



MODELAGEM DE UM REATOR TUBULAR BIFÁSICO DO TIPO *LOOP*  
PARA A POLIMERIZAÇÃO DO PROPENO

Tahyná Barbalho Fontoura

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadores: José Carlos Costa da Silva Pinto  
Príamo Albuquerque Melo  
Junior

Rio de Janeiro

Março de 2016

MODELAGEM DE UM REATOR TUBULAR BIFÁSICO DO TIPO *LOOP*  
PARA A POLIMERIZAÇÃO DO PROPENO

Tahyná Barbalho Fontoura

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Examinada por:

---

Prof. José Carlos Costa da Silva Pinto, D.Sc.

---

Prof. Príamo Albuquerque Melo Junior, D.Sc.

---

Prof. Verônica Callado, D.Sc.

---

Prof. Mauro Alfredo Soto Oviedo, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

MARÇO DE 2016

Fontoura, Tahyná Barbalho

Modelagem de um reator tubular bifásico do tipo *LOOP* para a polimerização do propeno/Tahyná Barbalho Fontoura. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2016.

XIX, 104 p.: il.; 29, 7cm.

Orientadores: José Carlos Costa da Silva Pinto

Príamo Albuquerque Melo Junior

Dissertação (mestrado) – UFRJ/COPPE/Programa de Engenharia Química, 2016.

Referências Bibliográficas: p. 92 – 96.

1. Reator *loop*. 2. Polipropileno. 3. Sistema bifásico. 4. Balanço populacional. 5. DTP. I. Pinto, José Carlos Costa da Silva *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

*A minha família*

# Agradecimentos

Agradeço

**A Deus,**

Em primeiro lugar agradeço a Ele por todas as lutas enfrentadas e vitórias alcançadas. Agradeço pela dádiva da vida, pelas oportunidades dadas e pela família e amigos que estiveram presentes em todos os momentos.

**A meus pais, Kaku e Mainha,**

Sem dúvida, são os principais responsáveis por todo meu crescimento. Agradeço por todo o amor, carinho, apoio, incentivo, educação e compreensão ao longo de toda a minha vida. Agradeço pelos pais incomparáveis que são e sempre serão!

**A minhas irmãs, Tahyara e Maria,**

Pelas companheiras que são. Por estarem sempre presentes em todas as horas em que precisei, seja brigando, apoiando, rindo ou chorando.

**A Vovô,**

Pelo apoio e incentivo que recebi durante toda minha vida. Agradeço pela "laminha" de todo mês!

**A meus orientadores, os Professores Zé e Príamo,**

Por todos os ensinamentos e atenção fundamentais à elaboração deste trabalho. Agradeço pela confiança que tiveram no meu trabalho, pela ajuda e pela motivação nos momentos de dúvidas.

**Aos amigos, Luiz, Iêda, Roger, Millene, Jéssica e Letícia,**

Por todo o apoio e incentivo durante minha trajetória acadêmica. Agradeço por cada risada, choro, dúvida e questão compartilhada durante nossos cinco anos de graduação. Em especial a Luiz, por estar sempre presente mesmo que distante.

**Aos amigos e companheiros de mestrado, Neto, Débora, Fellipe, Mayara, Mariana, Afrânio, Pedro, Letícia e Carol,**

Pela amizade, apoio e carinho que tenho recebido ao longo desses dois anos. Agradeço por estarem presentes nos melhores e piores momentos que tivemos aqui no Rio.

**Ao pessoal da G-130, Gobério, Alessandra, Cauê, Felipe, Maurício, Tiago, Mayara, Afrânio, Hudson, Jimena, Rafael e Bruno Oechsler,**

Por serem os melhores companheiros de trabalho! Agradeço pelas enriquecedoras conversas no famoso "sofazinho da G130" e por toda experiência compartilhada.

**Aos amigos Débora, Neto e Gobério,**

Por serem minha família carioca. Agradeço enormemente por todo carinho e apoio que facilitaram minha vida aqui no Rio. A Débora, pelo companheirismo de todos os dias. A Gobério, pelas conversas diárias que tanto me acrescentaram. A Neto, pela orientação e ajuda indispensáveis ao meu trabalho.

Ao Programa de Engenharia Química da COPPE, pela oportunidade de estudar em um dos melhores cursos de pós-graduação em engenharia química do país.

À CAPES, pelo suporte financeiro durante o desenvolvimento deste trabalho.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

## MODELAGEM DE UM REATOR TUBULAR BIFÁSICO DO TIPO *LOOP* PARA A POLIMERIZAÇÃO DO PROPENO

Tahyná Barbalho Fontoura

Março/2016

Orientadores: José Carlos Costa da Silva Pinto  
Príamo Albuquerque Melo Junior

Programa: Engenharia Química

A maioria dos processos de produção de polipropileno é baseada em reatores tubulares do tipo *loop*, uma vez que são extremamente vantajosos, quando comparados aos reatores clássicos de polimerização, devido à elevada razão área/volume e à distribuição de tempos de residência. O presente trabalho preocupou-se com a modelagem matemática bifásica desse equipamento para a polimerização em massa do propeno. A construção do modelo consistiu no estabelecimento de equações que descrevem os balanços de massa e energia transientes dentro do reator para cada fase do sistema, além de expressões que representam as taxas de reação e de transferência de calor e massa entre as fases. Foi incluída também uma equação de balanço populacional como intuito de explicar a evolução temporal e espacial da distribuição dos tamanhos de partícula (DTP). Para resolução do modelo matemático, fez-se uso da técnica de discretização de diferenças finitas e do método de integração BDF de ordem variável, com passos múltiplos. O modelo foi implementado no software MATