot y_{s,LL} - N_{L-V,LL} \cdot A_{L-V} + N_{evap,LL} \cdot A_{evap} \quad (50)$$

$$\frac{dN_{V,w}}{dt} = F_V^e \cdot y_{e,w} - F_V^s \cdot y_{s,w} - N_{L-V,w} \cdot A_{L-V} + N_{evap,w} \cdot A_{evap} \quad (51)$$

$$\frac{dN_{V,N}}{dt} = F_V^e \cdot y_{e,N} - F_V^s \cdot y_{s,N} - N_{L-V,N} \cdot A_{L-V} + N_{evap,N} \cdot A_{evap} \quad (52)$$

Para a fase líquida, todas as espécies estão presentes e, portanto, é necessário a resolução do balanço molar para todas as espécies. Estes balanços de massa da fase líquida são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 – Balanço molar por espécie na fase líquida no reator CSTR

Componente	Taxa de reação
W	$\frac{dN_{L,W}}{dt} = F_L^e \cdot x_{e,W} - F_L^s \cdot x_{s,W} + N_{L-V,W} \cdot A_{L-V} - N_{evap,W} \cdot A_{evap} + V_L \cdot (R_2 + R_3 + R_4 + R_5 + R_8 + R_9 + R_{11} + R_{12} - R_1)$
LL	$\frac{dN_{L,LL}}{dt} = F_L^e \cdot x_{e,LL} - F_L^s \cdot x_{s,LL} + N_{L-V,LL} \cdot A_{L-V} - N_{evap,LL} \cdot A_{evap} + V_L \cdot (-R_1 - R_6 - R_7 - R_{10})$
CD	$\frac{dN_{L,CD}}{dt} = F_L^e \cdot x_{e,CD} - F_L^s \cdot x_{s,CD} + N_{L-V,CD} \cdot A_{L-V} - N_{evap,CD} \cdot A_{evap} + V_L \cdot (-R_8 - R_9 - R_{10})$
HAC	$\frac{dN_{L,HAC}}{dt} = F_L^e \cdot x_{e,HAC} - F_L^s \cdot x_{s,HAC} + N_{L-V,HAC} \cdot A_{L-V} - N_{evap,HAC} \cdot A_{evap} + V_L \cdot (-R_8 - R_9)$
CHA	$\frac{dN_{L,CHA}}{dt} = F_L^e \cdot x_{e,CHA} - F_L^s \cdot x_{s,CHA} + N_{L-V,CHA} \cdot A_{L-V} - N_{evap,CHA} \cdot A_{evap} + V_L \cdot (-R_{10} - R_{11} - R_{12})$
ADA	$\frac{dN_{L,ADA}}{dt} = F_L^e \cdot x_{e,ADA} - F_L^s \cdot x_{s,ADA} + N_{L-V,ADA} \cdot A_{L-V} - N_{evap,ADA} \cdot A_{evap} + V_L \cdot (R_1 - 2 \cdot R_2 - R_3 - R_4 - R_6 - R_8 - R_{11})$
B-ADA	$\frac{dN_{L,B-ADA}}{dt} = F_L^e \cdot x_{e,B-ADA} - F_L^s \cdot x_{s,B-ADA} + N_{L-V,B-ADA} \cdot A_{L-V} - N_{evap,B-ADA} \cdot A_{evap} + V_L \cdot (R_3 + R_4 + 2 \cdot R_5 + R_7 + R_9 + R_{12})$
T-NH2	$\frac{dN_{L,T-NH2}}{dt} = F_L^e \cdot x_{e,T-NH2} - F_L^s \cdot x_{s,T-NH2} + N_{L-V,T-NH2} \cdot A_{L-V} - N_{evap,T-NH2} \cdot A_{evap} + V_L \cdot (R_2 + R_6 + R_{10} + R_{11} - R_5 - R_9)$
T-COOH	$\frac{dN_{L,T-COOH}}{dt} = F_L^e \cdot x_{e,T-COOH} - F_L^s \cdot x_{s,T-COOH} + N_{L-V,T-COOH} \cdot A_{L-V} - N_{evap,T-COOH} \cdot A_{evap} + V_L \cdot (R_2 + R_6 + R_8 - R_5 - R_{12})$
T-HAC	$\frac{dN_{L,T-HAC}}{dt} = F_L^e \cdot x_{e,T-HAC} - F_L^s \cdot x_{s,T-HAC} + N_{L-V,T-HAC} \cdot A_{L-V} - N_{evap,T-HAC} \cdot A_{evap} + V_L \cdot (R_8 + R_9)$
T-CHA	$\frac{dN_{L,T-CHA}}{dt} = F_L^e \cdot x_{e,T-CHA} - F_L^s \cdot x_{s,T-CHA} + N_{L-V,T-CHA} \cdot A_{L-V} - N_{evap,T-CHA} \cdot A_{evap} + V_L \cdot (R_{10} + R_{11} + R_{12})$

Fonte: Funai (2011). Alterado pelo autor

6.3.2 Balanço de Energia

A equação do balanço de energia é semelhante ao balanço de massa, respeitando o princípio de conversão de energia que considera a energia indestrutível, sendo que a quantidade de energia que entra no sistema é igual ao que sai do sistema mais o acúmulo. São consideradas, também, as energias geradas e consumidas pelo sistema. A equação geral do balanço de energia é representada como:

$$\left[\begin{array}{c} \text{Taxa de acúmulo} \\ \text{de energia no} \\ \text{sistema} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{c} \text{Energia que} \\ \text{entra no} \\ \text{sistema} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{c} \text{Energia que} \\ \text{sai do} \\ \text{sistema} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{c} \text{Energia} \\ \text{gerada no} \\ \text{sistema} \end{array} \right] \quad (53)$$

Os termos da equação geral são:

$$\left[\begin{array}{c} \text{Taxa de acúmulo} \\ \text{de energia no} \\ \text{sistema} \end{array} \right] = \frac{dE}{dt} \quad (54)$$

$$\left[\begin{array}{c} \text{Energia que} \\ \text{entra no} \\ \text{sistema} \end{array} \right] = \dot{E}_e + \dot{Q} \quad (55)$$

$$\left[\begin{array}{c} \text{Energia que} \\ \text{sai do} \\ \text{sistema} \end{array} \right] = \dot{E}_s + \dot{W} \quad (56)$$

$$\left[\begin{array}{c} \text{Energia que} \\ \text{sai do} \\ \text{sistema} \end{array} \right] = G \quad (57)$$

onde: E = Energia total;

$\dot{E}$ = Energia/tempo;

$\dot{Q}$ = taxa de transferência de calor ao sistema;

$\dot{W}$ = trabalho realizado pelo sistema.

A energia total (E) é a soma de todas as formas de energias. No caso do reator, esta representa a soma da energia interna (U), energia cinética (E_k) e energia potencial (E_p):

$$\dot{E} = \dot{U} + \dot{E}_k + \dot{E}_p \quad (58)$$

Substituindo as equações (54) a (57) na equação (58), temos:

$$\frac{d(U + E_k + E_p)}{dt} = (\dot{U} + \dot{E}_k + \dot{E}_p)_e - (\dot{U} + \dot{E}_k + \dot{E}_p)_s + \dot{Q} + G - \dot{W} \quad (59)$$

O trabalho total ($\dot{W}$), é composto pelo trabalho de eixo ($\dot{W}_s$) e trabalho de fluxo ($\dot{W}_f$):

$$\dot{W} = \dot{W}_f + \dot{W}_s \quad (60)$$

$$\dot{W}_f = (P \cdot \Delta V)_s - (P \cdot \Delta V)_e \quad (61)$$

onde: P = Pressão (atm);

ΔV = Variação de volume (m^3).

A entalpia é definida por:

$$H = U + P \cdot \bar{V} \quad (62)$$

Ou, também,

$$\Delta H = \Delta U + P \cdot \Delta \bar{V} \quad (63)$$

Nas equações, h representa a entalpia da fase líquida e H a fase vapor. Substituindo-se a energia interna pela entalpia na equação 63, obtém-se:

$$\frac{d(U + E_k + E_p)}{dt} = (\dot{H} + \dot{E}_k + \dot{E}_p)_e - (\dot{h} + \dot{E}_k + \dot{E}_p)_s + \dot{Q} + G - \dot{W}_s \quad (64)$$

Consideram-se desprezíveis as energias cinética e potencial:

$$\frac{dE_k}{dt} \approx 0 \quad (65)$$

$$\frac{dE_p}{dt} \approx 0 \quad (66)$$

O trabalho de eixo é zero não tendo trabalho realizado por partes móveis, corrente elétrica ou radiação.

$$\dot{W}_s \approx 0 \quad (67)$$

A partir da entalpia, e considerando $P \cdot \bar{V}$ desprezíveis, a energia interna no acúmulo é substituída pela entalpia. Logo, o balanço de energia geral para o reator CSTR, para a fase líquida e assumindo que as fases líquidas e vapor possuem mesma temperatura, está representado como:

$$\frac{dH}{dt} = \dot{H}_e - \dot{H}_s + \dot{Q} + G \quad (68)$$

onde: H = Entalpia do líquido no reator (J);

t = Tempo (s);

$\dot{H}_e$ = Fluxo de calor que entra no reator (J/s);

$\dot{H}_s$ = Fluxo de calor que sai do reator (J/s);

$\dot{Q}$ = taxa de transferência de calor pela jaqueta de aquecimento (J/s);

Para a alimentação, a entalpia é calculada por:

$$\hat{H}_i = F_e^L \cdot \int_{T_r}^T C p_L^l \cdot dT \quad (69)$$

onde: $C p_L^l$ = Capacidade calorífica específica do líquido na alimentação (J/mol.K);

F_e^L = Vazão líquida da alimentação (mol/s).

A equação resultante é:

$$\hat{H}_i = F_e^L \cdot C p_L^l \cdot (T_L - T) \quad (70)$$

onde: T_L = Temperatura da alimentação no estado líquido (K);

T = Temperatura no sistema no estado líquido (K).

Para a energia perdida devido à transição da fase líquida-vapor:

$$\dot{H}_s = (-N_{L-V,i} \cdot A_{L-V} + N_{evap,i} \cdot A_{evap}) \cdot h_i^v \quad (71)$$

onde: $N_{L-V,i}$ = Fluxo de transferência de massa por difusão entre fase líquida e vapor (mol/m².s);

A_{L-V} = Área interfacial entre fase líquida e vapor (mol/m².s);

$N_{evap,i}$ = Fluxo de transferência de massa por evaporação (mol/m².s);

A_{evap} = Área interfacial entre a superfície interna e o líquido (mol/m².s);

h_i^v = entalpia de evaporação da espécie i (J/mol).

O termo de acúmulo da equação 71 pode ser representado por:

$$\frac{dH}{dt} = \frac{d(N_{L,i} \cdot \hat{H}_L)}{dt} = \sum_i N_{L,i} \cdot c_{P,L} \cdot \frac{dT}{dt} \quad (72)$$

onde: $N_{L,i}$ = mols da espécie i na fase líquida (mol);

$c_{P,L}$ = Capacidade calorífica específica do líquido no sistema (J/mol.K).

O valor de Q representa a taxa pela qual energia é retirada do sistema pela jaqueta de aquecimento. Considera-se na jaqueta de aquecimento a temperatura em qualquer ponto dentro dela é constante e igual a T_j . Portanto:

$$\dot{Q}_j = U \cdot A \cdot (T_j - T) \quad (73)$$

onde U = Coeficiente de transferência de calor da jaqueta (J/m².s.K);

A = Área de transferência de calor (m²);

T_j = Temperatura da jaqueta (K).

O calor gerado por reação química, G , é calculado por:

$$G = V_L \cdot \sum R_i \cdot \Delta H_i \quad (74)$$

onde V_L = Volume da fase líquida (m³);

R_i = Taxa da reação i (mol/m³.s);

ΔH_i = Entalpia da reação i (J/mol).

Substituindo os termos da equação (74), é obtido a equação final do balanço de energia.

$$\begin{aligned} \sum_i N_{L,i} \cdot c_{P,L} \cdot \frac{dT}{dt} = F_e^L \cdot C_{p,L}^l \cdot (T_L - T) - \\ - V_L \cdot \sum R_i \cdot \Delta H_i + U \cdot A \cdot (T_{jaqueta} - T) - \end{aligned} \quad (75)$$

$$-(-N_{L-V,i} \cdot A_{L-V} + N_{evap,i} \cdot A_{evap}) \cdot h_i^v$$

6.4 Reator de fluxo pistonado (PFR)

Neste capítulo são apresentadas as equações dos balanços material e de energia para a modelagem do reator de fluxo pistonado, obtido para o trabalho de Seavey e Liu (2009), utilizado na simulação da seção inferior da coluna de polimerização. O reator PFR é modelado com a fase líquida apenas e considerando a ocorrência de difusão e convecção de matéria no reator, junto com reações químicas e balanço de energia.

6.4.1 Equação do balanço molar

O balanço geral molar deste reator PFR é representado como:

$$\left[\begin{array}{c} \text{Taxa de Acúmulo} \\ \text{no sistema} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{c} \text{Convecção} \\ \text{da matéria} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{c} \text{Difusão} \\ \text{da matéria} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{c} \text{Reação} \\ \text{no sistema} \end{array} \right] \quad (76)$$

O balanço molar para o reator PFR é:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + v \cdot \frac{\partial C_i}{\partial z} = D_i \cdot \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} + r_i \quad (77)$$

onde as variáveis independentes são tempo, t (s) e comprimento do reator, z (m). A variável dependente é a concentração da espécie i , C_i (mol/m³). O restante são as variáveis: velocidade v (m/s), constante de difusividade da espécie i , D_i (m²/s) e a taxa de reação, r_i (mol/m³ · s).

Analogamente ao reator CSTR, é apresentada na Tabela 11 a resolução do balanço molar para todas as espécies

Tabela 11 – Balanço molar por espécie no reator PFR

Grupo funcional	Taxa de reação
W	$\frac{\partial C_W}{\partial t} + v \cdot \frac{\partial C_W}{\partial z} = D_W \cdot \frac{\partial^2 C_W}{\partial z^2} + (R_2 + R_3 + R_4 + R_5 + R_8 + R_9 + R_{11} + R_{12} - R_1)$
LL	$\frac{\partial C_{LL}}{\partial t} + v \cdot \frac{\partial C_{LL}}{\partial z} = D_{LL} \cdot \frac{\partial^2 C_{LL}}{\partial z^2} + (-R_1 - R_6 - R_7 - R_{10})$
CD	$\frac{\partial C_{CD}}{\partial t} + v \cdot \frac{\partial C_{CD}}{\partial z} = D_{LL} \cdot \frac{\partial^2 C_{CD}}{\partial z^2} + (-R_8 - R_9 - R_{10})$

$$\begin{aligned}
\text{HAC} \quad & \frac{\partial C_{HAC}}{\partial t} + v \cdot \frac{\partial C_{HAC}}{\partial z} = D_{HAC} \cdot \frac{\partial^2 C_{HAC}}{\partial z^2} + (-R_8 - R_9) \\
\text{CHA} \quad & \frac{\partial C_{CHA}}{\partial t} + v \cdot \frac{\partial C_{CHA}}{\partial z} = D_{CHA} \cdot \frac{\partial^2 C_{CHA}}{\partial z^2} + (-R_{10} - R_{11} - R_{12}) \\
\text{ADA} \quad & \frac{\partial C_{ADA}}{\partial t} + v \cdot \frac{\partial C_{ADA}}{\partial z} = D_{ADA} \cdot \frac{\partial^2 C_{ADA}}{\partial z^2} + (R_1 - 2 \cdot R_2 - R_3 - R_4 - R_6 - R_8 - R_{11}) \\
\text{B-ADA} \quad & \frac{\partial C_{B-ADA}}{\partial t} + v \cdot \frac{\partial C_{B-ADA}}{\partial z} = D_{B-ADA} \cdot \frac{\partial^2 C_{B-ADA}}{\partial z^2} + (R_3 + R_4 + 2 \cdot R_5 + R_7 + R_9 + R_{12}) \\
\text{T-NH2} \quad & \frac{\partial C_{T-NH2}}{\partial t} + v \cdot \frac{\partial C_{T-NH2}}{\partial z} = D_{T-NH2} \cdot \frac{\partial^2 C_{T-NH2}}{\partial z^2} + (R_2 + R_6 + R_{10} + R_{11} - R_5 - R_9) \\
\text{T-COOH} \quad & \frac{\partial C_{T-COOH}}{\partial t} + v \cdot \frac{\partial C_{T-COOH}}{\partial z} = D_{T-COOH} \cdot \frac{\partial^2 C_{T-COOH}}{\partial z^2} + (R_2 + R_6 + R_8 - R_5 - R_{12}) \\
\text{T-HAC} \quad & \frac{\partial C_{T-HAC}}{\partial t} + v \cdot \frac{\partial C_{T-HAC}}{\partial z} = D_{T-HAC} \cdot \frac{\partial^2 C_{T-HAC}}{\partial z^2} + (R_8 + R_9) \\
\text{T-CHA} \quad & \frac{\partial C_{T-CHA}}{\partial t} + v \cdot \frac{\partial C_{T-CHA}}{\partial z} = D_{T-CHA} \cdot \frac{\partial^2 C_{T-CHA}}{\partial z^2} + (R_{10} + R_{11} + R_{12})
\end{aligned}$$

Fonte: Funai (2011). Alterado pelo auto

6.4.2 Equação do balanço de energia

O balanço geral de energia do reator PFR é similar ao balanço molar com a inclusão do calor transferido pela jaqueta de aquecimento.

$$[Acúmulo] + [Convecção] = [Difusão] - \left[\frac{Energia}{da reação} \right] + \left[\frac{Energia}{da jaqueta} \right] \quad (78)$$

É utilizada esta equação para a análise da variação da temperatura na reação. Observa-se que os termos de convecção e difusão são semelhantes aos do balanço de massa exceto que sua variação é em relação à temperatura. Os termos da equação geral são:

$$[Acúmulo] = \frac{dT}{dt} \quad (79)$$

$$[Convecção] = v \cdot \frac{\partial T}{\partial z} \quad (80)$$

$$[Difusão] = D_T \cdot \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \quad (81)$$

$$\left[\begin{array}{c} \text{Energia} \\ \text{da reação} \end{array} \right] = \frac{v_L}{c_p} \cdot \sum R_j \cdot \Delta H_j \quad (82)$$

$$\left[\begin{array}{c} \text{Energia} \\ \text{da jaqueta} \end{array} \right] = \frac{v_L}{c_p} \cdot U \cdot a \cdot (T_{jaqueta} - T) \quad (83)$$

onde: t = Variável independente do tempo (s);

z = Variável independente do comprimento do reator (m);

T = Variável dependente temperatura (K);

v = Velocidade (m/s);

D_T = Coeficiente de difusividade de calor (m²/s);

R_j = taxa de reação da reação j (mol/m³.s);

ΔH_j = Calor da reação R_j (J/mol);

c_p = Capacidade calorífica da fase líquida (J/mol.K);

v_L = Volume molar do líquido (m³/mol);

U = Coeficiente de transferência de calor da jaqueta (J/m².s.K);

a = Área específica de transferência de calor, dividido pelo volume líquido (m²/m³);

$T_{jaqueta}$ = Temperatura da jaqueta (K).

A equação do balanço de energia para o reator PFR é:

$$\frac{dT}{dt} + v \cdot \frac{\partial T}{\partial z} = D_T \cdot \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} - \frac{v_L}{c_p} \cdot \sum R_j \cdot \Delta H_j + \frac{v_L}{c_p} \cdot U \cdot a \cdot (T_{jaqueta} - T) \quad (84)$$

6.5 Transferência de massa

Os reatores de polimerização frequentemente contêm múltiplas fases, ocorrendo constantemente transferência de massa até ser alcançado o equilíbrio químico. Nos reatores de polimerização que possuem baixa massa molar, a taxa de transferência de massa é alta, com o sistema alcançando o equilíbrio rapidamente. No caso de o polímero possuir alta massa molar, a taxa de transferência de massa é baixa, com as fases coexistindo fora do equilíbrio por maior tempo. Neste caso, são consideradas ocorrer ambas as transferências de massa difusional e transferência de massa de bolha.

6.5.1 Transferência de massa difusional

A transferência de massa difusional, muito presente em reações de polimerização, ocorrem em reações com duas ou mais fases em contato que não estão em equilíbrio termodinâmico.

O modelo de transporte vapor-líquido é representado pela equação da taxa de transferência de massa N.

$$N_{L-v,i} = k_L \cdot ([C_i] - [C_L]) \quad (85)$$

onde: k_L = coeficiente de transferência de massa (mol/s);

$[C_L]$ = concentração da fase líquida do componente i (mol/m³);

$[C_i]$ = concentração interfacial de i na fase líquida (mol/m³).

Assume-se que o líquido e vapor na interfase estão em equilíbrio. Portanto, é feito a substituição de C_i com a relação de c_i na equação do equilíbrio de fases:

$$x_i \cdot \gamma_i \cdot P_i^{sat} = y_i \cdot P \quad (86)$$

$$c_i = \frac{x_i}{v_{L,i}} \quad (87)$$

onde $v_{L,i}$ é o volume líquido molar da espécie i (m³/mol).

Substituindo e isolando c_i é obtida a equação:

$$c_i = \frac{y_i \cdot P}{v_{L,i} \cdot \gamma_i \cdot P_i^{sat}} \quad (88)$$

O coeficiente de transferência de massa da fase líquida k_L é dado como uma interface líquido-vapor arbitrária usando a teoria da perturbação:

$$k_{L,i} = \sqrt{\frac{D_i}{\pi t_c}} \quad (89)$$

onde: $k_{L,i}$ = coeficiente de transferência de massa para componente i (m/s);

D_i = coeficiente de difusão do componente i (m²/s);

t_c = tempo de contato médio entre uma parcela de líquido e vapor (s).

Portanto, para a representação da taxa de vaporização por difusão para reatores CSTR e PFR é substituída a equação (88) e (89) na equação (85), obtendo-se:

$$N_{L-V,i} = \sqrt{\frac{D_i}{\pi t_c}} \cdot \left(\frac{y_i \cdot P}{v_{L,i} \cdot \gamma_i \cdot P_i^{sat}} - C_L \right) \quad (90)$$

6.5.2 Transferência de massa de bolha

A equação da taxa de vaporização de espécies i por formação de bolhas, $N_{evap,i}$ é:

$$N_{evap,i} = J \cdot n_{bolhas} \cdot y_i \quad (91)$$

onde: J = taxa de nucleação das bolhas (bolha/s);

n_{bolhas} = total de mols por bolha (mol/bolha);

y_i = fração molar de vapor do componente i na bolha.

A taxa de nucleação das bolhas J em uma mistura de múltiplas espécies voláteis é:

$$J = A \left(\sum_i \frac{y_i}{\sqrt{MM_i}} \right) \exp \left[-\frac{B}{T(P_V - P_L)^2} \right] \quad (92)$$

onde: J é a taxa de nucleação de bolhas (bolhas/h), y_i é a fração molar na fase vapor, MM_i é a massa molar da molécula que vaporiza (kg/mol), T é a temperatura (K), P_V e P_L são as pressões na bolha e na fase líquida (Pa) e A e B são constantes empíricas dependentes das propriedades dos líquidos (tensão superficial, densidade e geometria da superfície) em que as bolhas são formadas.

A pressão na bolha é obtida por meio da equação de equilíbrio:

$$P_V = \sum_i x_i \gamma_i P_i^{sat}(T) \quad (93)$$

onde P_i^{sat} = pressão de vapor do componente i;

x_i = fração molar do componente i na fase líquida;

γ_i = coeficiente de atividade do componente i na fase líquida.

Substitui-se y_i utilizando a equação de equilíbrio:

$$y_i = \frac{x_i \gamma_i P_i^{sat}}{P_L} \quad (94)$$

A pressão na fase líquida P_L é a pressão no líquido no ponto de nucleação das bolhas, sendo necessário calcular a distribuição das bolhas no líquido complicando severamente os cálculos. Entretanto, é razoável considerar a pressão na fase líquida P_L como a pressão do reator conforme Seavey e Liu (2009).

Substituindo na equação (91) as variáveis da equação (92) e (94) é obtida a expressão final da taxa de vaporização por formação de bolhas:

$$N_{evap,i} = n_{bolhas} \cdot A \cdot \left(\frac{x_i \gamma_i P_i^{sat}}{P} \right) \left(\frac{1}{P} \sum_i \frac{x_i \gamma_i P_i^{sat}}{\sqrt{M M_i}} \right) \exp \left[- \frac{B}{T(\sum_i x_i \gamma_i P_i^{sat} - P_L)^2} \right] \quad (95)$$

6.6 Equilíbrio de fases

O equilíbrio de fases das soluções de polímeros em sistemas de reação multifásicos que determinam as composições dos meios de reação, controlam as taxas de reação de polimerização e a estrutura molecular do polímero final.

Bokis et al. (1999) sugerem um modelo de equilíbrio de fases apropriado em simulação de processos de polimerização utilizando modelos de coeficiente de atividade, devido à não idealidade de alguns componentes (componentes polares como água, álcool e cetonas) e também às temperaturas ou pressões baixas a moderadas (<10 bar). Assumindo a fase vapor como ideal a equação do equilíbrio de fases está representada abaixo.

$$P_i = x_i \cdot \gamma_i(x_i, T) \cdot P_i^{sat}(T) = y_i \cdot P \quad (96)$$

onde: P_i = Pressão parcial da espécie i na fase vapor;

x_i = Fração molar líquida da espécie i;

$\gamma_i(x_i, T)$ = Coeficiente de atividade da espécie i em função da fração líquida e temperatura;

$P_i^{sat}(T)$ = Pressão de vapor da espécie i;

y_i = Fração molar de vapor da espécie i.

Portanto, o modelo termodinâmico utilizado para este sistema, para o cálculo do coeficiente de atividade, é o modelo Polymer-Non-Random-Two-Liquid (PolyNRTL). Bokis et al. (1999) afirmam que o modelo PolyNRTL possui as seguintes vantagens comparadas aos modelos Flory-Huggins (FH) e Universal quase-chemical functional group (UNIFAC).

- Modelo prediz sistemas com grandes intervalos de temperatura e composição com precisão;

- Utiliza o banco de dados existente dos parâmetros de interação binária do modelo NRTL de polímeros.

O modelo PolyNRTL utiliza o modelo NRTL de polímeros para o coeficiente de atividade da fase líquida, a equação de estado de Redlich-Kwong para a fase vapor, o modelo Van Krevelen para o cálculo das propriedades líquidas (entalpia, entropia, energia livre de Gibbs, capacidade calorífica e volume molar) e a lei de Henry para componentes supercríticos. O modelo PolyNRTL combina os modelos NRTL tradicional com FH, conforme abaixo.

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{NRTL} + \ln \gamma_i^{FH} \quad (97)$$

onde: γ_i = coeficiente de atividade do componente i;

γ_i^{NRTL} = coeficiente de atividade do componente i considerando o modelo NRTL;

γ_i^{FH} = coeficiente de atividade do componente i considerando o modelo Flory-Huggins;

Para o cálculo de γ_i^{FH} , utiliza-se a expressão abaixo:

$$\ln \gamma_i^{FH} = \ln \left(\frac{\phi_i}{x_i} \right) + 1 - r_i \sum_j \frac{\phi_j}{x_j} \quad (98)$$

onde: x_i = fração molar do componente i;

r_i = grau de polimerização do componente i;

ϕ_i = fração de segmento.

As equações do modelo NRTL modificado são dadas por:

$$\ln \gamma_i^{NRTL} = \sum_l r_{i,l} \left[\frac{\sum_j X_j G_{jl} \tau_{ji}}{\sum_k X_k G_{ki}} + \sum_j \frac{\sum_l X_l G_{il}}{\sum_k X_k G_{kj}} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_k X_k G_{kj} \tau_{kj}}{\sum_k X_k G_{kj}} \right) \right] \quad (99)$$

onde: X_i = Fração molar do segmento base;

G_{ij} = Média da fração molar do segmento base à fração molar do segmento base local;

τ_{ij} = Parâmetro de interação binária.

$$X_i = \frac{x_i r_{i,l}}{\sum_j x_j r_{j,l}} \quad (100)$$

$$G_{ij} = \exp(-a \tau_{ij}) \quad (101)$$

$$\tau_{ij} = a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T} + c_{ij} \ln T \quad (102)$$

As equações acima são utilizadas para se obter os parâmetros da equação (99). A equação (100) representa a expressão para conversão de fração molar para fração molar de segmento base, em que x_i é a fração molar e $r_{i,I}$ é o número de segmentos I na espécie i. O parâmetro G_{ij} relaciona o parâmetro de interação binário τ_{ij} e o fator de não-randomicidade α_{ij} .

O fator de não-randomicidade α_{ij} é tipicamente 0,3 de acordo com Seavey (2003). O parâmetro de interação binário τ_{ij} representa a diferença da energia de interação entre as espécies e também entre os pares de espécies, sendo obtido por meio de cálculo especificando-se a_{ij} , b_{ij} e c_{ij} , obtidos por regressão de dados de equilíbrio ou por um modelo preditivo, como o UNIFAC.

6.7 Propriedades do polímero

A partir das concentrações obtidas das equações da Tabela 9, é possível calcular as propriedades mais importantes dos polímeros para o design do produto como a massa do polímero, grau de polimerização médio, massa molar média numérica, concentração de grupos terminais, porcentagem de extratáveis e viscosidade em ácido sulfúrico (RVS).

6.7.1 Massa total de polímero

A massa total de polímero consiste na massa total do sistema multiplicado pela concentração mássica (kg/kg) de todos os grupos funcionais poliméricos e o ácido 12-aminododecanóico.

$$\text{Massa de Polímero} = \text{Massa do Sistema} \cdot \left[\begin{array}{l} [B-ACA].MM_{B-ACA} + [T-NH_2].MM_{T-NH_2} + \\ [T-COOH].MM_{T-COOH} + [T-HAC].MM_{T-HAC} + \\ [T-CHA].MM_{T-CHA} \end{array} \right] \quad (103)$$

6.7.2 Grau de polimerização médio (DPN)

O grau de polimerização médio é a quantidade média de monômeros existentes na molécula. Representado pela concentração total de todos os grupos funcionais dividido pela concentração das moléculas dos polímeros. Esta concentração é a soma dos grupos terminais dividido por 2.

$$DPN = \frac{[B-ACA] + [T-COOH] + [T-NH_2] + [T-HAC] + [T-CHA]}{\frac{1}{2} \cdot ([T-COOH] + [T-NH_2] + [T-HAC] + [T-CHA])} \quad (104)$$

6.7.3 Massa molar média numérica (MWN)

A massa molar média numérica é estimada como a divisão entre a massa total do polímero e as moléculas totais do polímero, que igualmente à concentração das moléculas dos polímeros é metade da soma dos grupos terminais.

$$MWN = \frac{\text{Massa total de polímero}}{\frac{1}{2} \cdot ([T-COOH] + [T-NH_2] + [T-HAC] + [T-CHA])} \quad (105)$$

6.7.4 Concentração dos grupos terminais

A concentração dos grupos terminais em polímeros puros do grupo amina e ácido carboxílico é representada em milimols/kilograma conforme equação 106 e 107 respectivamente.

$$[-NH_2] (mmol/kg) = 1000 \frac{mmol}{mol} \cdot [T-NH_2] \frac{mol}{kg} \quad (106)$$

$$[-COOH] (mmol/kg) = 1000 \frac{mmol}{mol} \cdot [T-COOH] \frac{mol}{kg} \quad (107)$$

6.7.5 Porcentagem de extratáveis

A porcentagem em massa de extratáveis é a massa percentual das espécies não poliméricas.

$$\text{Extratáveis (\%)} = \frac{\sum_{i=W,LL,ADA,HAC,CHA} \text{Massa}}{\text{massa total}} \cdot (100\%) \quad (108)$$

6.7.6 Viscosidade em ácido sulfúrico (RVS)

A viscosidade em ácido sulfúrico é importante sua determinação tanto para conhecer parâmetros macromoleculares como também na otimização e no controle de qualidade da síntese do polímero. Pode-se obter uma viscosidade relativa para o ácido sulfúrico, RVS.

$$RVS = \frac{113 \cdot DPN}{11,5} + 1 \quad (109)$$

6.8 Método de contribuição de grupos de Van Krevelen

Grande parte dos métodos utilizados para se estimar as propriedades dos polímeros é baseada no método de contribuição de grupos. De acordo com Elbro (1991), o melhor método de contribuição de grupos conhecido é o método de contribuição de grupos de Van Krevelen que calcula as propriedades termofísicas dos segmentos e polímeros através de dados tabelados dos grupos funcionais Van Krevelen. Estas propriedades termofísicas são necessárias quando um modelo termodinâmico é usado para calcular as propriedades termodinâmicas da mistura de polímeros.

Através deste método, são calculadas as propriedades:

Capacidade calorífica

$$C_p^{*,l}(T^{ref}) = \sum_k n_k \cdot C_{p,k}^{*,l}(T^{ref}) \quad (110)$$

Onde $C_p^{*,l}(T^{ref})$ = Capacidade calorífica líquida do segmento (J/kmol.K);

T^{ref} = Temperatura de referência de 298,15 K;

n_k = Número de grupos funcionais k no segmento;

$C_{p,k}^{*,l}(T^{ref})$ = Capacidade calorífica líquida para o grupo funcional k em parâmetros de grupos funcionais Van Krevelen.

Volume molar

$$V^* = \sum_k n_k \cdot V_k^* \quad (111)$$

$$V_k^* = V_{wk} \cdot (A + B \cdot T + C \cdot T_g) \quad (112)$$

Onde V^* = Volume molar do segmento (m^3/kmol);

V_k^* = Volume molar do grupo funcional k (m^3/kmol);

V_{wk} = Volume Van der Waals do grupo funcional k em parâmetros de grupos funcionais Van Krevelen;

n_k = Número de grupos funcionais k no segmento;

T = Temperatura (K);

T_g = Temperatura de transição vítrea (K);

A, B e C são constantes empíricas que variam de acordo com a fase.

Entalpia, entropia e energia livre de Gibbs

$$H^{*,ig}(T^{ref}) = \sum_k n_k \cdot H_k^{*,ig}(T^{ref}) \quad (113)$$

$$S^{*,ig}(T^{ref}) = \sum_k n_k \cdot S_k^{*,ig}(T^{ref}) \quad (114)$$

$$\mu^{*,ig}(T^{ref}) = H^{*,ig}(T^{ref}) - T^{ref} \cdot S^{*,ig}(T^{ref}) \quad (115)$$

Onde $H^{*,ig}(T^{ref})$ = Entalpia de formação de gás ideal do segmento (J/mol);

$S^{*,ig}(T^{ref})$ = Entropia de formação de gás ideal do segmento (J/mol.K);

$\mu^{*,ig}(T^{ref})$ = Energia livre de Gibbs de formação de gás ideal do segmento (J/kmol);

$H_k^{*,ig}(T^{ref})$ = Entalpia de formação de gás ideal do grupo funcional k em parâmetros de grupos funcionais Van Krevelen (J/mol);

$S_k^{*,ig}(T^{ref})$ = Entropia de formação de gás ideal do grupo funcional k em parâmetros de grupos funcionais Van Krevelen (J/mol.K).

Temperatura de transição vítrea e temperatura de fusão

$$T_g = \frac{\sum_k n_k \cdot Y_{g,k}}{\sum_k n_k \cdot MW_k} \quad (116)$$

$$T_m = \frac{\sum_k n_k \cdot Y_{m,k}}{\sum_k n_k \cdot MW_k} \quad (117)$$

Onde T_g = Temperatura de transição vítrea (K);

$Y_{g,k}$ = Parâmetro de transição vítrea do grupo funcional k em parâmetros de grupos funcionais Van Krevelen (J/mol);

MW_k = Peso molecular do grupo funcional k;

T_m = Temperatura de fusão (K);

$Y_{m,k}$ = Parâmetro de fusão do grupo funcional k em parâmetros de grupos funcionais Van Krevelen (J/mol).

6.9 Conclusão

Neste capítulo, foi utilizado o modelo matemático desenvolvido por Seavey e Liu (2009) para a polimerização por abertura de anel hidrolítico do nylon 6 e feita a adaptação do modelo matemático para a polimerização por abertura de anel hidrolítico do nylon 12 no projeto conceitual do processo utilizando o método dos grupos funcionais para as reações de polimerização. Isto pode ser feito, pois as reações de polimerização por abertura de anel hidrolítico de lactamas serem iguais. Apresentaram-se as expressões das taxas globais e por componentes das reações abertura de anel hidrolítico, policondensação, poliadição, abertura de anel do dímero cíclico, poliadição do dímero cíclico, adição de amina monofuncional e terminação de cadeia de amina e ácido monofuncional. Demonstrou-se as equações do balanço molar e energia dos reatores tanque agitado contínuo e fluxo pistonado. Há também o modelo de transferência de massa, modelo de equilíbrio de fases, as propriedades de polímeros e o modelo preditivo Van Krevelen.

7 IMPLEMENTAÇÃO DO MODELO DO PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO

7.1 Introdução

Uma vez apresentada a modelagem matemática do processo de polimerização hidrolítica do nylon 12 no capítulo 6, neste capítulo será realizado a simulação do processo no simulador *Aspen Plus*® (módulo *Polymer Plus*) implementando o modelo matemático desenvolvido.

7.2 Desenvolvimento do modelo

O desenvolvimento de modelos no *Polymer Plus*® pode ser dividido em 7 passos:

- Configuração da simulação;
- Montagem do fluxograma do processo (blocos e correntes);
- Especificação dos componentes;
- Especificação das propriedades físicas e parâmetros;
- Especificação das condições dos blocos e correntes;
- Especificação do mecanismo de reação e a cinética;
- Especificação de opções adicionais de simulação.

7.2.1 Configuração da simulação

A etapa de configuração da simulação é simples, porém necessária para que não haja um trabalho desnecessário nas etapas seguintes. A etapa para a configuração da simulação é a definição das opções globais da simulação. Para isso, iniciou-se a simulação abrindo o *Aspen Plus*® e selecionando nova simulação. Em seguida, foi escolhido o template “Polymer with metric units” do *Polymer Plus*. Por fim, verificaram-se as unidades de medida da entrada e dos resultados deixando-os na forma padrão.

7.2.2 Montagem do fluxograma do processo (blocos e correntes)

Na etapa da montagem do fluxograma, na aba simulação foram selecionados os seguintes blocos e correntes apresentados na Tabela 12 e 13. Em seguida, foi montado a simulação da planta conforme a Figura 18.

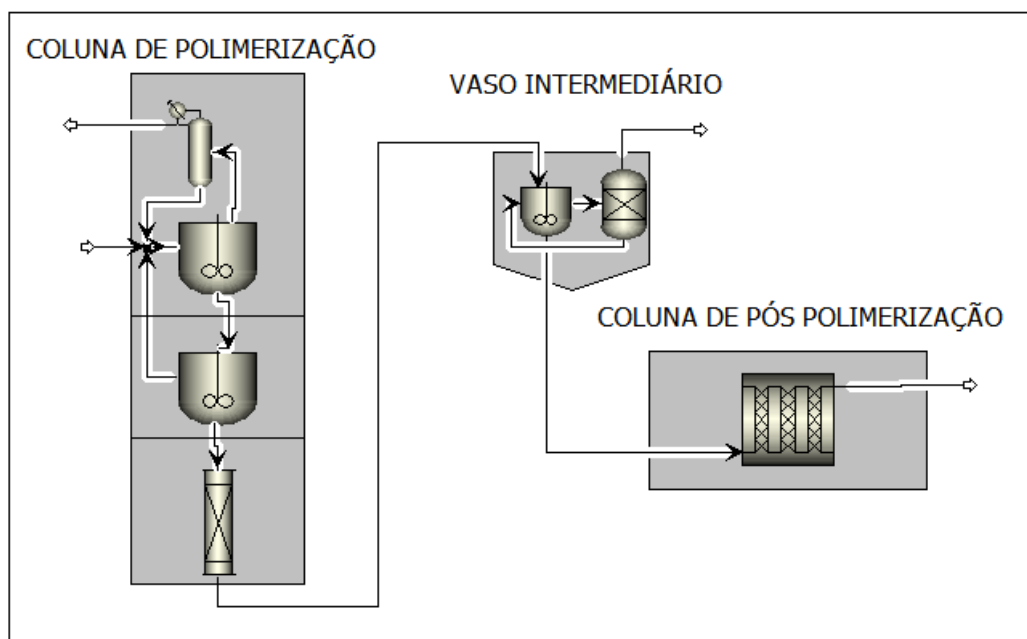
Tabela 12 – Equipamentos do fluxograma

Bloco	Nomenclatura	Localização
RCSTR	CSTR-1	Primeiro CSTR (Topo da coluna de polimerização)
MIXER	MIX	Misturador das correntes de reciclo para CSTR1
RCSTR	CSTR-2	Segundo CSTR após o primeiro reator CSTR-1
RPLUG	PLUG	Reator PFR (fundo da coluna de polimerização)
RADFRAC	DISTIL	Condensador
RCSTR	CSTR-3	Reator CSTR do vaso intermediário
FLASH	FLASH	Vaso flash para descarte da água
RCSTR	CSTR-4	Reator CSTR na coluna de pós polimerização
SEP	SEP	Separador para o gás inerte

Tabela 13 – Correntes do fluxograma

Nomenclatura	Localização
FEED	Alimentação de lauro lactama e água na coluna de polimerização
R1VAP	Corrente de vapor do CSTR1
R1-OLIGO	Corrente de líquido do CSTR1
COND	Água do DISTIL
R2-OLIGO	Corrente de líquido do CSTR2
R2-VAP	Corrente de vapor do CSTR2
POLY1	Produto do PFR
R3-VAP	Corrente de vapor do CSTR3
WATER	Corrente de vapor do FLASH
RECYCLE2	Corrente de reciclo do FLASH
POLY2	Produto líquido do CSTR3
CSTR4OUT	Corrente de saída do CSTR4
POLYFIN	Produto final do processo

Figura 18 – Fluxograma do processo



O processo foi simulado e dividido em três partes conforme Figura 18. Para a coluna de polimerização, a seção superior foi simulada por meio de um reator CSTR líquido-vapor com a corrente de vapor do reator sendo condensada e por meio de um misturador, reciclada para a alimentação do reator. A corrente líquida do reator é transferida para a seção intermediária para um reator CSTR líquido-vapor, com a corrente de vapor sendo reciclada para a seção superior e a corrente líquida transferida para a seção inferior. A seção inferior, por sua vez, é simulada por um reator pistonado líquido e seu produto transferido para o vaso intermediário. O vaso intermediário consiste em um reator CSTR líquido-vapor com um separador para separar e descartar a água como vapor e o restante dos componentes ser reciclado para a alimentação do vaso intermediário. A corrente líquida do reator CSTR, que possui o polímero, é transferida para a coluna de pós polimerização. A coluna de pós polimerização consiste em um reator de fluxo pistonado líquido obtendo-se o produto final do processo.

7.2.3 Especificação dos componentes

Após a montagem do fluxograma, especificou-se os componentes da simulação. Na aba *Components>Specifications*, são inseridos os componentes através da ferramenta “Find” em que se procuram as espécies no banco de dados. Antes de ser inserir os componentes, é necessário incluir o banco de dados NISTV110 NIST-TRC.

Algumas espécies não estão presentes no banco de dados como a lauro lactama e o nylon 12 e suas propriedades não foram encontradas na literatura, portanto, sendo necessário estimar as propriedades para estes componentes.

Incluem-se, também, os componentes poliméricos como nylon 12, e os segmentos como B-ADA, T-NH₂, T-COOH, T-HAC e T-CHA. Os segmentos B-ADA e T-CHA não estão inclusos no banco de dados, portanto, são especificadas a sua estrutura molecular e as propriedades físicas no capítulo 7.2.4.

A Tabela 14 resume os componentes da simulação, tipo, nome e a fórmula.

Tabela 14 – Especificação dos componentes para simulação

Componente	Tipo	Nome do Componente	Fórmula
H ₂ O	Convencional	Water	H ₂ O
LL	Convencional		
ADA	Convencional	12-Aminododecanoic Acid	C ₁₂ H ₂₃ NO
DIMER	Conventional		
HAC	Convencional	Acetic-Acid	C ₂ H ₄ O ₂ -1
CHA	Convencional	Cyclohexylamine	C ₆ H ₁₃ N
NYLON-12	Polímero		
B-ADA	Segmento		
T-NH ₂	Segmento		
T-COOH	Segmento		
T-HAC	Segmento	Oxyvinyl-E	C ₂ H ₃ O-E-1
T-CHA	Segmento		
N ₂	Convencional	Nitrogen	N ₂

Em seguida, especificou-se o tipo de segmento de acordo com sua função na molécula de nylon 12, classificando-as como grupo terminal (END) ou grupo repetitivo (REPEAT) conforme mostrado na Tabela 15. Esses dados são incluídos em *Components>Polymers>Characterization*. Em sequência, foi selecionado o atributo do polímero como “Step-growth selection”, que representa a polimerização por etapas.

Tabela 15 – Especificação dos segmentos

Segmento	Tipo
B-ACA	Repetição
T-NH2	Terminação
T-COOH	Terminação
T-HAC	Terminação
T-CHA	Terminação

7.2.4 Especificação das propriedades físicas e parâmetros

Para o cálculo de propriedades físicas conforme já explicado no Capítulo 6.6, o modelo termodinâmico escolhido para a simulação é o método PolyNRTL do Aspen Plus®, o qual considera o coeficiente de atividade PolyNRTL e a equação de estado Redlich-Kwong para cálculo dos coeficientes de fugacidade da fase vapor. O método é inserido no simulador em *Properties>Methods>Specifications* em “Base Method”.

Alguns componentes não possuem disponíveis suas propriedades no banco de dados ou na literatura como a lauro lactama, nylon 12, ácido 12-aminododecanóico e o dímero cíclico. Tornando-se necessário estimar as propriedades por meio de métodos preditivos com único parâmetro necessário é a estrutura molecular do componente. Esta estimativa é feita pelo caminho *Estimation>Input*. Com isso, as propriedades estimadas dos componentes são utilizadas na simulação do processo.

Em seguida, é necessária a especificação da estrutura molecular dos segmentos que não estão presentes no banco de dados (B-ADA, T-NH2, T-COOH, T-CHA). Essa especificação é feita pelo caminho *Components>MolecularStructure* e selecionar os segmentos. Na aba “Structure and Functional Group” foi selecionado o método VANKREV que corresponde ao método de contribuição de grupos de Van Krevelen, já explicado no Capítulo 6.4.3, que utiliza as propriedades dos grupos funcionais para estimar as propriedades. A Tabela 16 mostra os grupos funcionais dos segmentos.

Tabela 16 – Definição dos segmentos pelo método de contribuição de grupos Van Krevelen

Segmento	Número do grupo	Descrição	Número de ocorrências
B-ADA	100	-CH ₂ -	11
	150	$\begin{array}{c} \text{---C---} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	1
	164	-NH-	1
T-CHA	100	-CH ₂ -	11
	131	$\begin{array}{c} \\ \text{---CH} \\ \end{array}$	1
	164	-NH-	1
T-COOH	100	-CH ₂ -	11
	163	$\begin{array}{c} \text{---C---OH} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	1
	164	-NH-	1
T-NH ₂	100	-CH ₂ -	11
	150	$\begin{array}{c} \text{---C---} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	1
	168	-NH ₂	1

7.2.5 Especificação das condições dos blocos e correntes

A especificação feita para as correntes e blocos do fluxograma ilustrado na Figura 18 é realizada neste capítulo. A planta contém apenas uma corrente de alimentação e suas condições estão na Tabela 17.

Tabela 17 – Condições da corrente de alimentação (*FEED*)

Fração mássica	
LL	0,989
H ₂ O	0,01
HAC	0,001
Vazão mássica	7,35 kg/hr
Temperatura	533,15 K
Pressão	1 atm

A seguir, são especificadas as condições dos blocos. Nas tabelas 18 e 19 são apresentadas as condições operacionais dos reatores CSTR e condensador.

Tabela 18 – Condições dos reatores CSTR

Bloco	Temperatura (K)	Pressão (atm)	Tamanho (L)	Fase	Volume da fase
CSTR-1	573,15	5	35	Vapor-líquido	Fase condensada 35 L
CSTR-2	548,15	1	10	Vapor-líquido	Fase condensada 10 L
CSTR-3	573,15	1	35	Vapor-líquido	Fase condensada 35 L

Tabela 19 – Condição da coluna DISTIL

Número de estágios	20
Condensador	Total
Refervedor	Não
Razão de refluxo	3 mols/h
Estágio de alimentação	Acima do estágio 21

Por fim, as condições dos reatores de fluxo pistonado da coluna de polimerização e de pós polimerização estão conforme Tabelas 20 e 21.

Tabela 20 – Condições do reator PFR1

Tipo de reator	Reator com fluído térmico de temperatura constante
Parâmetro de transferência de calor	0,7 J/s.m ² .K
Temperatura do fluido térmico	573,15 K
Comprimento	3 metros
Diâmetro	0,125 metros
Fase	Líquida

Tabela 21 – Condição do reator PFR2

Tipo de reator	Reator com temperatura especificada
Temperatura do reator	523,15 K
Comprimento	3 metros
Diâmetro	0,125 metros
Fase	Líquida

7.2.6 Especificação do mecanismo de reação e a cinética

Definidas as condições operacionais dos blocos, a última etapa para o funcionamento da simulação é a especificação do mecanismo de reação e a cinética. A polimerização por abertura de anel hidrolítico pelo método dos grupos funcionais, como já falado anteriormente, consiste na polimerização por abertura de anel, policondensação, poliação, abertura de anel do dímero, poliadição do dímero, adição de amina monofuncional e terminação de cadeia de amina e ácido monofuncional. Entretanto, o simulador *Aspen Polymer Plus®* possui a funcionalidade de gerar automaticamente apenas as reações de policondensação como a própria policondensação e terminação de cadeia de amina e ácido monofuncional. Estas reações são geradas baseadas em informações dos grupos nucleofílico ou eletrofílico nos reagentes. O restante das reações é incluído no simulador manualmente, de forma que cada reação direta e reversa é incluída separadamente com suas taxas de reação sendo divididas em parte não catalisada e catalisada pelo grupo terminal ácido carboxílico, correspondendo a três componentes catalisadores (ADA, T-COOH, HAC).

7.2.6.1 Modelo de geração de reações

Primeiramente, gerou-se uma nova reação do tipo polimerização por etapas. O caminho *Reactions>Nylon>Specification* é onde inserimos as informações para gerar as reações do tipo policondensação.

Para gerar as reações, o simulador se baseia em informações sobre grupos nucleofílicos ou eletrofílicos nos reagentes. A Tabela 22 classifica os grupos funcionais em termos de nucleófilos e eletrófilos de acordo com o *Polymer Plus®*. Em seguida, incluiu-se

essas informações no simulador identificando os componentes e suas quantidades conforme Tabela 23.

Tabela 22 – Classificação dos grupos funcionais nucleofílicos e eletrofílicos de acordo com o *Polymer Plus®*.

Grupo	Descrição	Componentes que possuem o grupo.
E-GRP	Grupo eletrofílico que abandona a molécula, grupo terminal pobre em elétrons.	<i>ADA, T-NH2, H2O, CHA</i>
N-GRP	Grupo nucleofílico que abandona a molécula, grupo terminal rico em elétrons.	<i>T-COOH, ADA, H2O, HAC</i>
EN-GRP	Unidade repetitiva que contém um sítio nucleofílico e um eletrofílico	<i>T-NH2, T-COOH, ADA, B-ADA</i>
EX-GRP	Modificador eletrofílico que possui apenas um sítio eletrofílico.	<i>HAC, T-HAC</i>
NX-GRP	Modificador nucleofílico que possui apenas um sítio nucleofílico.	<i>CHA, T-CHA</i>

Fonte: Seavey e Liu (2009). Alterado pelo autor

Tabela 23 – Definição da estrutura das espécies químicas no simulador através de seus grupos funcionais.

Grupos	T-NH2	T-COOH	B-ACA	ACETATE	CYCLO
Componentes	E-GRP	N-GRP	EN-GRP	EX-GRP	NX-GRP
<i>T-NH2</i>	1	-	1	-	-
<i>T-COOH</i>	-	1	1	-	-
<i>ADA</i>	1	1	1	-	-
<i>B-ADA</i>	-	-	1	-	-
<i>H2O</i>	1	1	-	-	-
<i>HAC</i>	-	1	-	1	-
<i>T-HAC</i>	-	-	-	1	-
<i>CHA</i>	1	-	-	-	1
<i>T-CHA</i>	-	-	-	-	1

Fonte: Funai (2011). Alterado pelo autor

Para esta polimerização, é considerada como desnecessária as reações de rearranjo e troca de grupos terminais. Devido à incapacidade do simulador de calcular o índice de polidispersão para reações de polimerização em etapas e principalmente de nenhuma das variáveis chaves do processo (conversão, viscosidade relativa e extratáveis) dependem destas reações. Portanto, na aba “Options”, são deselecionadas as opções de incluir reações

de rearranjo e troca de grupos terminais. Alterou-se também a base de concentração para mol/kg.

Em seguida na aba “reactions”, são geradas as reações de policondensação que são divididas entre reações diretas e reversas separadamente. Foram utilizados os parâmetros das taxas de reação obtidos de Arai et al. (1981) e modificados por Seavey e Liu (2009) e Funai (2011) e inseridas no simulador conforme Tabela 24.

Tabela 24 – Parâmetros das taxas das reações de policondensação

	Nº	Espécie catalisadora	Fator pré-exponencial (kg/mol.h)	Energia de ativação (cal/mol)
Diretas	1	-	$1,894 \times 10^{10}$	20828
	2	ADA	$1,211 \times 10^{10}$	18496
	3	T-COOH	$1,211 \times 10^{10}$	18496
	4	HAC	$1,211 \times 10^{10}$	18496
Reversas	5	-	$1,178 \times 10^{10}$	26772,2
	6	ADA	$7,534 \times 10^9$	24440,8
	7	T-COOH	$7,534 \times 10^9$	24440,8
	8	HAC	$7,534 \times 10^9$	24440,8
	9	-	0	0

Fonte: Funai (2011). Alterado pelo autor

Na Tabela 25, estão as reações geradas e as constantes das taxas que correspondem aos parâmetros cinéticos da Tabela 24. Os valores das taxas atribuídos de 1 a 4 correspondem as reações de condensação e as reações de condensação reversas são as taxas de 5 a 8. Ou seja, cada reação de policondensação apresentada na Tabela 25 são, na verdade, quatro reações. A primeira reação direta ou reversa é para a reação não catalítica, a segunda para reação catalisada por ADA, a terceira para reação catalisada por T-COOH e a quarta a reação catalisada por HAC. Observa-se, também, que na Tabela 24 a constante da taxa nº 9 é zero, sendo esta atribuída à reação 15 e 18 da Tabela 25, significando que ambas as reações não participam da polimerização. Isto é feito, pois foram desconsideradas as reações de condensação entre HAC e CHA. A taxa da reação é representada pela equação 110 e 111.

$$k_i = A_i^0 \exp\left(-\frac{E_i^0}{RT}\right) + A_i^c \exp\left(-\frac{E_i^c}{RT}\right) ([ADA] + [T-COOH] + [HAC]) \quad (118)$$

$$k_i = A_i^0 \exp\left(-\frac{E_i^0}{RT}\right) + A_i^c \exp\left(-\frac{E_i^c}{RT}\right) [ADA] + A_i^c \exp\left(-\frac{E_i^c}{RT}\right) [T-COOH] + A_i^c \exp\left(-\frac{E_i^c}{RT}\right) [HAC] \quad (119)$$

Tabela 25 – Reações de policondensação geradas pelo simulador

	Reação	Estequiometria	Constantes da taxa
1	Condensação	$T-NH_2 + T-COOH \longrightarrow W + B-ADA + B-ADA$	1, 2, 3, 4
2	Condensação	$T-NH_2 + ADA \longrightarrow W + B-ADA + T-NH_2$	1, 2, 3, 4
3	Condensação	$T-NH_2 + HAC \longrightarrow W + B-ADA + T-HAC$	1, 2, 3, 4
4	Condensação	$ADA + T-COOH \longrightarrow W + T-COOH + B-ADA$	1, 2, 3, 4
5	Condensação	$ADA + ADA \longrightarrow W + T-COOH + T-NH_2$	1, 2, 3, 4
6	Condensação	$ADA + HAC \longrightarrow W + T-COOH + T-HAC$	1, 2, 3, 4
7	Condensação Reversa	$W + T-NH_2 + T-COOH \longrightarrow ADA + ADA$	5, 6, 7, 8
8	Condensação Reversa	$W + T-NH_2 + B-ADA \longrightarrow ADA + T-NH_2$	5, 6, 7, 8
9	Condensação Reversa	$W + T-NH_2 + T-CHA \longrightarrow ADA + CHA$	5, 6, 7, 8
10	Condensação Reversa	$W + B-ADA + T-COOH \longrightarrow T-COOH + ADA$	5, 6, 7, 8
11	Condensação Reversa	$W + B-ADA + B-ADA \longrightarrow T-COOH + T-NH_2$	5, 6, 7, 8
12	Condensação Reversa	$W + B-ADA + T-CHA \longrightarrow T-COOH + CHA$	5, 6, 7, 8
13	Condensação Reversa	$W + T-HAC + T-COOH \longrightarrow HAC + ADA$	5, 6, 7, 8
14	Condensação Reversa	$W + T-HAC + B-ADA \longrightarrow HAC + T-NH_2$	5, 6, 7, 8
15	Condensação Reversa	$W + T-HAC + T-CHA \longrightarrow HAC + CHA$	9
16	Condensação	$CHA + T-COOH \longrightarrow W + T-CHA + B-ADA$	1, 2, 3, 4
17	Condensação	$CHA + ADA \longrightarrow W + T-CHA + T-NH_2$	1, 2, 3, 4
18	Condensação	$CHA + HAC \longrightarrow W + T-CHA + T-HAC$	9

Fonte: Funai (2011). Alterado pelo autor

7.2.6.2 Reações do usuário

Após a geração das reações do tipo policondensação, é necessário inserir as reações restantes como as reações de abertura de anel, poliadição, adição com amina monofuncional. É necessário definir como serão representadas as concentrações das ligações de segmentos como o $[T-NH_2:T-COOH]$, $[T-NH_2:B-ADA]$ e outros. Estes segmentos não podem ser inseridos no simulador que especifica a estequiometria da reação e a expressão da taxa. A

aproximação feita por Seavey e Liu (2009) indica que a concentração de P_1 (ADA) é igual à concentração de P_2 (T-NH2:T-COOH) e P_3 (T-NH2:B-ADA:T-COOH) e com os outros termos sendo combinações como:

$$[T-NH2:B-ADA] = [T-NH2] - [ADA] \quad (120)$$

$$[B-ADA:B-ADA:T-NH2] = [T-NH2] - 2 \cdot [ADA] \quad (121)$$

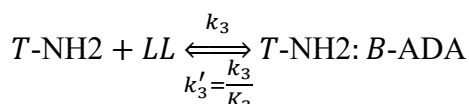
Portanto, por meio desta aproximação, a Tabela 26 demonstra as taxas das reações reescritas. Outra aproximação realizada foi considerar [T-NH2:T-CHA] por [T-CHA].

Tabela 26 – Reações do usuário e taxa de reação

Reação	Taxa de reação
a. Abertura de anel hidrolítico	
$W + LL \xrightleftharpoons[k'_1 = \frac{k_1}{K_1}]{k_1} ADA$	$R_1 = k_1 \cdot [LL][W] - k'_1[ADA]$
b. Poliadição	
$ADA + LL \xrightleftharpoons[k'_3 = \frac{k_3}{K_3}]{k_3} T-NH2:T-COOH$	$R_6 = k_3[LL][ADA] - k'_3 \cdot [ADA]$
$T-NH2 + LL \xrightleftharpoons[k'_3 = \frac{k_3}{K_3}]{k_3} T-NH2:B-ADA$	$R_7 = k_3[LL][T-NH2] - k'_3 \cdot ([T-NH2] - [ADA])$
c. Abertura de anel do dímero	
$W + CD \xrightleftharpoons[k'_4 = \frac{k_4}{K_4}]{k_4} T-NH2:T-COOH$	$R_8 = 2k_4 \cdot [CD][W] - k'_4[ADA]$
d. Poliadição do dímero cíclico	
$CD + ADA \xrightleftharpoons[k'_5 = \frac{k_5}{K_5}]{k_5} T-NH2:B-ADA:T-COOH$	$R_9 = 2k_5 \cdot [CD][ADA] - k'_5[ADA]$
$CD + T-NH2 \xrightleftharpoons[k'_5 = \frac{k_5}{K_5}]{k_5} T-NH2:B-ADA:B-ADA$	$R_{10} = 2k_5 \cdot [CD][T-NH2] - k'_5[T-NH2] - 2 \cdot [ADA]$
e. Adição com amina monofuncional	
$CHA + LL \xrightleftharpoons[k'_3 = \frac{k_3}{K_3}]{k_3} T-CHA:T-NH2$	$R_{11} = k_3[CHA] \cdot [LL] - k'_3[T-CHA]$

Fonte: Seavey e Liu (2009). Alterado pelo autor

No *Aspen Polymer Plus®*, é necessário especificar explicitamente de forma separadas as reações diretas e reversas, não catalisadas e catalisadas pelas três espécies (ADA, T-COOH, HAC). A reação de polidiação representa 12 reações separadas conforme abaixo:



A taxa da reação de poliadição é deduzida para ser inserida no simulador de forma separada.

$$R_7 = k_3[LL][T-NH2] - k'_3. ([T-NH2] - [ADA]) \quad (122)$$

$$R_7 = k_3[LL][T - NH2] - k'_3. [T - NH2] + k'_3. [ADA] \quad (123)$$

$$R_7 = R_{7,1} - R_{7,2} + R_{7,3} \quad (124)$$

O primeiro termo $R_{7,1}$ representa a taxa da reação direta, $R_{7,2}$ a taxa da reação reversa e $R_{7,3}$ é considerada como taxa da reação direta. Abaixo estão representadas as 12 reações de poliadição e suas taxas. Observa-se que o segmento [T-NH2] foi cancelado por aparecer em ambos os lados da reação.

$LL \longrightarrow B-ADA$	$R_{7,1} = k_3^0[LL][T-NH2]$
$LL \xrightarrow{ADA} B-ADA$	$R_{7,1} = k_3^c[LL][T-NH2][ADA]$
$LL \xrightarrow{HAC} B-ADA$	$R_{7,1} = k_3^c[LL][T-NH2][HAC]$
$LL \xrightarrow{T-COOH} B-ADA$	$R_{7,1} = k_3^c[LL][T-NH2][T-COOH]$
$B-ADA \longrightarrow LL$	$R_{7,2} = k_3^0[T-NH2]$
$B-ADA \xrightarrow{ADA} LL$	$R_{7,2} = k_3^c[T-NH2][ADA]$
$B-ADA \xrightarrow{HAC} LL$	$R_{7,2} = k_3^c[T-NH2][HAC]$
$B-ADA \xrightarrow{T-COOH} LL$	$R_{7,2} = k_3^0[ADA]$
$LL \longrightarrow B-ADA$	$R_{7,1} = k_3^0[ADA]$
$LL \xrightarrow{ADA} B-ADA$	$R_{7,3} = k_3^c[ADA]^2$
$LL \xrightarrow{HAC} B-ADA$	$R_{7,3} = k_3^c[ADA][HAC]$
$LL \xrightarrow{T-COOH} B-ADA$	$R_{7,3} = k_3^c[ADA][T-COOH]$

Na Tabela 27 estão apresentadas todas as reações e suas taxas que foram inseridas manualmente no simulador no caminho *Reactions>Nylon>UserReactions*. Para inserir as reações com sua estequiometria e a taxa é preciso ao criar uma nova reação primeiramente, incluir os componentes e os coeficientes que correspondem a estequiometria da reação. Para a taxa da reação, inserir os componentes caso já não tenham sido incluídos na estequiometria e preencher o campo “exponente” com o exponencial do componente da reação. Caso o expoente não seja preenchido, é considerado zero e não participante da taxa de reação. Na Tabela 27 são mostradas as reações que são inseridas no simulador e na Tabela 28 os parâmetros cinéticos a serem inseridos no simulador. Estes parâmetros cinéticos são obtidos

do trabalho de Arai et.al (1981) e modificados por Seavey e Liu (2009) e Funai (2011), porém são parâmetros cinéticos das reações do nylon 6. As reações do nylon 6 são muito semelhantes ao nylon 12, e não foram encontrados na literatura os parâmetros cinéticos para o nylon 12, portanto é apropriado a utilização dos parâmetros cinéticos do nylon 6 para a simulação do nylon 12.

Tabela 27 – Reações do usuário e constantes da taxa

	Reação	Estequiometria	Constantes da taxa*
1	Abertura de anel	$LL + H_2O \longrightarrow ADA$	1, 2, 3, 4
2	Abertura de anel	$ADA \longrightarrow LL + H_2O$	5, 6, 7, 8
3	Poliadição	$ADA + LL \longrightarrow T-NH_2 + T-COOH$	9, 10, 11, 12
4	Poliadição	$T-NH_2 + T-COOH \longrightarrow ADA + LL$	13, 14, 15, 16
5	Poliadição	$LL \longrightarrow B-ADA$	17, 18, 19, 20
6	Poliadição	$B-ADA \longrightarrow LL$	21, 22, 23, 24
7	Poliadição	$LL \longrightarrow B-ADA$	25, 26, 27, 28
8	Abertura de anel do dímero	$CD + W \longrightarrow T-NH_2 + T-COOH$	29, 30, 31, 32
9	Abertura de anel do dímero	$T-NH_2 + T-COOH \longrightarrow CD + W$	33, 34, 35, 36
10	Poliadição do dímero	$CD \longrightarrow 2 B-ADA$	37, 38, 39, 40
11	Poliadição do dímero	$2 B-ADA \longrightarrow CD$	41, 42, 43, 44
12	Poliadição do dímero	$CD + ADA \longrightarrow T-NH_2 + B-ADA + T-COOH$	45, 46, 47, 48
13	Poliadição do dímero	$T-NH_2 + B-ADA + T-COOH \longrightarrow CD + ADA$	49, 50, 51, 52
14	Poliadição do dímero	$CD \longrightarrow 2 B-ADA$	53, 54, 55, 56
15	Adição com amina	$CHA + LL \longrightarrow T-NH_2 + T-CHA$	57, 58, 59, 60
16	Adição com amina	$T-NH_2 + T-CHA \longrightarrow CHA + LL$	61, 62, 63, 64

Fonte: Funai (2011). Alterado pelo autor

Tabela 28 – Parâmetros das taxas das reações do usuário

Nº	Espécie catalisadora	Expressão da taxa	Fator pré-exponencial (kg/mol.h)	Energia de ativação (cal/mol)
1	-	$k_1^0[LL][H_2O]$	598740	19880
2	ADA	$k_1^c[LL][H_2O][ADA]$	$4,3080 \times 10^7$	17956
3	T-COOH	$k_1^c[LL][H_2O][T-COOH]$	$4,3080 \times 10^7$	17956
4	HAC	$k_1^c[LL][H_2O][HAC]$	$4,3080 \times 10^7$	17956
5	-	$k_1^0[ADA]$	$3,1660 \times 10^7$	17962
6	ADA	$k_1^c[ADA]^2$	$2,2780 \times 10^9$	16038,7
7	T-COOH	$k_1^c[ADA][T-COOH]$	$2,2780 \times 10^9$	16038,7
8	HAC	$k_1^c[ADA][HAC]$	$2,2780 \times 10^9$	16038,7
9	-	$k_3^0[ADA][LL]$	$2,8560 \times 10^9$	22777
10	ADA	$k_3^c[ADA]^2[LL]$	$1,6380 \times 10^{10}$	18199,2
11	T-COOH	$k_3^c[ADA][LL][T-COOH]$	$1,6380 \times 10^{10}$	18199,2
12	HAC	$k_3^c[ADA][LL][HAC]$	$1,6380 \times 10^{10}$	18199,2
13	-	$k_3^0[ADA]$	$9,4150 \times 10^{10}$	26820
14	ADA	$k_3^c[ADA]^2$	$5,3990 \times 10^{11}$	22242,2
15	T-COOH	$k_3^c[ADA][T-COOH]$	$5,3990 \times 10^{11}$	22242,2
16	HAC	$k_3^c[ADA][HAC]$	$5,3990 \times 10^{11}$	22242,2
17	-	$k_3^0[LL][T-NH_2]$	$2,8560 \times 10^9$	22777
18	ADA	$k_3^c[LL][T-NH_2][ADA]$	$1,6380 \times 10^{10}$	18199,2
19	T-COOH	$k_3^c[LL][T-NH_2][T-COOH]$	$1,6380 \times 10^{10}$	18199,2
20	HAC	$k_3^c[LL][T-NH_2][HAC]$	$1,6380 \times 10^{10}$	18199,2
21	-	$k_3^0[T-NH_2]$	$9,4150 \times 10^{10}$	26820
22	ADA	$k_3^c[T-NH_2][ADA]$	$5,3990 \times 10^{11}$	22242,2
23	T-COOH	$k_3^c[T-NH_2][T-COOH]$	$5,3990 \times 10^{11}$	22242,2
24	HAC	$k_3^c[T-NH_2][HAC]$	$5,3990 \times 10^{11}$	22242,2
25	-	$k_3^0[ADA]$	$9,4150 \times 10^{10}$	26820
26	ADA	$k_3^c[ADA]^2$	$5,3990 \times 10^{11}$	22242,2
27	T-COOH	$k_3^c[ADA][T-COOH]$	$5,3990 \times 10^{11}$	22242,2
28	HAC	$k_3^c[ADA][HAC]$	$5,3990 \times 10^{11}$	22242,2
29	-	$k_4[CD][W]$	$8,5778 \times 10^{11}$	42000
30	ADA	$k_4[CD][W][ADA]$	$2,3307 \times 10^{12}$	37400
31	T-COOH	$k_4[CD][W][T-COOH]$	$2,3307 \times 10^{12}$	37400
32	HAC	$k_4[CD][W][HAC]$	$2,3307 \times 10^{12}$	37400
33	-	$k_4'[ADA]$	$1,2793 \times 10^{15}$	51600
34	ADA	$k_4'[ADA]^2$	$3,4761 \times 10^{15}$	47000
35	T-COOH	$k_4'[ADA][T-COOH]$	$3,4761 \times 10^{15}$	47000
36	HAC	$k_4'[ADA][HAC]$	$3,4761 \times 10^{15}$	47000
37	-	$k_5[CD][T-NH_2]$	$2,5701 \times 10^8$	21300
38	ADA	$k_5[CD][T-NH_2][ADA]$	$3,0110 \times 10^9$	20400
39	T-COOH	$k_5[CD][T-NH_2][T-COOH]$	$3,0110 \times 10^9$	20400
40	HAC	$k_5[CD][T-NH_2][HAC]$	$3,0110 \times 10^9$	20400

41	-	$k_5'[T-NH2]$	$1,9169 \times 10^8$	24469
42	ADA	$k_5'[T-NH2][ADA]$	$2,2458 \times 10^9$	23569
43	T-COOH	$k_5'[T-NH2][T-COOH]$	$2,2458 \times 10^9$	23569
44	HAC	$k_5'[T-NH2][HAC]$	$2,2458 \times 10^9$	23569
45	-	$k_5[CD][ADA]$	$2,5701 \times 10^8$	21300
46	ADA	$k_5[CD][ADA]^2$	$3,0110 \times 10^9$	20400
47	T-COOH	$k_5[CD][ADA][T-COOH]$	$3,0110 \times 10^9$	20400
48	HAC	$k_5[CD][ADA][HAC]$	$3,0110 \times 10^9$	20400
49	-	$k_5'[ADA]$	$1,9169 \times 10^8$	24469
50	ADA	$k_5'[ADA]^2$	$2,2458 \times 10^9$	23569
51	T-COOH	$k_5'[ADA][T-COOH]$	$2,2458 \times 10^9$	23569
52	HAC	$k_5'[ADA][HAC]$	$2,2458 \times 10^9$	23569
53	-	$k_5'[ADA]$	$3,8338 \times 10^8$	24469
54	ADA	$k_5'[ADA]^2$	$4,4916 \times 10^9$	23569
55	T-COOH	$k_5'[ADA][T-COOH]$	$4,4916 \times 10^9$	23569
56	HAC	$k_5'[ADA][HAC]$	$4,4916 \times 10^9$	23569
57	-	$k_3^0[CHA][LL]$	$2,8560 \times 10^9$	22845
58	ADA	$k_3^0[CHA][LL][ADA]$	$1,6380 \times 10^{10}$	20107
59	T-COOH	$k_3^c[CHA][LL][T-COOH]$	$1,6380 \times 10^{10}$	20107
60	HAC	$k_3^c[CHA][LL][HAC]$	$1,6380 \times 10^{10}$	20107
61	-	$k_3^0[T-CHA]$	$9,4150 \times 10^{10}$	26888
62	ADA	$k_3^0[T-CHA][ADA]$	$5,3990 \times 10^{11}$	24151
63	T-COOH	$k_3^c[T-CHA][T-COOH]$	$5,3990 \times 10^{11}$	24151
64	HAC	$k_3^c[T-CHA][HAC]$	$5,3990 \times 10^{11}$	24151

Fonte: Funai (2011). Alterado pelo autor

7.3 Análise de sensibilidade paramétrica

A simulação possui como principal propósito auxiliar o engenheiro, proporcionando um entendimento completo do processo desde uma escala molecular à macroscópica, que é vital para o processo de produção de polímeros. Com isso, acarretando melhorias de vários aspectos do processo relacionados à segurança, produtividade e qualidade do produto.

Uma ferramenta disponível no *Aspen Polymers Plus®* para configuração de modelos e realização de análises e estudos do processo é a análise de sensibilidade paramétrica. Esta ferramenta analisa os efeitos de variáveis operacionais no processo, sendo necessária a especificação das variáveis manipuladas, das variáveis objetivos e como devem ser nomeadas. Ou seja, a análise de sensibilidade determina como o processo reage com a variação de uma variável operacional chave do processo.

Para a simulação do processo de polimerização do nylon 12 serão realizadas três análises de sensibilidade separadas cada um para cada unidade de operação. A ferramenta está localizada em *ModelAnalysisTools>Sensitivity*.

Para a coluna de polimerização foi criada a análise e nomeada como MASSF-1. O primeiro passo é definir as variáveis objetivo. As variáveis foram criadas conforme Tabela 29.

Tabela 29 – Definição das variáveis objetivo de MASSF-1

Variável	Tipo	Corrente	Componente	Propriedade	Unidade
R1LL	Vazão mássica	R1OLIGO	LL	-	kg/h
R1NYL	Vazão mássica	R1OLIGO	NYLON12	-	kg/h
R2LL	Vazão mássica	R2OLIGO	LL	-	kg/h
R2NYL	Vazão mássica	R2OLIGO	NYLON12	-	kg/h
R3LL	Vazão mássica	POLY1	LL	-	kg/h
R3NYL	Vazão mássica	POLY1	NYLON12	-	kg/h
R3ADA	Vazão mássica	POLY1	ADA	-	kg/h
R3H2O	Vazão mássica	POLY1	W	-	kg/h
R3F	Variação da corrente	FEED	-	Vazão mássica	kg/h
R2FW	Fração mássica	R1OLIGO	W	-	-
R3FW	Fração mássica	R2OLIGO	W	-	-
R4LL	Vazão mássica	POLY2	LL	-	kg/h
R4NYL	Vazão mássica	POLY2	NYLON12	-	kg/h
R4ADA	Vazão mássica	POLY2	ADA	-	kg/h
R4H2O	Vazão mássica	POLY2	W	-	kg/h
R4F	Variação da corrente	POLY1	-	Vazão mássica	kg/h
R5LL	Vazão mássica	POLYFIN	LL	-	kg/h
R5NYL	Vazão mássica	POLYFIN	NYLON12	-	kg/h
R5ADA	Vazão mássica	POLYFIN	ADA	-	kg/h
R5H2O	Vazão mássica	POLYFIN	W	-	kg/h
R5F	Variação da corrente	POLYFIN	-	Vazão mássica	kg/h
R1DP	Variação de atributo	R1OLIGO	NYLON12	DP	-
R2DP	Variação de atributo	R2OLIGO	NYLON12	DP	-
R3DP	Variação de atributo	POLY1	NYLON12	DP	-
R4DP	Variação de atributo	POLY2	NYLON12	DP	-
R5DP	Variação de atributo	POLYFIN	NYLON12	DP	-

R1MWN	Variação de atributo	R1OLIGO	NYLON12	MWN	-
R2MWN	Variação de atributo	R2OLIGO	NYLON12	MWN	-
R3MWN	Variação de atributo	POLY1	NYLON12	MWN	-
R4MWN	Variação de atributo	POLY2	NYLON12	MWN	-
R5MWN	Variação de atributo	POLYFIN	NYLON12	MWN	-

Em seguida, são preenchidas as variáveis tabuladas e as expressões matemáticas conforme Tabela 30.

Tabela 30 – Definição das variáveis tabuladas e expressões de MASSF-1

Nº	Variável tabulada ou expressão	Nomenclatura das colunas
1	$R1NYL/(R1LL+R1NYL)$	R1-CONV
2	$R2NYL/(R2NYL+R2LL)$	R2-CONV
3	$R3NYL/(R3NYL+R3LL)$	R3-CONV
4	$R4NYL/(R4NYL+R4LL)$	R4-CONV
5	$R5NYL/(R5NYL+R5LL)$	R5-CONV
6	R1DP	R1-DP
7	R2DP	R2-DP
8	R3DP	R3-DP
9	R4DP	R4-DP
10	R5DP	R5-DP
11	EV1	EXTRACT
12	$R2FW*100$	R2 OUT
13	$R3FW*100$	R3 WF
14	R1MWN	R1-MWN
15	R2MWN	R2-MWN
16	R3MWN	R3-MWN
17	R4MWN	R4-MWN
18	R5MWN	R5-MWN
19	EV2	EXTRACT2
20	EV3	EXTRACT3

Em “FORTRAN” é inserida a equação de extratáveis do processo de todas as três etapas com a soma dos componentes dividido pela vazão mássica da corrente de entrada

disponível no Apêndice I. Por fim, é definida a variável manipulada como a vazão mássica e variando-o de 5 kg/h a 100 kg/h.

7.4 Conclusão

Neste capítulo, foi demonstrada a implementação do modelo no simulador Aspen Polymer Plus®. O Apêndice III indica os dados inseridos no *Aspen Plus*® para a simulação do processo. Demonstrou-se desde a construção do fluxograma com todas as unidades operacionais, os componentes do processo de polimerização e as estimativas de suas propriedades, as especificações das condições operacionais dos blocos e correntes, o mecanismo de reação e a cinética e, por fim, a análise de sensibilidade de parâmetros.

8 SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO

8.1 Introdução

Nos capítulos anteriores foram apresentadas todas as variáveis necessárias para a simulação do processo de polimerização hidrolítica do nylon 12, descritos o projeto conceitual e suas condições operacionais, a modelagem matemática que é realizada por meio do simulador e, por fim, a implementação do processo no simulador *Aspen Plus®*.

Este capítulo apresenta os resultados da simulação do processo de polimerização hidrolítica do nylon 12 realizado no simulador *Aspen Plus®*. Identificando as relações das propriedades do polímero com certas condições operacionais, visando obter um produto final com as características desejadas. Por fim, será apresentada uma análise detalhada dos perfis de variação de diversas variáveis.

No Apêndice I encontram-se as propriedades estimadas dos componentes do processo. O simulador *Aspen Polymer Plus®* não possui em seu banco de dados e nem são encontrados na literatura os valores dos parâmetros dos componentes poliméricos e segmentos. Portanto, os valores dos parâmetros foram obtidos através de métodos estimativos do simulador *Aspen Polymer Plus®*.

8.2 Simulação do processo

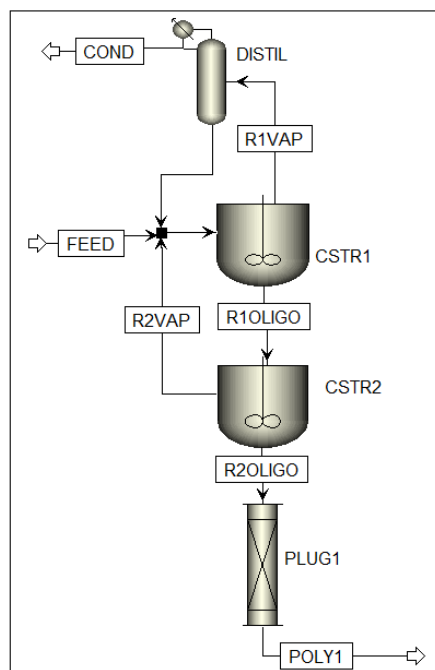
Posteriormente às propriedades dos componentes terem sido estimadas, ocorreu a simulação do processo de polimerização. As condições operacionais da corrente de alimentação e dos blocos estão apresentadas no Capítulo 7.2.5.

São apresentados os resultados da simulação do processo da coluna de polimerização, vaso intermediário e coluna de pós polimerização nas condições operacionais pré-estabelecidas e as análises de sensibilidade paramétrica que possibilitam a visualização do perfil de variação dos parâmetros, sendo possível uma análise mais completa do processo.

8.2.1 Coluna de polimerização

O fluxograma da coluna de polimerização é ilustrado conforme Figura 19. Para mais detalhes do processo completo, eles são encontrados no Capítulo 7.2.2.

Figura 19 – Fluxograma da coluna de polimerização



Seção superior

Na Tabela 31 estão apresentados os resultados obtidos da polimerização na seção superior nas condições pré-estabelecidas do processo e na Tabela 32 as propriedades das principais correntes da seção superior da coluna de polimerização.

Tabela 31 – Resultado da polimerização da seção superior

Conversão de Laurolactama	88,23 %
Massa molar média numérica (MWN)	15.057 g/mol
Grau de polimerização médio numérico (DPN)	78,98
Vazão mássica de Nylon 12 formado	6,38 kg/hr

Tabela 32 – Propriedades das correntes da seção superior da coluna de polimerização

Propriedades	FEED	R1OLIGO	R1VAP
Temperatura [K]	523,00	573,15	573,15
Pressão [atm]	1	5	5
LL [kg/h]	7,2692	0,8510	0,0284
W [kg/h]	0,0735	0,0217	0,1934
ADA [kg/h]	-	0,0008	-
NYLON12 [kg/h]	-	6,3813	-
HAC [kg/h]	0,0074	0,0003	0,0011
CHA [kg/h]	-	-	-
DIMER [kg/h]	-	0,0502	-
MWN	179,09	193,94	20,46

A conversão de lauro lactama na seção superior foi 88,23% em nylon 12. Esta conversão ocorre principalmente pela seção superior possuir em sua grande parte reações de abertura de anel hidrolítica e, paralelamente, reações de policondensação e poliadição. Na Tabela 32, as correntes R1VAP e R1OLIGO estão a 573,15 K indicando que passaram pelo reator CSTR1 a altas temperaturas para que ocorressem as reações de abertura de anel hidrolítico. As reações de policondensação causam grande parte do crescimento da cadeia polimérica o que pode ser observado pela massa molar média numérica. Na Tabela 31 nota-se uma alta massa molar média numérica de 15.057 g/mol, indicando que houve reações de policondensação paralelamente às reações de abertura de anel hidrolítico na seção superior da coluna de polimerização.

Na Tabela 32, observando as correntes de saída do reator CSTR1 (R1VAP e R1OLIGO) nota-se que, na corrente de vapor, a maior parte de sua composição é composta por água e lauro lactama. Essa separação das correntes vapor e líquido é muito importante que seja feita principalmente para separar a água do processo, eliminar o excesso e reciclá-la para a corrente de alimentação, pois assim a água não reage no processo de policondensação diminuindo a conversão em nylon 12 e é reutilizada na alimentação como iniciador da reação de abertura de anel hidrolítico.

Seção intermediária

A Tabela 33 mostra os resultados da polimerização e Tabela 34 são apresentadas as propriedades das correntes da seção intermediária.

Tabela 33 – Resultado da polimerização na seção intermediária

Conversão de Lauro lactama	92,18%
Massa molar média numérica (MWN)	21.880 g/mol
Grau de polimerização médio numérico (DPN)	111,11
Vazão mássica de Nylon 12 formado	6,66 kg/hr

Tabela 34 – Propriedades das correntes da seção intermediária da coluna de polimerização

Propriedades	R1OLIGO	R2OLIGO	R2VAP
Temperatura [K]	573,15	548,15	548,15
Pressão [atm]	5	2	2
LL [kg/h]	0,8510	0,5652	0,0017
W [kg/h]	0,0217	0,0111	0,0126
ADA [kg/h]	0,0008	0,0003	-
NYLON12 [kg/h]	6,3813	6,6596	-
HAC [kg/h]	0,0003	0,0001	-
CHA [kg/h]	-	-	-
DIMER [kg/h]	0,0502	0,0546	-
MWN	193,94	196,89	20,24

Na Tabela 33, nota-se maior conversão de lauro lactama, obtendo-se um polímero com maior massa molar média numérica e maior grau de polimerização médio numérico. Esse aumento da conversão na seção intermediária para 92,18% indica que estão finalizando as reações de abertura de anel hidrolítico e a maior ocorrência das reações de policondensação e poliadição no processo que formam o nylon 12. Observam-se essas reações, principalmente de policondensação, pelo grande aumento da massa molar média numérica para 21.880 g/mol e o grau de polimerização médio numérico para 111,11. Esta maior conversão e massa molar média numérica também ocorre devido à corrente R2VAP de reciclo no processo que possui como finalidade a separação e reciclo dos componentes W e LL para a alimentação do processo. Como nesta seção ocorrem principalmente reações de policondensação, é necessário ser feito a separação da água para posteriormente utilizá-la na alimentação do processo.

Seção inferior

Observam-se nas Tabelas 35 e 36 os resultados da polimerização e as propriedades das correntes obtidas da seção inferior, ou seja, o produto da coluna de polimerização.

Tabela 35 – Resultado da polimerização na seção inferior

Conversão de Laurolactama	94,41%
Massa molar média numérica (MWN)	22.866 g/mol
Grau de polimerização médio numérico (DPN)	116,11
Vazão mássica de Nylon 12 formado	6,81 kg/hr
Porcentagem de extratáveis	6,51%

Tabela 36 – Propriedades das correntes da seção inferior da coluna de polimerização

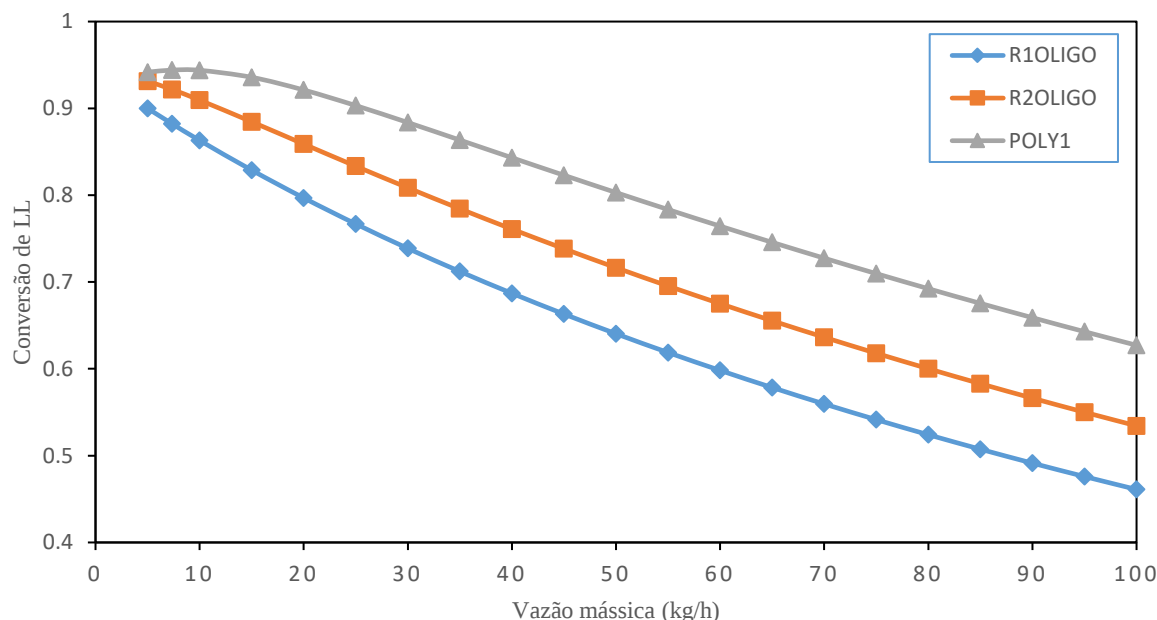
Propriedades	R2OLIGO	R2VAP	POLY1
Temperatura [K]	548,15	548,15	547,24
Pressão [atm]	2	2	2
LL [kg/h]	0,5652	0,0017	0,4033
W [kg/h]	0,0111	0,0126	0,0112
ADA [kg/h]	0,0003	-	0,0003
NYLON12 [kg/h]	6,6596	-	6,8127
HAC [kg/h]	0,0001	-	0,0001
CHA [kg/h]	-	-	-
DIMER [kg/h]	0,0546	-	0,0634
MWN	196,89	20,24	197,01

A seção inferior foi simulada por um reator de fluxo pistonado a menores temperaturas que as outras seções. A conversão de laurolactama em nylon 12 foi de 94,41% na simulação. Segundo o trabalho experimental de Kawakami (1994), ao final da coluna de polimerização a conversão em nylon 12 é de 99,5%. Essa discrepância entre as conversões pode ocorrer devido a alguns fatores como parâmetros cinéticos utilizados na simulação, limitações da unidade de operação no simulador. Entretanto, a conversão da simulação foi satisfatória apesar da conversão da coluna de polimerização ter sido menor do que o reportado por Kawakami. O polímero possui baixa porcentagem de extratáveis de 6,51%, que representa uma baixa quantidade de componentes que não reagiram, e alta massa molar média numérica de 22.866 g/mol, maior que valores reportados na literatura de 5.000 g/mol a 9.500 g/mol. Esta maior massa molar média numérica indica a formação de um polímero com alta massa molar influenciando as propriedades qualitativamente do polímero. O termo polímero com alta massa molar refere-se à mínima massa molar de uma cadeia polimérica que tem as propriedades físicas de um polímero, ao contrário do monômero ou oligômero.

Utilizando-se a ferramenta de análise de sensibilidade de parâmetros foram analisadas diversas variáveis do processo variando a vazão mássica da corrente de

alimentação de 0 a 100 kg/h para determinar sua influência nos parâmetros do processo. Na Figura 20 observam-se os efeitos da variação da vazão mássica da corrente de alimentação na conversão da laurólactama.

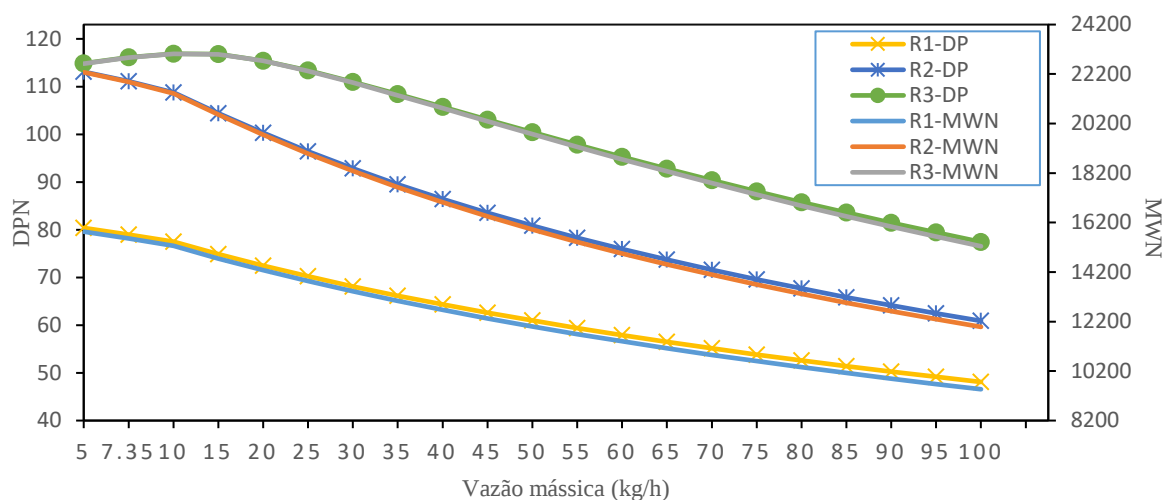
Figura 20 – Efeito da variação da vazão mássica da corrente de alimentação na conversão de laurólactama na coluna de polimerização



Na Figura 20 pode-se observar três curvas (R1OLIGO, R2OLIGO e POLY1) que correspondem às correntes de saída líquidas do reator CSTR1, CSTR2 e PFR1, respectivamente. Observa-se que a conversão da laurólactama em todos os reatores diminui com o aumento da vazão mássica, isto ocorre devido ao aumento da vazão mássica diminuir o tempo de residência da matéria prima nos reatores. Na Figura 21 observam-se os efeitos da variação da vazão mássica da corrente de alimentação no grau de polimerização médio numérico e na massa molar média numérica.

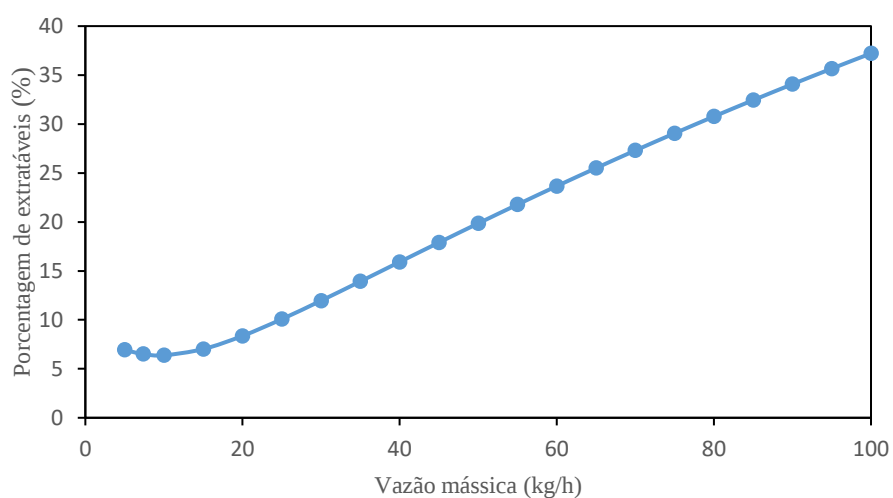
Na Figura 21, R1-MWN e R1-DP correspondem à massa molar média numérica e grau de polimerização médio numérico da corrente R1OLIGO. Similarmente, R2-MWN e R2-DP são da corrente R2OLIGO e R3-MWN e R3-DP são da corrente POLY1. As correntes R1OLIGO, R2OLIGO e POLY1 são as correntes líquidas dos reatores CSTR1, CSTR2 e PFR1, respectivamente. Nota-se que o perfil das linhas do DPN e MWN são sobrepostas devido à massa molar média numérica ser dependente do grau de polimerização, o que ocasiona em um comportamento semelhante.

Figura 21 – Efeito da variação da vazão mássica na corrente de alimentação no grau de polimerização médio numérico e na massa molar média numérica na coluna de polimerização



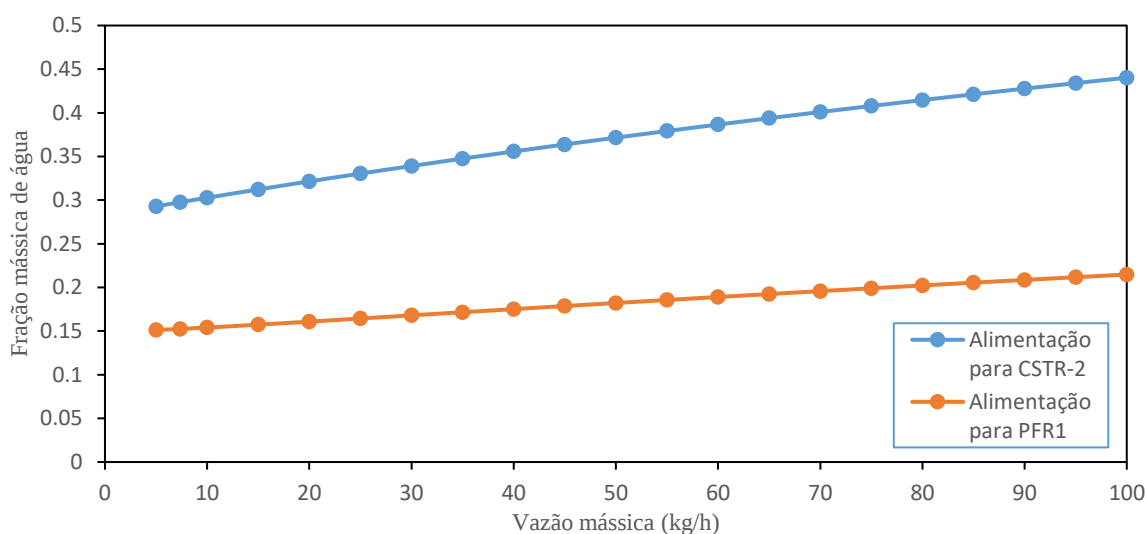
Observa-se que a massa molar média numérica e o grau de polimerização médio numérico diminuem com o aumento da vazão mássica similarmente à conversão. Isto ocorre, pois, o grau de polimerização médio numérico e a massa molar média numérica estão relacionados à conversão de nylon 12. Conforme a conversão diminui com o aumento da vazão mássica, o grau de polimerização médio numérico e a massa molar média numérica dos polímeros produzidos nos reatores também diminuem. Os efeitos da variação da vazão mássica na porcentagem de extratáveis estão apresentados na Figura 22.

Figura 22 – Efeito da variação da vazão mássica da corrente de alimentação na porcentagem de extratáveis



A Figura 22 mostra a variação da porcentagem de extratáveis com a vazão mássica. A porcentagem de extratáveis do polímero corresponde aos componentes que não reagiram de lauro lactama, ácido 12-aminododecanóico e água. Observa-se o aumento da porcentagem de extratáveis com o aumento da vazão devido à diminuição da conversão com o aumento da vazão. Este parâmetro é um indicador importante do custo para o reciclo de componentes não reagidos. Na Figura 23 é mostrado o efeito da variação da vazão mássica da corrente de alimentação na porcentagem de água nas correntes de entrada dos reatores.

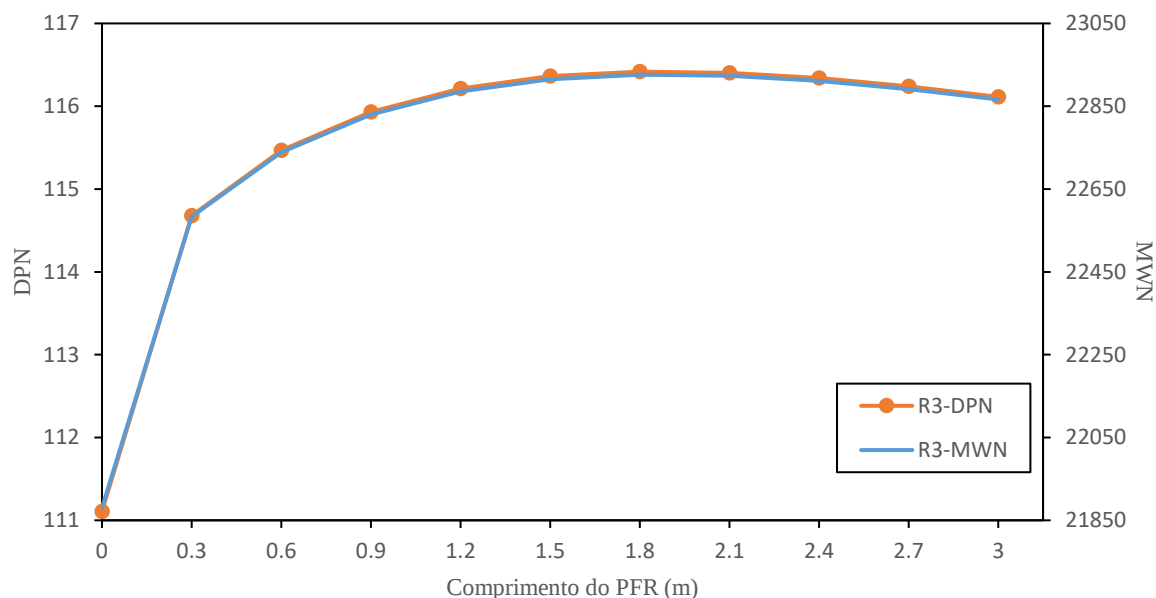
Figura 23 – Efeito da variação da vazão mássica da corrente de alimentação na porcentagem de água nas correntes de alimentação dos reatores na coluna de polimerização



Com o aumento da vazão mássica há um aumento na fração mássica de água nas correntes de alimentação no reator CSTR-2 e no PLUG conforme Figura 23. A variação da fração de água na alimentação dos reatores das seções intermediária e inferior possui relação com a conversão de lauro lactama, sendo menor a conversão de lauro lactama, consequentemente, mais quantidade de água terá no processo. Isto ocorre, pois, a água age como iniciador da polimerização do nylon 12 nas reações de abertura de anel hidrolítico, entretanto, nas reações de policondensação ela atua no sentido reverso das reações diminuindo a conversão de lauro lactama. As principais reações de abertura de anel hidrolítico ocorrem na seção superior (reator CSTR1) sendo a água não convertida reciclada para a corrente de alimentação. Nas seções intermediária e inferior ocorrem poucas reações de abertura de anel hidrolítico e iniciam-se as reações de policondensação e poliadição, portanto, sendo indesejável a presença de água para aumentar a conversão. Na seção intermediária, a água não convertida é reciclada para a corrente de alimentação, por isso pode-se observar uma maior variação da curva de alimentação do CSTR2.

Uma análise de sensibilidade foi realizada na seção inferior para avaliar o perfil do grau de polimerização médio e a massa molar média numérica conforme o fluxo passa pelo reator de fluxo pistonado, ou seja, a variação do comprimento do reator conforme Figura 24.

Figura 24 – Perfil do grau de polimerização médio numérico (DPN) e massa molar média numérica (MWN) no reator pistonado da coluna de polimerização

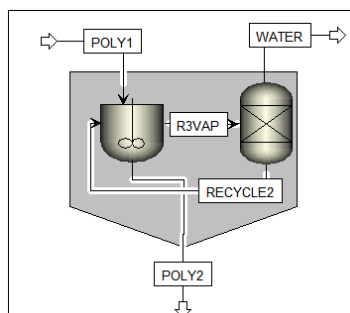


Observa-se no gráfico que ambas as curvas R3-DPN e R3-MWN se sobrepõem, pois, a massa molar média numérica é dependente do grau de polimerização e aumentam conforme aumenta o comprimento do reator pistonado alcançando um valor de equilíbrio no final do reator. As curvas de R3-DPN e R3-MWN possuem um perfil ascendente no reator de 0 a 1,8 metros, indicando que estão ocorrendo as reações e a conversão em nylon 12. Entretanto, observa-se que ao final do reator de 1,8 a 3 metros há uma diminuição de DPN e MWN, devido à presença de água na reação deslocando o sentido da reação para o sentido reverso.

8.2.2 Vaso intermediário

Após a coluna de polimerização onde ocorrem as principais reações, há o vaso intermediário que foi simulado por meio de um reator CSTR e um separador. A Figura 25 mostra o fluxograma do vaso intermediário.

Figura 25 – Fluxograma do vaso intermediário



O resultado da polimerização do vaso intermediário está apresentado conforme Tabela 37 e a Tabela 38 são apresentadas as propriedades e as vazões das principais correntes.

Tabela 37 – Resultado da polimerização no vaso intermediário

Conversão de Lauro lactama	94,87 %
Massa molar média numérica (MWN)	27.780 g/mol
Grau de polimerização médio numérico (DPN)	141,08
Vazão mássica de Nylon 12 formado	6,84 kg/hr
Porcentagem de extratáveis	6,07 %

Tabela 38 – Propriedades das correntes do vaso intermediário

Propriedades	POLY1	POLY2	R3VAP	RECLYCLE2	WATER
Temperatura [K]	547,24	523,15	523,15	523,15	523,15
Pressão [atm]	2	1	1	1	1
LL [kg/h]	0,4033	0,3699	0,0004	0,0004	-
W [kg/h]	0,0112	0,0077	0,0045	-	0,0045
ADA [kg/h]	0,0003	0,0001	-	-	-
NYLON12 [kg/h]	6,8127	6,8433	-	-	-
HAC [kg/h]	0,0001	0,0001	-	-	-
CHA [kg/h]	-	-	-	-	-
DIMER [kg/h]	0,0634	0,0649	-	-	-
MWN	197,01	198,01	19,55	98,17	18,02

É importante uma análise mais detalhada do perfil de água no vaso intermediário, uma vez que este possui como função a eliminação da água do processo. No início do processo a presença de água é necessária e desejável, pois ela age como iniciador da reação de abertura de anel hidrolítico. Entretanto, quando a maior parte da lauro lactama reagiu, nas

reações de policondensação a presença de água no processo é indesejável, pois desloca o equilíbrio da reação para o sentido reverso.

No vaso intermediário foi feita a separação das correntes líquida e vapor (POLY2 e R3VAP) para que seja feita a separação da água. Ao final do processo foi obtido um aumento da conversão de 94,87% em nylon 12 com crescimento da massa molar média numérica para 27.780 g/mol.

Em seguida, foi utilizada novamente a ferramenta de análise de sensibilidade de parâmetros para análise do perfil das propriedades no vaso intermediário similar às feitas na coluna de polimerização. Nas Figuras 26, 27 e 28 são apresentados os gráficos com os perfis de conversão de laurólactama, massa molar média numérica, grau de polimerização médio numérico e porcentagem de extratáveis variando a vazão mássica da corrente de alimentação de 0 a 100 kg/h para determinar sua influência nos parâmetros do processo.

Figura 26 – Efeito da variação da vazão mássica da corrente de alimentação na conversão de laurólactama no vaso intermediário

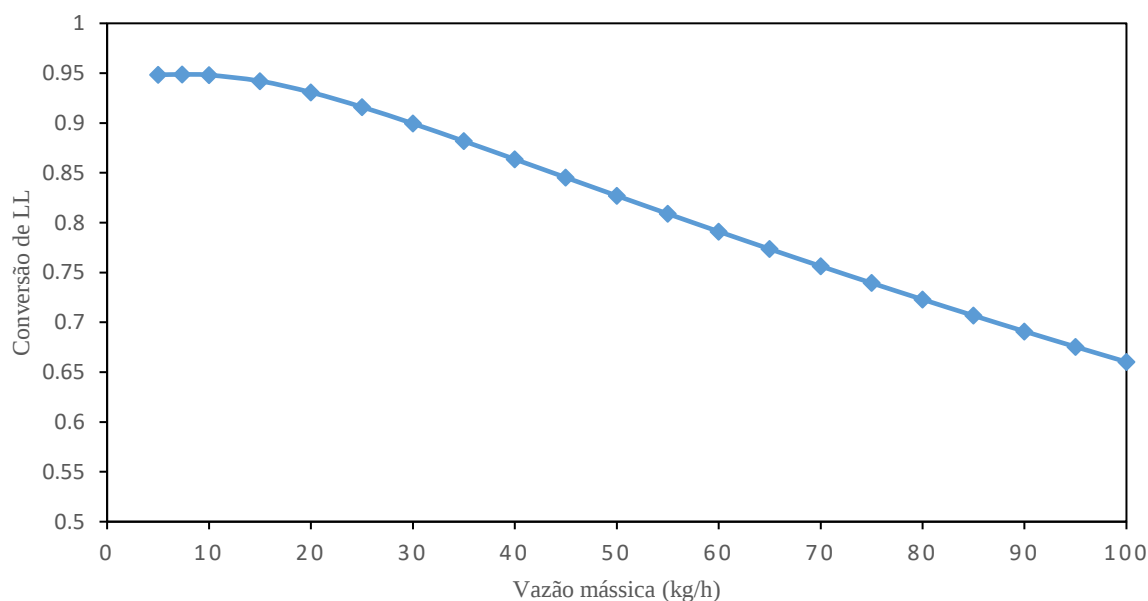


Figura 27 – Efeito da variação da vazão mássica da corrente de alimentação no grau de polimerização médio numérico e na massa molar média numérica no vaso intermediário

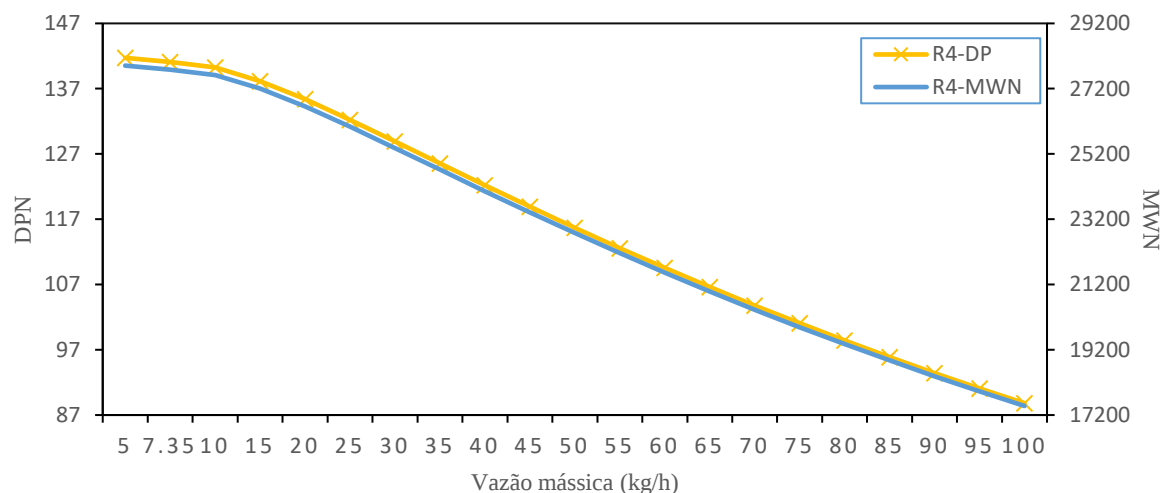
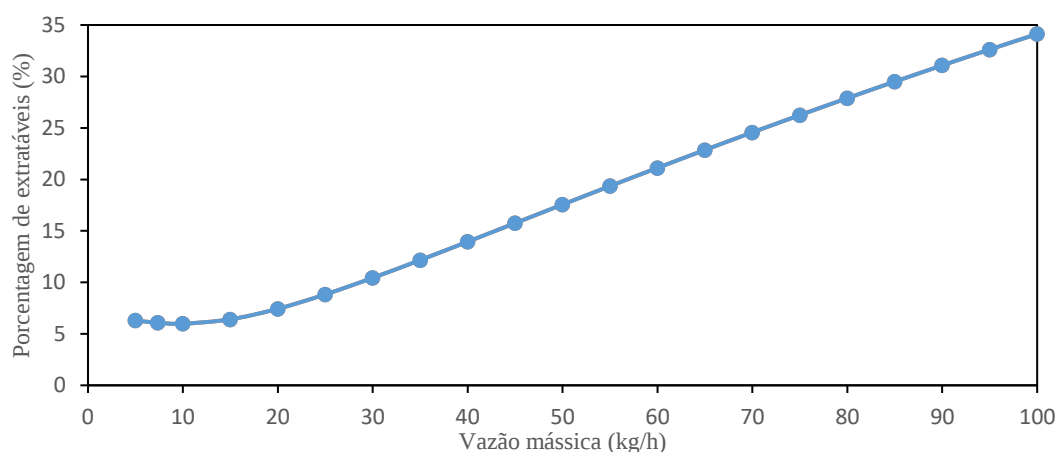


Figura 28 – Efeito da variação da vazão mássica da corrente de alimentação na porcentagem de extratáveis no vaso intermediário

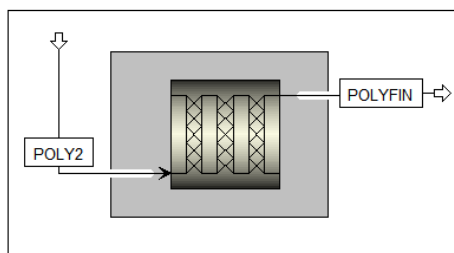


Os gráficos com os perfis de variação das propriedades dos polímeros referem-se à corrente de saída do vaso intermediário POLY2. Na Figura 27, há duas curvas R4-MWN e R4-DP que são referentes à massa molar média numérica e o grau de polimerização média numérica da corrente POLY2. Nota-se que o efeito da variação do perfil das propriedades no vaso intermediário é similar ao da coluna de polimerização. Ao aumentar a vazão mássica da corrente de alimentação, conforme Figura 26, há a diminuição da conversão de lauro lactama devido ao menor tempo de residência na coluna. Consequentemente, ao diminuir a conversão ocorre a diminuição da massa molar média numérica e o grau de polimerização do polímero conforme observado na Figura 27. Com isso, causando o aumento da porcentagem de extratáveis no processo conforme Figura 28.

8.2.3 Coluna de pós polimerização

Em seguida ao vaso intermediário, encontra-se a coluna de pós polimerização finalizando-se o processo. A Figura 29 nos mostra o fluxograma da coluna de pós polimerização.

Figura 29 – Fluxograma da coluna de pós polimerização



Na Tabela 39, são apresentados os resultados da polimerização da coluna de pós polimerização e na Tabela 40 são apresentadas as propriedades e as vazões das principais correntes da coluna de pós polimerização.

Tabela 39 – Resultado da polimerização na coluna de pós de polimerização

Conversão de Lauro lactama	95,11 %
Massa molar média numérica (MWN)	28.385 g/mol
Grau de polimerização médio numérico (DPN)	144,16
Vazão mássica de Nylon 12 formado	6,86 kg/hr
Porcentagem de extratáveis	5,86 %

Tabela 40 – Propriedades das correntes da coluna de pós polimerização

Propriedades	POLY2	POLYFIN
Temperatura [K]	523,15	523,15
Pressão [atm]	1	1
LL [kg/h]	0,3699	0,3527
W [kg/h]	0,0077	0,0078
ADA [kg/h]	0,0001	0,0001
NYLON12 [kg/h]	6,8433	6,8590
HAC [kg/h]	0,0001	0,0001
CHA [kg/h]	-	-
DIMER [kg/h]	0,0649	0,0664
MWN	198,01	198,01

O resultado da coluna de pós polimerização foi uma conversão de 95,11% e massa molar média numérica de 28.385 g/mol. De acordo com Kawakami et al. (1994), ao final do processo é obtido o polímero nylon 12 com conversão de 99,7% e alta massa molar média numérica entre 15.000 e 40.000 g/mol. A conversão da laurolactama em nylon 12 obtida da simulação do processo foi satisfatória com uma diferença de 4,59%, sendo essa discrepância causada devido aos parâmetros cinéticos e a limitações da unidade de operação no simulador. A massa molar média numérica obtida da simulação foi conforme a literatura.

Por fim, nas Figuras 30, 31 e 32 são apresentados o perfil de conversão, massa molar média numérica, grau de polimerização médio numérico e porcentagem de extratáveis variando a vazão mássica da corrente de alimentação de 0 a 100 kg/h.

Figura 30 – Efeito da variação da vazão mássica da corrente de alimentação na conversão de laurolactama na coluna de pós polimerização

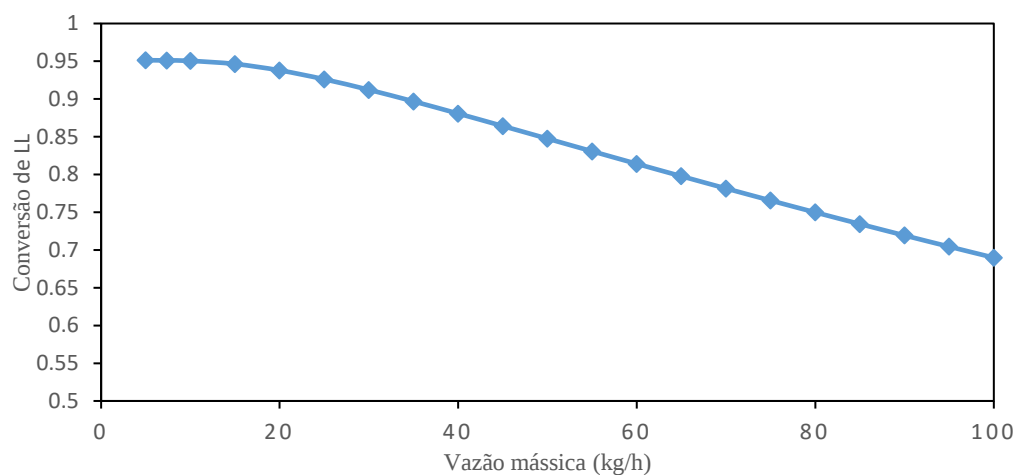


Figura 31 – Efeito da variação da vazão mássica da corrente de alimentação no grau de polimerização médio numérico e na massa molar média numérica na coluna de pós polimerização

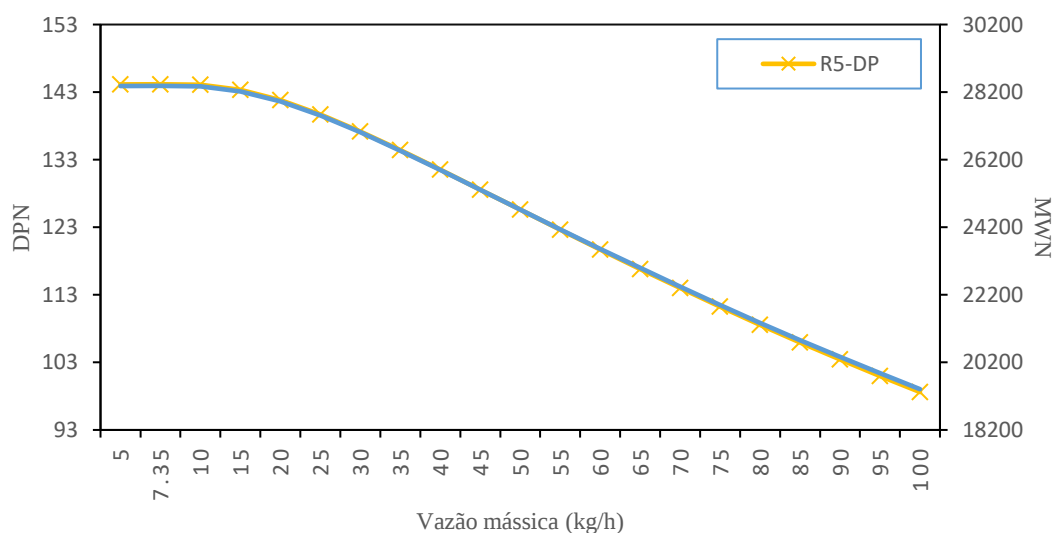
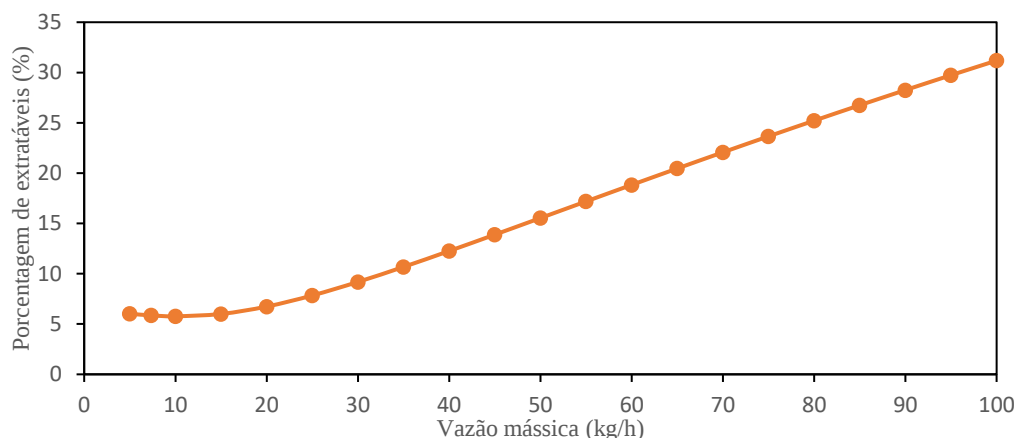
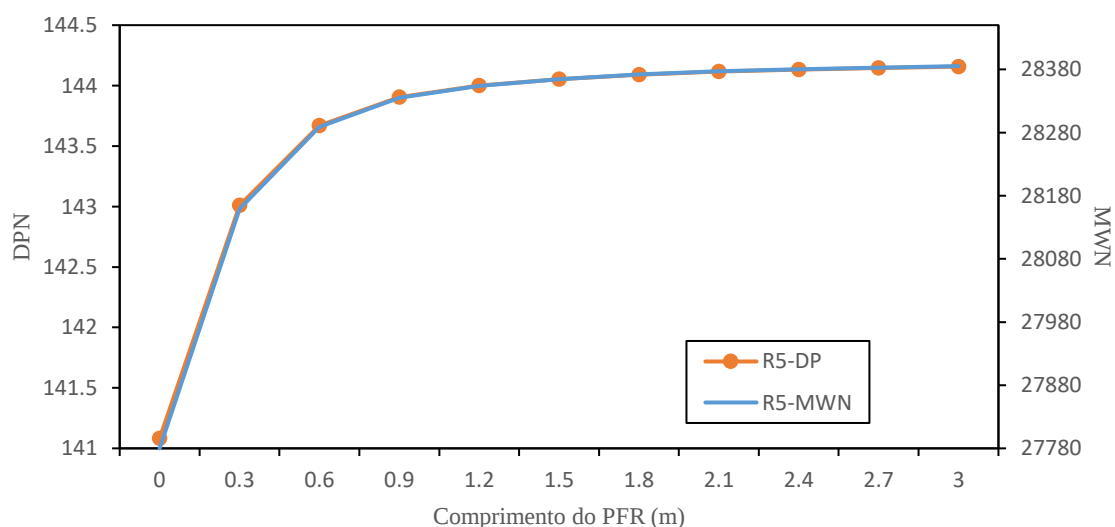


Figura 32 – Efeito da variação da vazão mássica da corrente de alimentação na porcentagem de extratáveis na coluna de pós polimerização



Os gráficos com os perfis de variação das propriedades dos polímeros referem-se à corrente de saída da coluna de pós polimerização POLYFIN, que também é a corrente de saída do polímero finalizado nylon 12. Na Figura 31, há duas curvas R5-MWN e R5-DP que são referentes à massa molar média numérica e ao grau de polimerização média numérico da corrente POLYFIN. Similarmente aos gráficos da coluna de polimerização e do vaso intermediário, a Figura 30 mostra a diminuição do perfil de conversão de lauro lactama com aumento da vazão mássica. Na Figura 31, observa-se a diminuição da massa molar média numérica e o grau de polimerização do polímero com o aumento da vazão mássica. Por fim, a Figura 32 mostra o aumento da porcentagem de extratáveis. A Figura 33 indica o perfil do grau de polimerização médio e a massa molar média numérica ao longo da coluna de pós polimerização.

Figura 33 – Perfil do grau de polimerização médio numérico (DPN) e massa molar média numérica (MWN) no reator PFR da coluna de pós polimerização



As curvas R5-DPN e R5-MWN se sobrepõem, devido à massa molar média numérica ser dependente do grau de polimerização. Entre 0 e 1,2 metros as curvas possuem um perfil crescente de forma acentuada, devido às maiores quantidades de reações acontecendo no início do reator. Conforme o comprimento do reator cresce entre 1,2 e 3 metros, o perfil crescente das curvas já se torna menos acentuado, indicando que a reação está alcançando um valor de equilíbrio no final do reator. É interessante notar uma diferença entre o perfil de R5-MWN e R5-DPN da Figura 33 comparando com a Figura 24. Na Figura 24 o perfil das curvas de R3-MWN e R3-DPN possuem nos primeiros momentos um perfil ascendente e ao final do reator o perfil torna-se decrescente, e isso se deve ao fato de haver água na reação que está consequentemente deslocando o equilíbrio da reação no sentido oposto. Esse perfil não se repete na Figura 33, tendo um perfil crescente ao início do reator e ao final ficando em equilíbrio, concluindo-se que a água retirada da etapa do vaso intermediário foi bem realizada.

8.3 Aprendizado de Manufatura aditiva

A manufatura aditiva é um conjunto de tecnologias para fabricação de objetos tridimensionais a partir de modelos digitais utilizando softwares como o Computer Aided Design (CAD). Para produção por manufatura aditiva existem diferentes tipos de processos e para produção de objetos a partir do nylon 12 como matéria prima destacam-se o Fused Deposition Modelling (FDM) e Selective Laser Sintering (SLS). O FDM consiste em uma máquina faz a extrusão de um material no estado semissólido em uma plataforma por meio de um bico com temperatura controlada. O bico se movimenta-se na direção horizontal XY depositando o material em camadas com a plataforma movendo-se em seguida verticalmente na direção Z. O SLS, semelhante ao FDM, é uma máquina com uma plataforma que move-se verticalmente. Consiste na deposição de um pó fundindo-o termicamente até a solidificação, por meio de um laser, formando a seção transversal da peça. Seguido pelo abaixamento da plataforma de construção e uma nova camada é depositada, repetindo, assim, os passos sucessivamente até a peça 3D seja sintetizada.

A manufatura aditiva revolucionou o modo como os produtos são fabricados, de forma que é feito o objeto de forma não convencional. Possui grandes vantagens em sua utilização como agilidade, eficiência, baixo custo comparados a outros meios de produção e construção de objetos complexos e aplicado em diversos setores como na aeronáutica, automotiva, saúde etc. Um fator muito importante na utilização da manufatura aditiva é a determinação

do insumo utilizado para fabricação dos objetos, sendo o nylon 12, um insumo que confere excelentes propriedades mecânicas aos objetos como durabilidade, resistência à solventes e corrosão. Além disso, o nylon 12 é apropriado para produção de EPIs como máscaras e protetores faciais devido à excelente resistência térmica permitindo ao EPI ser esterilizado por autoclave. A cristalinidade e a temperatura de fusão também são menores que outras poliamidas, requerendo menos energia para o derretimento do material no processo de manufatura aditiva. Adicionalmente, este material possui biocompatibilidade, ou seja, não gera toxicidade no contato com a pele. Concluindo que o nylon 12 é um material muito apropriado para a produção de EPI's por meio da manufatura aditiva.

8.4 Conclusão

Neste capítulo, foram apresentados os resultados da simulação do processo de polimerização de abertura de anel hidrolítico do nylon 12 pelo simulador *Aspen Polymer Plus®*. Foi demonstrado que a simulação da polimerização do nylon 12 é viável de ser feita, uma vez que foi possível observar a formação de um polímero com alta conversão e massa molar conforme informado na literatura. Avaliar as propriedades dos polímeros como a conversão e a massa molar média numérica é de extrema importância, uma vez que tais propriedades possuem significativo impacto nas características do produto final e sua aplicação. A análise dos perfis de variação da vazão mássica com diversas variáveis permitiu uma melhor compreensão do processo. A simulação permitiu identificar a relação entre as diversas variáveis de polímeros como a conversão que diminui com o aumento da vazão mássica, consequentemente diminui a massa molar média numérica e o grau de polimerização e aumenta a porcentagem de extratáveis. A simulação também permitiu determinar a importância da água em todo o processo, sendo um fator muito importante para obter-se um polímero com alta conversão e massa molar. A quantidade de água na alimentação do processo influencia aumentando a conversão e a massa molar por agir como iniciador da polimerização e também influencia ao longo de todo o processo como a principal desvantagem que diminui a conversão e massa molar sendo necessário ser feita sua remoção ao longo de todo o processo.

A simulação mostrou-se importante por permitir realizar com maior agilidade estudos relacionados ao processo de polimerização por abertura de anel hidrolítico do nylon 12. Os resultados permitiram uma melhor compreensão do processo e podem ser aplicados na otimização da planta experimental.

9 CONCLUSÃO E SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

9.1 Conclusão Geral

O nylon 12 é um polímero com diversas vantagens para a utilização na construção de EPI's por meio de manufatura aditiva. Entretanto, este insumo não possui grande disponibilidade no mercado global e nacional, por isso o desenvolvimento do processo de produção do nylon 12 é importante.

Foram apresentadas todas as possíveis rotas tecnológicas para produção do nylon 12 como a policondensação, polimerização por abertura de anel hidrolítico, catiônico e aniônico. Por meio da avaliação de critérios objetivos dessas rotas foi determinado que a polimerização por abertura de anel hidrolítico é a melhor rota para obtenção do nylon 12, principalmente pela formação de polímeros com alta massa molar e baixa formação de subprodutos. Sendo a principal desvantagem desta rota, a necessidade da remoção de água ao longo do processo.

Após a determinação da melhor rota de polimerização, foi feita a determinação do projeto conceitual do processo considerando a planta definida por Kawakami, *et al.* (1994). O processo é dividido em três equipamentos principais chamados coluna de polimerização, vaso intermediário e coluna de pós polimerização. Para a construção do projeto conceitual do processo no simulador, a coluna de polimerização foi simulada com um reator CSTR para a seção superior e intermediária e a seção inferior foi simulada com um reator PFR. O vaso intermediário foi simulado por um reator CSTR e um separador e a coluna de pós polimerização por um reator PFR.

Em seguida, foi feita a modelagem matemática do processo de polimerização por abertura de anel hidrolítica de nylon 12 do projeto conceitual. A polimerização do processo é dividida nas seguintes reações: abertura de anel hidrolítico, policondensação, poliadição, abertura de anel do dímero cíclico, poliadição do dímero cíclico, adição de amina monofuncional e terminação de cadeia de amina e ácido monofuncional. Para a polimerização utilizou-se o método dos grupos funcionais e apresentado as equações das taxas das reações globais e por componente, as equações dos balanços de massa e energia para os reatores de tanque agitado contínuo e de fluxo pistonado, as equações do modelo de

equilíbrio de fases e transferência de massa para polímeros e também o cálculo de propriedades de polímeros.

Após a modelagem matemática, foi realizada a simulação do processo de polimerização por abertura de anel hidrolítico do nylon 12 utilizando o simulador *Aspen Plus®*, módulo *Polymer Plus®*. Foi demonstrado que a polimerização por abertura de anel hidrolítico do nylon 12 é viável de ser feita pelo simulador, uma vez que foi possível observar a formação de um polímero com alta conversão e massa molar semelhante às reportadas pela literatura, uma vez que essas propriedades possuem significativo impacto nas características do produto final e suas aplicações. Para obter-se um polímero com alta conversão e massa molar um fator muito importante é a utilização da água no processo. A quantidade de água na alimentação do processo influencia a massa molar por agir como iniciador da polimerização e também influencia ao longo do processo sendo a principal desvantagem que diminui a conversão e na massa molar sendo necessário ser feita sua remoção ao longo de todo o processo.

Com base nos resultados apresentados, a conclusão geral deste trabalho é a de que a melhor rota de produção de nylon 12 é a polimerização por abertura de anel hidrolítico, sendo viável a simulação do projeto conceitual do processo desenvolvida para produção de nylon 12, e este insumo ser utilizado na produção de EPI's por manufatura aditiva. A simulação mostrou-se importante, permitindo realizar com grande rapidez estudos relacionados ao processo de polimerização por abertura de anel hidrolítico do nylon 12. Os resultados permitiram uma melhor compreensão do processo e podendo ser aplicados na otimização da planta experimental.

9.2 Sugestões para trabalhos futuros

Os resultados obtidos neste trabalho demonstraram o grande potencial de aplicação do nylon 12 comparados a outros nylons. Levando isso em consideração, algumas sugestões para trabalhos futuros são:

1. Construção de projeto conceitual do processo de produção das demais rotas tecnológicas viáveis como a policondensação e polimerização por abertura de anel aniônica para comparação dos resultados fornecidos por cada rota tecnológica, assim, obtendo-se maiores dados para determinação da melhor rota tecnológica da produção de nylon 12.
2. Construção do projeto conceitual do processo de outra planta experimental com um processo em batelada para polimerização de abertura de anel hidrolítico de nylon 12 no simulador de processo *Aspen Plus*® e comparação com este trabalho para determinação da melhor planta experimental para produção de nylon 12.
3. Uma das principais dificuldades durante a realização deste trabalho foi a limitação de dados experimentais disponíveis na literatura do nylon 12. Baixa quantidade de artigos e trabalhos referentes à polimerização do nylon 12, pouca informação das propriedades do polímero e falta de informação dos parâmetros de interação binária do modelo Poly-NRTL e dos parâmetros cinéticos do processo. Portanto, seria interessante a realização da polimerização de abertura de anel hidrolítico do nylon 12 experimentalmente para determinação de suas propriedades e principalmente seus parâmetros cinéticos e de interação binária. Por meio dos dados experimentais obtidos, realizar a simulação do processo e o ajuste dos parâmetros e validação do simulador.
4. No método dos grupos funcionais, as expressões das taxas das reações possuem uma limitação que é a falta de informação específica dos grupos funcionais conectados entre si. No Capítulo 6.2.3 são apresentadas as expressões das taxas de todas as reações, entretanto, para a simulação da polimerização do nylon 12 são feitas aproximações nas expressões das taxas das reações devido à limitações de incluir as expressões das taxas no simulador *Aspen Plus*®. Uma sugestão é a simulação da polimerização do nylon 12 utilizando as expressões das taxas do Capítulo 6.2.3 no simulador *Aspen Plus*® que podem ser incluídos por meio de código FORTRAN.
5. O modelo de transferência de massa de bolha apresentados no Capítulo 6.5.2 não foi utilizado na simulação, sendo necessário o ajuste do parâmetro de nucleação para sua

implementação na simulação. Uma sugestão é o ajuste deste parâmetro visando à utilização no modelo proposto.

6. O projeto conceitual do processo foi baseado no trabalho experimental de Kawakami et al. (1994) que foi feito uma planta de pequena escala. Uma sugestão para futuros trabalhos é o redimensionamento do processo para maiores escalas de produção, verificando também a sua viabilidade econômica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ABDELRAHMAN, O. A.; PARK, D. S.; VINTER, K. P.; SPANJERS, C. S. REN, L.; CHO, H. J.; VLACHOS, D. G.; FAN, W.; TSAPATSIS, M.; DAUENHAUER, P. J. Biomass-Derived Butadiene by Dehydra-Decyclization of Tetrahydrofuran. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 5, n. 5, p. 3732–3736, 2017.
2. ADVINCULA, R. C.; DIZON, J. R. C.; CHEN, Q.; NIU, I.; CHUNG, J.; KILPATRICK, L.; NEWMAN, R. Additive manufacturing for COVID-19: Devices, materials, prospects, and challenges. **MRS Communications**, v. 10, n. 3, p. 413–427, 2020.
3. AGEYEVA, T.; SIBIKIN, I.; KARGER-KOCSIS, J. Polymers and related composites via anionic ring-opening polymerization of lactams: Recent developments and future trends. **Polymers**, v. 10, n. 4, 2018.
4. AHSAN, M. M.; PATIL, M. D.; JEON, H.; SUNG, S.; CHUNG, T.; YUN, H. Biosynthesis of nylon 12 monomer, ω -aminododecanoic acid using artificial self-sufficient P450, AlkJ and ω -TA. **Catalysts**, v. 8, n. 9, 2018.
5. APGAR, G. B.; KOSKOSKI, M. J. The History of Development of Nylons 11 and 12. p. 55–65, 1986.
6. COLOMBI, B. L. Polimerização da Poliamida 6,6: Uma Breve Revisão. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 11, n. 3, p. 121–129, 2016.
7. CORONAVIRUS BRASIL (Brasil). **Coronavirus**. Disponível em: <https://covid.saude.gov.br/>. Acesso em: 23 nov. 2021.
8. FUNAI, V. I. Equacionamento e simulação do processo de polimerização hidrolítica de nylon-6 em um reator semi-batelada. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Unicamp, 2011. Dissertação (Mestrado).
9. GRIEHL, W.; RUESTEIVI, D. Nylon-12-Preparation, Properties, and Applications. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 62, n. 3, p. 16–22, 1970.
10. HILLMYER, M. A. Polymer Synthesis. In: MATYJASZEWSKI, Krzysztof. Polymer Science: A Comprehensive Reference. **Elsevier Science**. C. 1.03. p. 31-44, 2012.
11. HUI, C.; QINGYU, C.; JING, W.; XIAOHONG, X.; HONGBO, L.; ZHANJUN, L.

- Interfacial enhancement of carbon fiber/nylon 12 composites by grafting nylon 6 to the surface of carbon fiber. **Applied Surface Science**, v. 441, p. 538–545, 2018.
12. JING, W.; HUI, C.; QIONG, W.; HONGBO, L.; ZHANJUN, L. Surface modification of carbon fibers and the selective laser sintering of modified carbon fiber/nylon 12 composite powder. **Materials and Design**, v. 116, p. 253–260, 2017.
 13. KAWAKAMI, A. SHIMADA, T.; TSUMIYAMA, T.; YAMAGUCHI, H. Continous Polymerization Method of Laurolactam and Apparatus Therefor. US n. 5,362,448, 12 out. 1993, 8 nov. 1994. p. 179–191, 1994.
 14. KOHAN, M. I. Nylon Plastics. **John Wiley & Sons**, 1973.
 15. KOHAN, M. I., Nylon plastics handbook, Munich: Hanser, 1995.
 16. KUGIMOTO, J.; KAWAI, J.; SHIMOMURA, H.; YASUMATSU, R. Method for Production of Laurolactam. WO n. 2009/069522, 19 nov. 2008, 04 jun. 2009. p. 1–18, 2008.
 17. KULLMANN, C. Evonik plans new polyamide 12 complex in Marl. 2018.
 18. KYULAVSKA, M.; TONCHEVA-MONCHEVA, N.; RYDZ, J. Biobased Polyamide Ecomaterials and Their Susceptibility to Biodegradation. In: Martínez L., Kharissova O., Kharisov B. (eds) Handbook of Ecomaterials. Springer. C. 118. p. 2901–2934, 2019.
 19. LADKAU, N.; ASSMANN, M.; SCHREWE, M.; JÜLSING, M. K.; SCHMID, A.; BUHLER, B. Efficient production of the Nylon 12 monomer ω -aminododecanoic acid methyl ester from renewable dodecanoic acid methyl ester with engineered *Escherichia coli*. **Metabolic Engineering**, v. 36, p. 1–9, 2016.
 20. LAI, C.; CHEN, S. Y.; CHEN, M. H.; CHEN, H. L.; HSIAO, H. T.; LIU, L. C.; CHEN, C. M. Preparation and characterization of heterocyclic polyamide 6 (PA 6) with high transparencies and low hygroscopicities. **Journal of Molecular Structure**, v. 1175, p. 836–843, 2019.
 21. LIGON, S. C.; LISKA, R.; STAMPFL, J.; GURR, M.; MULHAUPT, R. Polymers for 3D Printing and Customized Additive Manufacturing. **Chemical Reviews**, v. 117, n. 15, p. 10212–10290, 2017.
 22. MCKEEN, L. W. The Effect of UV Light and Weather on Plastics and Elastomers. Elsevier Inc, 2013.
 23. MEYER, K. R.; OHM, H. H. Process for the Continuous Hydrolytic Polymerization of Laurolactam. US n. 5,519,097, 25 jan. 1995, 06 maio 1996. p. 1–5, 1996.
 24. MOHAMMADI, M.; AHMADI, S.; GHASEMI, I.; RAHNAMA, M. Anionic

- Copolymerization of Nylon 6 / 12: A Comprehensive Review. **Polymer Engineering and Science**, v. 59, p. 1529–1543, 2019.
25. MOHAMMADI, M.; AHMADI, S.; GHASEMI, I. Structure architecture and morphology changes study in nylon 6 / 12 copolymers through anionic copolymerization via Response Surface Methodology modeling. **Polymer**, v. 188, n. November 2019, p. 122093, 2020.
 26. MOSTAFA, K. G.; MONTEMAGNO, C.; QURESHI, A. J. Strength to cost ratio analysis of FDM Nylon 12 3D Printed Parts. **Procedia Manufacturing**, v. 26, p. 753–762, 2018.
 27. MUMCU, S. Process for the Batchwise Preparation of Polylaurolactam. US n. 5,696,227, 10 jun. 1996, 09 dez. 1997. p. 19–22, 1997.
 28. NAUMANN, S.; SCHMIDT, F. G.; SPEISER, M.; BOHL, M.; EPPLE, S.; BONTEN, C.; BUCHMEISER, M. R. Anionic ring-opening homo- and copolymerization of lactams by latent, protected N-heterocyclic carbenes for the preparation of PA 12 and PA 6/12. **Macromolecules**, v. 46, n. 21, p. 8426–8433, 2013.
 29. OH, K.; KIM, H.; SEO, Y. Long-Living Anions Could Dramatically Change the Overall Physical Properties of a Polyamide (Nylon 6) Synthesized by a Novel Process. **ACS Omega**, v. 5, n. 28, p. 17463–17470, 2020.
 30. RAHIM, T. N. A. T.; ABDULLAH, A. M.; AKIL, H. M.; MOHAMAD, D.; RAJION, Z.A. The improvement of mechanical and thermal properties of polyamide 12 3D printed parts by fused deposition modelling. **Express Polymer Letters**, v. 11, n. 12, p. 963–982, 2017.
 31. RULKENS, R.; KONING, C. Chemistry and Technology of Polyamides. In: MATYJASZEWSKI, Krzysztof. Polymer Science: A Comprehensive Reference. **Elsevier Science**. C. 5.18. p. 431–467, 2012.
 32. RUSSO, S.; CASAZZA, E. Ring-Opening Polymerization of Cyclic Amides (Lactams). In: MATYJASZEWSKI, Krzysztof. Polymer Science: A Comprehensive Reference. **Elsevier Science**. C. 1.03. p. 331–396, 2012.
 33. SANTONOCITO, D.. Evaluation of fatigue properties of 3D-printed Polyamide-12 by Evaluation of fatigue properties of 3D-printed Polyamide-12 by means of energy approach during tensile tests means of energy approach during tensile tests. **Procedia Structural Integrity**, v. 25, p. 355–363, 2020.
 34. SCHMIDT, F. G.; REEMERS, S.; BERGER, K.; ULLRICH, M.; BUCHMEISER,

- M.; NAUMANN, S. Ring-Opening Laurolactam Polymerization with Latent Initiators. US n. 2016/0102175, 26 maio 2014, 14 abril 2016. p. 1–7, 2016.
35. SEAVEY, K. C.; LIU, Y. A. Step-Growth Polymerization Process Modeling and Product Design. **John Wiley & Sons**. p. 393–461, 2008.
 36. SEBENDA, J. Recent progress in the polymerization of lactams. **Prog. Polym. Sci.**, v. 6, p. 123-168, 1978.
 37. STANSBURY, J. W.; IDACAVAGE, M. J. 3D printing with polymers : Challenges among expanding options and opportunities. **Dental Materials**, v. 32, n. 1, p. 54–64, 2015.
 38. STERNER, E. S. Three Ways to Polyamides: The Impact of Polymerization Mechanism on Polymer Properties. **Journal of Chemical Education**, v. 96, n. 9, p. 2003–2008, 2019.
 39. SU, W.-F. Principles of Polymer Design and Synthesis. Springer, Berlin, Heidelberg, 2013.
 40. TÜRK, D.; BRENNI, F.; ZOGG, M.; MEBOLDTH, M. Mechanical Characterization of 3D Printed Polymers for Fiber Reinforced Polymers Processing. **Materials & Design**, 2017.
 41. VAGHOLKAR, P. Nylon (Chemistry , Properties and Uses) Nylon (Chemistry , Properties and Uses). **International Journal of Scientific Research**, v. 5, n. 9, p. 349–351, 2016.
 42. ZHANG, M.; JUNE, S. M.; LONG, T. E. Principles of Step-Growth Polymerization (Polycondensation and Polyaddition). In: MATYJASZEWSKI, Krzysztof. Polymer Science: A Comprehensive Reference. **Elsevier Science**. C. 5.02. p. 7–47, 2012.

APÊNDICE I

Código FORTRAN inserido no simulador para a análise de sensibilidade de porcentagem de extratáveis.

$$EV1=(R3LL+R3H2O+R3ADA+R3DIMER)/R3F*100$$

$$EV2=(R4LL+R4H2O+R4ADA+R4DIMER)/R4F*100$$

$$EV3=(R5LL+R5H2O+R5ADA+R5DIMER)/R5F*100$$

APÊNDICE II

Encontra-se neste apêndice as principais propriedades dos componentes que foram estimadas pelo *Aspen Plus®* conforme Tabela 42.

Tabela 41 – Parâmetros estimados pelo *Aspen Plus®*

Parameters	Definição	Componente LL	Componente ADA	Componente NYLON 12	Método
DGFORM (cal/mol)	Energia livre de formação	-8899,4	-54289,7	4081,88	JOBACK
DHFORM (cal/mol)	Calor de formação	-85831,7	-143033	-81876,4	JOBACK
MW	Massa molar polimérica	197,321	215,336	197,321	JOBACK
OMEGA	Fator acentrico <u>acêntrico</u>	0,490954	1,09402	2,08434	DEFINIT I
PC (atm)	Pressão crítica	27,4251	19,9533	19,6868	JOBACK
TB (K)	Temperatura de ebulição	644,44	692	595,15	JOBACK
TC (K)	Temperatura crítica	911,283	878,734	771,227	JOBACK
VB (cc/mol)	Volume de ebulição	248,235	232,535	232,535	JOBACK
VC (cc/mol)	Volume crítico	629,5	760,5	753,5	JOBACK
ZC	Fator crítico de compressibilidade	0,230877	0,210448	0,234404	DEFINIT I

Na Tabela 43 são apresentados os parâmetros dos segmentos poliméricos que foram estimados pelo método de Van Krevelen.

Tabela 42 – Parâmetros estimados dos segmentos pelo *Aspen Plus®*

Parameters	Definição	Componente B-ADA	Componente T-NH2	Componente T-COOH	Componente T-HAC	Componente T-CHA
DGCON (cal/mol)	Energia livre de condensação	-603,743	-603,743	-603,743	-603,743	-603,743
DGFVK (cal/mol)	Energia livre de formação	15818,4	3501,42	-40965,9	-4264,67	52398,1
DGSUB (cal/mol)	Energia livre de sublimação	1211,9	1211,9	1211,9	1211,9	1211,9
DHCON (cal/mol)	Entalpia de condensação	-1671,92	-1671,92	-1671,92	-1671,92	-1671,92

DHFVK (cal/mol)	Entalpia de formação	-75475,3	-86581,6	-137814	-14091,9	-44592,5
DHSUB (cal/mol)	Entalpia de sublimação	4060,38	4060,38	4060,38	4060,38	4060,38
MW	Massa molar	197,321	198,329	214,328	43,0452	182,329
TGVK (K)	Temperatura de transição vítrea	231,603	195,131	171,233	199,79	229,256
TMVK (K)	Temperatura de transição de fusão	469,793	394,834	466,308	617,095	505,574

APÊNDICE III

Encontra-se neste apêndice os dados de entrada fornecidos pelo simulador *Aspen Plus®* após a simulação.

```

1  ;
2
3
4
5
6
7  DYNAMICS
8    DYNAMICS RESULTS=ON
9
10  IN-UNITS MET SHORT-LENGTH=mm
11
12  DEF-STREAMS CONVEN ALL
13
14  MODEL-OPTION
15
16  RUN-CONTROL MAX-TIME=1000.
17
18  DESCRIPTION "
19    Polymers Simulation with Metric Units :
20    K, atm, kg/hr, kmol/hr, cal/sec, l/min.
21
22    Property Method: None
23
24    Flow basis for input: Mass
25
26    Stream report composition: Mass flow
27    "
28
29  DATABANKS 'APV100 POLYMER' / 'APV100 SEGMENT' / &

```

```

30      'APV100 INITIATO' / 'APV100 PC-SAFT' / 'APV100 PURE36' &
31      / 'FACTV100 FACTPCD' / 'NISTV100 NIST-TRC' / NOASPENPCD
32
33  PROP-SOURCES 'APV100 POLYMER' / 'APV100 SEGMENT' / &
34      'APV100 INITIATO' / 'APV100 PC-SAFT' / 'APV100 PURE36' &
35      / 'FACTV100 FACTPCD' / 'NISTV100 NIST-TRC'
36
37  COMPONENTS
38      LL /
39      W H2O /
40      ADA /
41      NYLON12 /
42      B-ADA /
43      T-NH2 /
44      T-COOH /
45      HAC C2H4O2-1 /
46      CHA C6H13N-D1 /
47      T-HAC C2H3O-E-1 /
48      T-CHA /
49      DIMER
50
51  SOLVE
52      RUN-MODE MODE=SIM
53
54  FLOWSHEET
55      BLOCK MIX IN=FEED RECYCLE R2VAP OUT=FEEDOUT
56      BLOCK CSTR1 IN=FEEDOUT OUT=R1OLIGO R1VAP
57      BLOCK DISTIL IN=R1VAP OUT=COND RECYCLE
58      BLOCK CSTR2 IN=R1OLIGO OUT=R2VAP R2OLIGO
59      BLOCK BATCH IN=FEEDB OUT=PRODB
60      BLOCK PFR1 IN=R2OLIGO OUT=POLY1
61      BLOCK CSTR3 IN=POLY1 OUT=R3VAP POLY2
62      BLOCK PFR2 IN=POLY2 OUT=POLYFIN
63      BLOCK SEP IN=R3VAP OUT=WATER RECYCLE2

```

64
65 PROPERTIES POLYNRTL
66
67 STRUCTURES
68 STRUCTURES ADA N1 C2 S / C2 C3 S / C3 C4 S / C4 C5 &
69 S / C5 C6 S / C6 C7 S / C7 C8 S / C8 C9 S / &
70 C9 C10 S / C10 C11 S / C11 C12 S / C12 C13 S / &
71 C13 O14 D / C13 O15 S
72 VANKREV ADA 100 11 / 150 1 / 160 1 / 168 1
73
74 PROP-DATA
75 PROP-LIST ATOMNO / NOATOM
76 PVAL ADA 6 1 7 8 / 12. 25. 1. 2.
77
78 STRUCTURES
79 STRUCTURES B-ADA N1 C2 S / C2 C3 S / C3 C4 S / C4 &
80 C5 S / C5 C6 S / C6 C7 S / C7 C8 S / C8 C9 &
81 S / C9 C10 S / C10 C11 S / C11 C12 S / C12 C13 &
82 S / C13 O14 D
83 VANKREV B-ADA 100 11 / 150 1 / 164 1
84
85 PROP-DATA
86 PROP-LIST ATOMNO / NOATOM
87 PVAL B-ADA 6 1 7 8 / 12. 23. 1. 1.
88
89 STRUCTURES
90 STRUCTURES DIMER C1 C2 S / C2 C3 S / C3 C4 S / C4 &
91 C5 S / C5 C6 S / C6 C7 S / C7 C8 S / C8 C9 &
92 S / C9 C10 S / C10 C11 S / C1 N12 S / N12 C13 &
93 S / C13 C14 S / C1 O15 D / C11 C16 S / C16 N17 &
94 S / N17 C18 S / C18 O19 D / C18 C20 S / C20 &
95 C21 S / C21 C22 S / C22 C23 S / C23 C24 S / &
96 C24 C25 S / C25 C26 S / C26 C27 S / C27 C28 S / &
97 C28 C14 S

```

98    VANKREV DIMER 100 22 / 150 2 / 164 2
99
100  PROP-DATA
101    PROP-LIST ATOMNO / NOATOM
102    PVAL DIMER 6 1 7 8 / 24. 46. 2. 2.
103
104  STRUCTURES
105    STRUCTURES LL C1 C2 S / C2 C3 S / C1 C4 S / C4 C5 &
106    S / C3 C6 S / C6 C7 S / C5 C8 S / C8 C9 S / &
107    C7 C10 S / C10 N11 S / C9 C12 S / C12 C13 S / &
108    N11 C13 S / C13 O14 D
109    VANKREV LL 100 11 / 150 1 / 164 1
110
111  PROP-DATA
112    PROP-LIST ATOMNO / NOATOM
113    PVAL LL 6 1 7 8 / 12. 23. 1. 1.
114
115  STRUCTURES
116    STRUCTURES NYLON12 N1 C2 S / C2 C3 S / C3 C4 S / C4 &
117    C5 S / C5 C6 S / C6 C7 S / C7 C8 S / C8 C9 &
118    S / C9 C10 S / C10 C11 S / C11 C12 S / C12 C13 &
119    S / C13 O14 D
120    VANKREV NYLON12 100 11 / 150 1 / 164 1
121
122  PROP-DATA
123    PROP-LIST ATOMNO / NOATOM
124    PVAL NYLON12 6 1 7 8 / 12. 23. 1. 1.
125
126  STRUCTURES
127    VANKREV T-CHA 100 11 / 131 1 / 164 1
128    VANKREV T-COOH 100 11 / 163 1 / 164 1
129    VANKREV T-NH2 100 11 / 150 1 / 168 1
130
131  ESTIMATE ALL

```

132 TB ADA JOBACK
 133 TB LL JOBACK
 134 TB NYLON12 JOBACK
 135 TB DIMER JOBACK
 136 TC ADA JOBACK
 137 TC LL JOBACK
 138 TC NYLON12 JOBACK
 139 PC ADA JOBACK
 140 PC LL JOBACK
 141 PC NYLON12 JOBACK
 142 VC ADA JOBACK
 143 VC LL JOBACK
 144 VC NYLON12 JOBACK
 145 ZC ADA DEFINITI
 146 ZC LL DEFINITI
 147 ZC NYLON12 DEFINITI
 148 DHFORM ADA JOBACK
 149 DHFORM LL JOBACK
 150 DHFORM NYLON12 JOBACK
 151 DGFORM ADA JOBACK
 152 DGFORM LL JOBACK
 153 DGFORM NYLON12 JOBACK
 154 OMEGA ADA DEFINITI
 155 OMEGA LL DEFINITI
 156 OMEGA NYLON12 DEFINITI
 157
 158 PROP-DATA PCES-1
 159 IN-UNITS MET SHORT-LENGTH=mm
 160 PROP-LIST TB / TC / PC / VC / ZC / DHFORM / DGFORM / &
 161 OMEGA / DHVLB / VB / MW / RKTZRA / VLSTD
 162 PVAL LL 644.4400000 / 911.2826650 / 27.42513200 / &
 163 629.5000000 / .2308770190 / -85831.66141 / -8899.398108 / &
 164 .4909542650 / 14250.44117 / 248.2350480 / 197.322 / &
 165 .2450452750 / 189.2781990

```

166   PVAL ADA 692.0000000 / 878.7337180 / 19.95325813 / &
167       760.5000000 / .2104481450 / -1.4509649E+5 / &
168       -54289.67230 / 1.094021030 / 0.0 / 232.5348910 / &
169       215.33 / .1881770150 / 153.1514190
170   PVAL NYLON12 595.1500000 / 771.2268910 / 19.68680326 / &
171       753.5000000 / .2344043400 / -81876.37336 / 4081.876373 / &
172       .8980755530 / 0.0 / 235.9555970 / 197.32 / &
173       .2065042850 / 167.0647180
174   PVAL B-ADA 595.1500000 / 771.2268910 / 19.68680326 / &
175       753.5000000 / .2344043390 / -78933.79192 / 4081.876373 / &
176       .8980753590 / 14978.10612 / 235.9555970 / 197.32 / &
177       .2065042850 / 167.0647180
178   PROP-LIST DHVLB / VB / VLSTD
179   PVAL DIMER 1.78554027E-4 / 655.6485180 / 419.5155480
180
181   PROP-DATA REVIEW-1
182   IN-UNITS MET SHORT-LENGTH=mm
183   PROP-LIST DGFORM / DHFORM / MW / OMEGA / PC / RKTZRA / &
184       TB / TC / VC / ZC
185   PVAL DIMER -30667.81313 / -1.8364383E+5 / 394.6415200 / &
186       .8028374050 / 13.90640730 / .2152187570 / 1090.880000 / &
187       1390.516650 / 1241.500000 / .1513125090
188   PROP-LIST MW
189   PVAL LL 197.3207600
190   PVAL ADA 215.3360400
191   PVAL NYLON12 199.3366400
192
193   PROP-DATA CPIG-1
194   IN-UNITS MET SHORT-LENGTH=mm
195   PROP-LIST CPIG
196   PVAL LL -6.304357648 .3028342911 -1.8248495E-4 &
197       4.04842121E-8 0.0 0.0 280.0000000 1100.000000 &
198       8.605426579 .0120516836 1.500000000
199   PVAL ADA -2.529472342 .3127970980 -1.8863677E-4 &

```

```

200      4.27533481E-8 0.0 0.0 280.0000000 1100.000000 &
201      8.605426579 .0133604547 1.500000000
202      PVAL NYLON12 .7473673593 .2832367536 -1.5304448E-4 &
203      2.85278057E-8 0.0 0.0 280.0000000 1100.000000 &
204      8.605426579 .0128221963 1.500000000
205      PVAL B-ADA .7473673593 .2832367536 -1.5304448E-4 &
206      2.85278057E-8 0.0 0.0 280.0000000 1100.000000 &
207      8.605426579 .0128221963 1.500000000
208      PVAL DIMER -12.60871527 .6056685822 -3.6496989E-4 &
209      8.09684241E-8 0.0 0.0 280.0000000 1100.000000 &
210      8.605426579 .0259400551 1.500000000
211
212      PROP-DATA CPLDIP-1
213      IN-UNITS MET SHORT-LENGTH=mm
214      PROP-LIST CPLDIP
215      PVAL ADA 87.86217636 .0234088368 2.14307349E-4 0.0 0.0 &
216      382.6760000 692.0000000
217      PVAL NYLON12 76.96799967 .1109993439 -8.7474333E-6 0.0 0.0 &
218      329.1179500 595.1500000
219      PVAL B-ADA 76.96799967 .1109993439 -8.7474333E-6 0.0 0.0 &
220      329.1179500 595.1500000
221
222      PROP-DATA DHVLWT-1
223      IN-UNITS MET SHORT-LENGTH=mm
224      PROP-LIST DHVLWT
225      PVAL LL 14250.44117 644.4400000 .4293057850 -.3014932010 &
226      644.4400000
227      PVAL ADA 18828.48321 692.0000000 .4018994400 -.8044344220 &
228      692.0000000
229      PVAL NYLON12 14978.10612 595.1500000 .4106992970 &
230      -.6412478940 595.1500000
231      PVAL B-ADA 14978.10612 595.1500000 .4106992970 -.6412478940 &
232      595.1500000
233      PVAL DIMER 24905.46241 1090.880000 .4167783020 -.6297965290 &

```

234 1090.880000
235
236 PROP-DATA KLDIP-1
237 IN-UNITS MET SHORT-LENGTH=mm
238 PROP-LIST KLDIP
239 PVAL LL -2.009995469 .0116376567 -2.4037054E-5 &
240 2.18571091E-8 -7.475187E-12 644.4400000 902.1698380
241 PVAL ADA -7.583680456 .0410728123 -8.2219326E-5 &
242 7.29509310E-8 -2.431691E-11 692.0000000 869.9463810
243 PVAL NYLON12 -5.665614815 .0355629535 -8.2144084E-5 &
244 8.40234322E-8 -3.229485E-11 595.1500000 763.5146220
245 PVAL B-ADA -5.888596492 .0369626052 -8.5377030E-5 &
246 8.73303439E-8 -3.356588E-11 595.1500000 763.5146220
247 PVAL DIMER -5.296260009 .0181836719 -2.3057255E-5 &
248 1.29569494E-8 -2.735489E-12 1090.880000 1376.611480
249
250 PROP-DATA MULAND-1
251 IN-UNITS MET SHORT-LENGTH=mm
252 PROP-LIST MULAND
253 PVAL LL 140.6541793 -11185.25870 -19.27055890 644.4400000 &
254 902.1698380
255 PVAL ADA 297.9721013 -25712.40640 -40.11207370 692.0000000 &
256 869.9463810
257 PVAL NYLON12 239.6611863 -18019.34800 -33.00962180 &
258 595.1500000 763.5146220
259 PVAL B-ADA 239.6225843 -18019.34800 -33.00962180 &
260 595.1500000 763.5146220
261 PVAL DIMER 252.6691513 -31829.71250 -32.18709910 &
262 1090.880000 1376.611480
263
264 PROP-DATA MUVDIP-1
265 IN-UNITS MET SHORT-LENGTH=mm
266 PROP-LIST MUVDIP
267 PVAL ADA 1.70428293E-5 .9783547360 0.0 0.0 0.0 &

```

268      280.0000000 1100.000000
269      PVAL NYLON12 1.91764163E-5 .9665816860 0.0 0.0 0.0 &
270      280.0000000 1100.000000
271      PVAL B-ADA 1.84502687E-5 .9665816860 0.0 0.0 0.0 &
272      280.0000000 1100.000000
273
274      PROP-DATA PLXANT-1
275      IN-UNITS MET SHORT-LENGTH=mm
276      PROP-LIST PLXANT
277      PVAL LL 67.57356925 -12289.93360 0.0 0.0 -7.505711260 &
278      6.5414688E-19 6.000000000 644.4400000 911.2826650
279      PVAL ADA 129.4905065 -20131.29290 0.0 0.0 -15.37572190 &
280      1.3821912E-18 6.000000000 692.0000000 878.7337180
281      PVAL NYLON12 107.1902975 -15271.16880 0.0 0.0 -12.77970320 &
282      2.6139341E-18 6.000000000 595.1500000 771.2268910
283      PVAL B-ADA 107.1902975 -15271.16880 0.0 0.0 -12.77970320 &
284      2.6139341E-18 6.000000000 595.1500000 771.2268910
285      PVAL DIMER 104.8405315 -25644.24810 0.0 0.0 -11.64477100 &
286      7.0868643E-20 6.000000000 1090.880000 1390.516650
287
288      PROP-DATA SIGDIP-1
289      IN-UNITS MET SHORT-LENGTH=mm
290      PROP-LIST SIGDIP
291      PVAL LL 70.27828590 1.222222220 2.83504157E-9 -3.1832737E-9 &
292      1.26478996E-9 644.4400000 893.0570110
293      PVAL ADA 82.25273240 1.222222220 -2.4239738E-9 &
294      2.71844571E-9 -1.0500592E-9 692.0000000 861.1590440
295      PVAL NYLON12 69.88779020 1.222222220 3.37936251E-9 &
296      -3.7966303E-9 1.47666280E-9 595.1500000 755.8023530
297      PVAL B-ADA 69.88779020 1.222222220 3.37936251E-9 &
298      -3.7966303E-9 1.47666280E-9 595.1500000 755.8023530
299      PVAL DIMER 63.69328720 1.222222220 -4.8033570E-9 &
300      5.38889829E-9 -2.0844683E-9 1090.880000 1362.706310
301

```

```

302  POLYMERS
303      SEGMENTS B-ADA REPEAT / T-NH2 END / T-COOH END / T-HAC &
304      END / T-CHA END
305  POLYMERS NYLON12
306      ATTRIBUTES NYLON12 SFRAC SFLOW EFRAC ZMOM FMOM DPN
MWN
307
308  STREAM FEED
309      SUBSTREAM MIXED TEMP=523. PRES=1. MASS-FLOW=7.35
310      MASS-FRAC LL 0.989 / W 0.01 / HAC 0.001
311
312  STREAM FEEDB
313      SUBSTREAM MIXED TEMP=573.15 PRES=1.
314      MASS-FLOW LL 7. / W 0.35
315
316  BLOCK MIX MIXER
317      PARAM
318
319  BLOCK SEP SEP
320      PARAM
321          FRAC STREAM=WATER SUBSTREAM=MIXED COMPS=W
FRACS=0.99
322
323  BLOCK DISTIL RADFRAC
324          PARAM NSTAGE=20 ALGORITHM=STANDARD MAXOL=25
DAMPING=NONE
325      COL-CONFIG CONDENSER=TOTAL REBOILER=NONE
326      FEEDS R1VAP 21
327      PRODUCTS COND 1 L / RECYCLE 20 L
328      P-SPEC 1 1.
329      COL-SPECS MOLE-RR=3.
330
331  BLOCK CSTR1 RCSTR
332      PARAM VOL=35. TEMP=573.15 PRES=5. NPHASE=2 PHASE=L &

```

```

333     PHASE-VOL=30. MB-MAXIT=500 MB-TOL=1E-005 FLASH-MAXIT=50
&
334     FLASH-TOL=0.001 SCALING=COMPONENTS ALGORITHM=MIXED
&
335     CORR-METHOD=NEWTON DAMP-FAC=0.1
336     PRODUCTS R1OLIGO L / R1VAP V
337     MOLE-FLOW MIXED LL 0.0152507265
338     MOLE-FLOW MIXED W 0.0582801523
339     MOLE-FLOW MIXED ADA 4.499547E-006
340     MOLE-FLOW MIXED NYLON12 0.0217049958
341     CONVERGENCE SOLVER=NEWTON JAC-METHOD=EXTERNAL &
342     STAB-STRAT=DOGLEG
343     BLOCK-OPTION FREE-WATER=NO
344     REACTIONS RXN-IDS=NYLON12
345
346 BLOCK CSTR2 RCSTR
347     PARAM VOL=15. TEMP=548.15 PRES=2. NPHASE=2 PHASE=L &
348     PHASE-VOL=15. MB-MAXIT=350 MB-TOL=1E-005 &
349     SCALING=COMPONENTS ALGORITHM=MIXED
350     PRODUCTS R2VAP V / R2OLIGO L
351     CONVERGENCE SOLVER=NEWTON
352     BLOCK-OPTION FREE-WATER=NO
353     REACTIONS RXN-IDS=NYLON12
354
355 BLOCK CSTR3 RCSTR
356     PARAM VOL=35. TEMP=523.15 PRES=1. NPHASE=2 PHASE=L &
357     PHASE-VOL=35. MB-MAXIT=350 MB-TOL=1E-005
358     PRODUCTS R3VAP V / POLY2 L
359     CONVERGENCE SOLVER=NEWTON
360     BLOCK-OPTION FREE-WATER=NO
361     REACTIONS RXN-IDS=NYLON12
362
363 BLOCK PFR1 RPLUG

```

```

364      PARAM TYPE=TCOOL-SPEC LENGTH=3. DIAM=0.125 NPHASE=1
PHASE=L &
365      U=1.6719E-005 INT-TOL=1E-005
366      COOLANT TEMP=573.15
367      BLOCK-OPTION FREE-WATER=NO
368      REACTIONS RXN-IDS=NYLON12
369
370  BLOCK PFR2 RPLUG
371      PARAM TYPE=T-SPEC LENGTH=3. DIAM=0.125 NPHASE=1 PHASE=L
372      T-SPEC 0.0 523.15
373      BLOCK-OPTION FREE-WATER=NO
374      REACTIONS RXN-IDS=NYLON12
375
376  BLOCK BATCH RBATCH
377      PARAM TYPE=T-SPEC PRINT-TIME=1. CYCLE-TIME=1. MAX-TIME=5.
&
378      MAX-NPOINT=7 PRES=1. TEMP=573.15
379      STOP 1 REACTOR TIME 5.
380      REACTIONS RXN-IDS=NYLON12
381
382  EO-CONV-OPTI
383
384  SENSITIVITY E1C
385      DEFINE R3LL MASS-FLOW STREAM=POLY1 SUBSTREAM=MIXED
&
386      COMPONENT=LL UOM="kg/hr"
387      DEFINE R3NYL MASS-FLOW STREAM=POLY1 SUBSTREAM=MIXED
&
388      COMPONENT=NYLON12 UOM="kg/hr"
389      TABULATE 1 "R3NYL/(R3LL+R3NYL)" COL-LABEL="CONV"
390      VARY REACT-VAR REACTION=NYLON12 VARIABLE=ACT-ENERGY
&
391      SENTENCE=RATE-CON ID1=2 UOM="cal/mol"

```

```

392          RANGE OPT-LIST=RANGE LOWER="16000" UPPER="20000"
NPOINT="20"
393
394  SENSITIVITY MASSF
395  DEFINE R1LL MASS-FLOW STREAM=R1OLIGO SUBSTREAM=MIXED
&
396      COMPONENT=LL UOM="kg/hr"
397          DEFINE R1NYL MASS-FLOW STREAM=R1OLIGO
SUBSTREAM=MIXED &
398      COMPONENT=NYLON12 UOM="kg/hr"
399  DEFINE R2LL MASS-FLOW STREAM=R2OLIGO SUBSTREAM=MIXED
&
400      COMPONENT=LL UOM="kg/hr"
401          DEFINE R2NYL MASS-FLOW STREAM=R2OLIGO
SUBSTREAM=MIXED &
402      COMPONENT=NYLON12 UOM="kg/hr"
403  DEFINE R3LL MASS-FLOW STREAM=POLY1 SUBSTREAM=MIXED
&
404      COMPONENT=LL UOM="kg/hr"
405  DEFINE R3NYL MASS-FLOW STREAM=POLY1 SUBSTREAM=MIXED
&
406      COMPONENT=NYLON12 UOM="kg/hr"
407          DEFINE R1DP COMP-ATTR-VAR STREAM=R1OLIGO
SUBSTREAM=MIXED &
408      COMPONENT=NYLON12 ATTRIBUTE=DPN ELEMENT=1
409          DEFINE R1MWN COMP-ATTR-VAR STREAM=R1OLIGO
SUBSTREAM=MIXED &
410      COMPONENT=NYLON12 ATTRIBUTE=MWN ELEMENT=1
411          DEFINE R2DP COMP-ATTR-VAR STREAM=R2OLIGO
SUBSTREAM=MIXED &
412      COMPONENT=NYLON12 ATTRIBUTE=DPN ELEMENT=1
413          DEFINE R2MWN COMP-ATTR-VAR STREAM=R2OLIGO
SUBSTREAM=MIXED &
414      COMPONENT=NYLON12 ATTRIBUTE=MWN ELEMENT=1

```

```

415          DEFINE R3DP  COMP-ATTR-VAR  STREAM=POLY1
SUBSTREAM=MIXED &
416      COMPONENT=NYLON12 ATTRIBUTE=DPN ELEMENT=1
417          DEFINE R3MWN  COMP-ATTR-VAR  STREAM=POLY1
SUBSTREAM=MIXED &
418      COMPONENT=NYLON12 ATTRIBUTE=MWN ELEMENT=1
419      DEFINE R4LL MASS-FLOW STREAM=POLY2 SUBSTREAM=MIXED
&
420      COMPONENT=LL UOM="kg/hr"
421      DEFINE R4NYL MASS-FLOW STREAM=POLY2 SUBSTREAM=MIXED
&
422      COMPONENT=NYLON12 UOM="kg/hr"
423          DEFINE R4DP  COMP-ATTR-VAR  STREAM=POLY2
SUBSTREAM=MIXED &
424      COMPONENT=NYLON12 ATTRIBUTE=DPN ELEMENT=1
425          DEFINE R4MWN  COMP-ATTR-VAR  STREAM=POLY2
SUBSTREAM=MIXED &
426      COMPONENT=NYLON12 ATTRIBUTE=MWN ELEMENT=1
427      DEFINE R5LL MASS-FLOW STREAM=POLYFIN SUBSTREAM=MIXED
&
428      COMPONENT=LL UOM="kg/hr"
429          DEFINE R5NYL  MASS-FLOW  STREAM=POLYFIN
SUBSTREAM=MIXED &
430      COMPONENT=NYLON12 UOM="kg/hr"
431          DEFINE R5DP  COMP-ATTR-VAR  STREAM=POLYFIN
SUBSTREAM=MIXED &
432      COMPONENT=NYLON12 ATTRIBUTE=DPN ELEMENT=1
433          DEFINE R5MWN  COMP-ATTR-VAR  STREAM=POLYFIN
SUBSTREAM=MIXED &
434      COMPONENT=NYLON12 ATTRIBUTE=MWN ELEMENT=1
435      DEFINE R3ADA MASS-FLOW STREAM=POLY1 SUBSTREAM=MIXED
&
436      COMPONENT=ADA UOM="kg/hr"

```

```

437     DEFINE R3CD MASS-FLOW STREAM=POLY1 SUBSTREAM=MIXED
&
438     COMPONENT=DIMER UOM="kg/hr"
439     DEFINE R3H2O MASS-FLOW STREAM=POLY1 SUBSTREAM=MIXED
&
440     COMPONENT=W UOM="kg/hr"
441     DEFINE R3F STREAM-VAR STREAM=FEED SUBSTREAM=MIXED &
442     VARIABLE=MASS-FLOW UOM="kg/hr"
443     DEFINE R2FW MASS-FRAC STREAM=R1OLIGO SUBSTREAM=MIXED
&
444     COMPONENT=W
445     DEFINE R3FW MASS-FRAC STREAM=R2OLIGO SUBSTREAM=MIXED
&
446     COMPONENT=W
447     DEFINE R4ADA MASS-FLOW STREAM=POLY2 SUBSTREAM=MIXED
&
448     COMPONENT=ADA UOM="kg/hr"
449     DEFINE R4CD MASS-FLOW STREAM=POLY2 SUBSTREAM=MIXED
&
450     COMPONENT=DIMER UOM="kg/hr"
451     DEFINE R4H2O MASS-FLOW STREAM=POLY2 SUBSTREAM=MIXED
&
452     COMPONENT=W UOM="kg/hr"
453     DEFINE R4F STREAM-VAR STREAM=POLY2 SUBSTREAM=MIXED
&
454     VARIABLE=MASS-FLOW UOM="kg/hr"
455     DEFINE R5ADA MASS-FLOW STREAM=POLYFIN
SUBSTREAM=MIXED &
456     COMPONENT=ADA UOM="kg/hr"
457     DEFINE R5CD MASS-FLOW STREAM=POLYFIN SUBSTREAM=MIXED
&
458     COMPONENT=DIMER UOM="kg/hr"
459     DEFINE R5H2O MASS-FLOW STREAM=POLYFIN
SUBSTREAM=MIXED &

```

```

460     COMPONENT=W UOM="kg/hr"
461     DEFINE R5F STREAM-VAR STREAM=POLY2 SUBSTREAM=MIXED
&
462     VARIABLE=MASS-FLOW UOM="kg/hr"
463 F   EV=(R3ADA+R3CD+R3LL+R3H2O)/R3F*100
464 F   EV2=(R4ADA+R4CD+R4LL+R4H2O)/R4F*100
465 F   EV3=(R5ADA+R5CD+R5LL+R5H2O)/R5F*100
466     TABULATE 1 "R1NYL/(R1NYL+R1LL)" COL-LABEL="R1CONV"
467     TABULATE 2 "R2NYL/(R2NYL+R2LL)" COL-LABEL="R2CONV"
468     TABULATE 3 "R3NYL/(R3NYL+R3LL)" COL-LABEL="R3CONV"
469     TABULATE 10 "R4NYL/(R4NYL+R4LL)" COL-LABEL="R4CONV"
470     TABULATE 13 "R5NYL/(R5NYL+R5LL)" COL-LABEL="R5CONV"
471     TABULATE 4 "R1DP"
472     TABULATE 5 "R2DP"
473     TABULATE 6 "R3DP"
474     TABULATE 11 "R4DP"
475     TABULATE 14 "R5DP"
476     TABULATE 7 "R1MWN"
477     TABULATE 8 "R2MWN"
478     TABULATE 9 "R3MWN"
479     TABULATE 12 "R4MWN"
480     TABULATE 15 "R5MWN"
481     TABULATE 16 "EV"
482     TABULATE 17 "R2FW*100"
483     TABULATE 18 "R3FW*100"
484     TABULATE 19 "EV2"
485     TABULATE 20 "EV3"
486     VARY STREAM-VAR STREAM=FEED SUBSTREAM=MIXED &
487     VARIABLE=MASS-FLOW UOM="kg/hr"
488     RANGE OPT-LIST=OLIST LIST=5. 10. 15. 20. 25. 30. 35. &
489     40. 45. 50. 55. 60. 65. 70. 75. 80. 85. 90. 95. &
490     100.
491     REINIT BLOCKS=ALL STREAMS=ALL
492

```

```

493 CONV-OPTIONS
494     WEGSTEIN MAXIT=100
495     NEWTON MAXIT=100
496
497 STREAM-REPOR MOLEFLOW MASSFLOW
498
499 PROPERTY-REP PCES NOPARAM-PLUS
500
501 REACTIONS NYLON12 STEP-GROWTH
502     REAC-TYPES REARRANGE=NO EXCHANGE=NO
503     OPTIONS CONC-BASIS="MOL/KG"
504     SPECIES POLYMER=NYLON12
505     REAC-GROUP TNH2 E-GRP / TCOOH N-GRP / BADA EN-GRP / &
506         ACETATE EX-GRP / CYCLO NX-GRP
507     SG-RATE-CON 1 PRE-EXP=1.894E+010 ACT-ENERGY=20828.
508     SG-RATE-CON 2 CAT-SPEC=ADA PRE-EXP=1.211E+010 &
509         ACT-ENERGY=18496.
510     SG-RATE-CON 3 CAT-SPEC=T-COOH PRE-EXP=1.211E+010 &
511         ACT-ENERGY=18496.
512     SG-RATE-CON 4 CAT-SPEC=HAC PRE-EXP=1.211E+010 &
513         ACT-ENERGY=18496.
514     SG-RATE-CON 5 PRE-EXP=1.178E+010 ACT-ENERGY=26772.2
515     SG-RATE-CON 6 CAT-SPEC=ADA PRE-EXP=7534000000. &
516         ACT-ENERGY=24440.8
517     SG-RATE-CON 7 CAT-SPEC=T-COOH PRE-EXP=7534000000. &
518         ACT-ENERGY=24440.8
519     SG-RATE-CON 8 CAT-SPEC=HAC PRE-EXP=7534000000. &
520         ACT-ENERGY=24440.8
521     SG-RATE-CON 9 PRE-EXP=0.
522     RXN-SET 1 NUCLEOPHILE=T-NH2 ELECTRO-GRP=TNH2 &
523         ELECTROPHILE=T-COOH NUCLEO-GRP=TCOOH V-ELECTRO-
GR=BADA &
524         RC-SETS=1 2 3 4
525     RXN-SET 2 NUCLEOPHILE=T-NH2 ELECTRO-GRP=TNH2 &

```

- 526 ELECTROPHILE=ADA NUCLEO-GRP=TCOOH V-ELECTRO-GR=BADA &
 527 RC-SETS=1 2 3 4
 528 RXN-SET 3 NUCLEOPHILE=T-NH2 ELECTRO-GRP=TNH2 &
 529 ELECTROPHILE=HAC NUCLEO-GRP=TCOOH V-ELECTRO-GR=ACETATE &
 530 RC-SETS=1 2 3 4
 531 RXN-SET 4 NUCLEOPHILE=ADA ELECTRO-GRP=TNH2 &
 532 ELECTROPHILE=T-COOH NUCLEO-GRP=TCOOH V-ELECTRO-GR=BADA &
 533 RC-SETS=1 2 3 4
 534 RXN-SET 5 NUCLEOPHILE=ADA ELECTRO-GRP=TNH2 ELECTROPHILE=ADA &
 535 NUCLEO-GRP=TCOOH V-ELECTRO-GR=BADA RC-SETS=1 2 3 4
 536 RXN-SET 6 NUCLEOPHILE=ADA ELECTRO-GRP=TNH2 ELECTROPHILE=HAC &
 537 NUCLEO-GRP=TCOOH V-ELECTRO-GR=ACETATE RC-SETS=1 2 3 4
 538 RXN-SET 7 NUCLEOPHILE=W ELECTRO-GRP=TNH2 ELECTROPHILE=T-NH2 &
 539 NUCLEO-SPEC=T-COOH RC-SETS=5 6 7 8
 540 RXN-SET 8 NUCLEOPHILE=W ELECTRO-GRP=TNH2 ELECTROPHILE=T-NH2 &
 541 NUCLEO-SPEC=B-ADA RC-SETS=5 6 7 8
 542 RXN-SET 9 NUCLEOPHILE=W ELECTRO-GRP=TNH2 ELECTROPHILE=T-NH2 &
 543 NUCLEO-SPEC=T-CHA RC-SETS=5 6 7 8
 544 RXN-SET 10 NUCLEOPHILE=W ELECTRO-GRP=TNH2 ELECTROPHILE=B-ADA &
 545 NUCLEO-SPEC=T-COOH RC-SETS=5 6 7 8
 546 RXN-SET 11 NUCLEOPHILE=W ELECTRO-GRP=TNH2 ELECTROPHILE=B-ADA &
 547 NUCLEO-SPEC=B-ADA RC-SETS=5 6 7 8

548 RXN-SET 12 NUCLEOPHILE=W ELECTRO-GRP=TNH2
 ELECTROPHILE=B-ADA &
 549 NUCLEO-SPEC=T-CHA RC-SETS=5 6 7 8
 550 RXN-SET 13 NUCLEOPHILE=W ELECTRO-GRP=TNH2
 ELECTROPHILE=T-HAC &
 551 NUCLEO-SPEC=T-COOH RC-SETS=5 6 7 8
 552 RXN-SET 14 NUCLEOPHILE=W ELECTRO-GRP=TNH2
 ELECTROPHILE=T-HAC &
 553 NUCLEO-SPEC=B-ADA RC-SETS=5 6 7 8
 554 RXN-SET 15 NUCLEOPHILE=W ELECTRO-GRP=TNH2
 ELECTROPHILE=T-HAC &
 555 NUCLEO-SPEC=T-CHA RC-SETS=9
 556 RXN-SET 16 NUCLEOPHILE=CHA ELECTRO-GRP=TNH2 &
 557 ELECTROPHILE=T-COOH NUCLEO-GRP=TCOOH V-ELECTRO-
 GR=BADA &
 558 RC-SETS=1 2 3 4
 559 RXN-SET 17 NUCLEOPHILE=CHA ELECTRO-GRP=TNH2
 ELECTROPHILE=ADA &
 560 NUCLEO-GRP=TCOOH V-ELECTRO-GR=BADA RC-SETS=1 2 3 4
 561 RXN-SET 18 NUCLEOPHILE=CHA ELECTRO-GRP=TNH2
 ELECTROPHILE=HAC &
 562 NUCLEO-GRP=TCOOH V-ELECTRO-GR=ACETATE RC-SETS=9
 563 SPECIES-GRP T-NH2 TNH2 1 / T-NH2 BADA 1 / T-COOH TCOOH &
 564 1 / T-COOH BADA 1 / ADA TNH2 1 / ADA TCOOH 1 / &
 565 ADA BADA 1 / B-ADA BADA 1 / W TNH2 1 / W TCOOH &
 566 1 / HAC TCOOH 1 / HAC ACETATE 1 / T-HAC ACETATE &
 567 1 / CHA TNH2 1 / CHA CYCLO 1 / T-CHA CYCLO 1
 568 STOIC 1 LL -1. / W -1. / ADA 1.
 569 STOIC 2 ADA -1. / LL 1. / W 1.
 570 STOIC 3 LL -1. / B-ADA 1.
 571 STOIC 4 B-ADA -1. / LL 1.
 572 STOIC 5 LL -1. / ADA -1. / T-NH2 1. / T-COOH 1.
 573 STOIC 6 T-NH2 -1. / T-COOH -1. / LL 1. / ADA 1.
 574 STOIC 7 LL -1. / B-ADA 1.

575 STOIC 8 DIMER -1. / W -1. / T-NH2 1. / T-COOH 1.
576 STOIC 9 T-NH2 -1. / T-COOH -1. / DIMER 1. / W 1.
577 STOIC 10 DIMER -1. / B-ADA 2.
578 STOIC 11 B-ADA -2. / DIMER 1.
579 STOIC 12 DIMER -1. / ADA -1. / T-NH2 1. / T-COOH 1. / &
580 B-ADA 1.
581 STOIC 13 T-NH2 -1. / T-COOH -1. / B-ADA -1. / DIMER &
582 1. / ADA 1.
583 STOIC 14 DIMER -1. / B-ADA 2.
584 STOIC 15 CHA -1. / LL -1. / T-NH2 1. / T-CHA 1.
585 STOIC 16 T-NH2 -1. / T-CHA -1. / CHA 1. / LL 1.
586 RATE-CON 1 598740. 19880.
587 RATE-CON 2 43080000. 17956. CATALYST=ADA
588 RATE-CON 3 43080000. 17956. CATALYST=T-COOH
589 RATE-CON 4 31660000. 17962.
590 RATE-CON 5 2278000000. 16038.7 CATALYST=ADA
591 RATE-CON 6 2278000000. 16038.7 CATALYST=T-COOH
592 RATE-CON 7 2856000000. 22777.
593 RATE-CON 8 1.638E+010 18199.2 CATALYST=ADA
594 RATE-CON 9 1.638E+010 18199.2 CATALYST=T-COOH
595 RATE-CON 10 5.399E+011 26820.
596 RATE-CON 11 43080000. 22242.2 CATALYST=ADA
597 RATE-CON 12 2278000000. 22242.2 CATALYST=T-COOH
598 RATE-CON 13 1.638E+010 22777.
599 RATE-CON 14 5.399E+011 18199.2 CATALYST=ADA
600 RATE-CON 15 1.638E+010 18199.2 CATALYST=T-COOH
601 RATE-CON 16 5.399E+011 26820.
602 RATE-CON 17 5.399E+011 22242.2 CATALYST=ADA
603 RATE-CON 18 5.399E+011 22242.2 CATALYST=T-COOH
604 RATE-CON 19 9.415E+010 26820.
605 RATE-CON 20 5.399E+011 22242.2 CATALYST=ADA
606 RATE-CON 21 5.399E+011 22242.2 CATALYST=T-COOH
607 RATE-CON 22 43080000. 17956. CATALYST=HAC
608 RATE-CON 23 2278000000. 16038.7 CATALYST=HAC

609 RATE-CON 24 1.638E+010 18199.2 CATALYST=HAC
610 RATE-CON 25 5.399E+011 22242.2 CATALYST=HAC
611 RATE-CON 26 1.638E+010 18199.2 CATALYST=HAC
612 RATE-CON 27 5.399E+011 22242.2 CATALYST=HAC
613 RATE-CON 28 5.399E+011 22242.2 CATALYST=HAC
614 RATE-CON 29 8.5778E+011 42000.
615 RATE-CON 30 2.3307E+012 37400. CATALYST=ADA
616 RATE-CON 31 2.3307E+012 37400. CATALYST=T-COOH
617 RATE-CON 32 2.3307E+012 37400. CATALYST=HAC
618 RATE-CON 33 1.2793E+015 51600.
619 RATE-CON 34 3.4761E+015 47000. CATALYST=ADA
620 RATE-CON 35 3.4761E+015 47000. CATALYST=T-COOH
621 RATE-CON 36 3.4761E+015 47000. CATALYST=HAC
622 RATE-CON 37 257010000. 21300.
623 RATE-CON 38 3011000000. 20400. CATALYST=ADA
624 RATE-CON 39 3011000000. 20400. CATALYST=T-COOH
625 RATE-CON 40 3011000000. 20400. CATALYST=HAC
626 RATE-CON 41 191690000. 24469.
627 RATE-CON 42 2245800000. 23569. CATALYST=ADA
628 RATE-CON 43 2245800000. 23569. CATALYST=T-COOH
629 RATE-CON 44 2245800000. 23569. CATALYST=HAC
630 RATE-CON 45 257010000. 21300.
631 RATE-CON 46 3011000000. 20400. CATALYST=ADA
632 RATE-CON 47 3011000000. 20400. CATALYST=T-COOH
633 RATE-CON 48 3011000000. 20400. CATALYST=HAC
634 RATE-CON 49 191690000. 24469.
635 RATE-CON 50 2245800000. 23569. CATALYST=ADA
636 RATE-CON 51 2245800000. 23569. CATALYST=T-COOH
637 RATE-CON 52 2245800000. 23569. CATALYST=HAC
638 RATE-CON 53 383380000. 24469.
639 RATE-CON 54 4491600000. 23569. CATALYST=ADA
640 RATE-CON 55 4491600000. 23569. CATALYST=T-COOH
641 RATE-CON 56 4491600000. 23569. CATALYST=HAC
642 RATE-CON 57 2856000000. 22845.

643 RATE-CON 58 1.638E+010 20107. CATALYST=ADA
644 RATE-CON 59 1.638E+010 20107. CATALYST=T-COOH
645 RATE-CON 60 1.638E+010 20107. CATALYST=HAC
646 RATE-CON 61 9.415E+010 26888.
647 RATE-CON 62 5.399E+011 24151. CATALYST=ADA
648 RATE-CON 63 5.399E+011 24151. CATALYST=T-COOH
649 RATE-CON 64 5.399E+011 24151. CATALYST=HAC
650 POWLAW-EXP 1 LL 1. / W 1.
651 POWLAW-EXP 2 ADA 1.
652 POWLAW-EXP 3 LL 1. / T-NH2 1.
653 POWLAW-EXP 4 B-ADA 1E-010 / T-NH2 1.
654 POWLAW-EXP 5 LL 1. / ADA 1.
655 POWLAW-EXP 6 T-NH2 1E-010 / T-COOH 1E-010 / ADA 1.
656 POWLAW-EXP 7 LL 1E-010 / ADA 1.
657 POWLAW-EXP 8 DIMER 1. / W 1.
658 POWLAW-EXP 9 T-NH2 1E-010 / T-COOH 1E-010 / ADA 1.
659 POWLAW-EXP 10 DIMER 1. / T-NH2 1.
660 POWLAW-EXP 11 B-ADA 1E-010 / T-NH2 1.
661 POWLAW-EXP 12 DIMER 1. / ADA 1.
662 POWLAW-EXP 13 T-NH2 1E-010 / T-COOH 1E-010 / B-ADA &
663 1E-010 / ADA 1.
664 POWLAW-EXP 14 DIMER 1E-010 / ADA 1.
665 POWLAW-EXP 15 CHA 1. / LL 1.
666 POWLAW-EXP 16 T-NH2 1. / T-CHA 1.
667 ASSIGN-URC 1 RC-SETS=1 2 3 22
668 ASSIGN-URC 2 RC-SETS=4 5 6 23
669 ASSIGN-URC 3 RC-SETS=7 8 9 24
670 ASSIGN-URC 4 RC-SETS=10 11 12 25
671 ASSIGN-URC 5 RC-SETS=13 14 15 26
672 ASSIGN-URC 6 RC-SETS=16 17 18 27
673 ASSIGN-URC 7 RC-SETS=19 20 21 28
674 ASSIGN-URC 8 RC-SETS=29 30 31 32
675 ASSIGN-URC 9 RC-SETS=33 34 35 36
676 ASSIGN-URC 10 RC-SETS=37 38 39 40

677 ASSIGN-URC 11 RC-SETS=41 42 43 44
678 ASSIGN-URC 12 RC-SETS=45 46 47 48
679 ASSIGN-URC 13 RC-SETS=49 50 51 52
680 ASSIGN-URC 14 RC-SETS=53 54 55 56
681 ASSIGN-URC 15 RC-SETS=57 58 59 60
682 ASSIGN-URC 16 RC-SETS=61 62 63 64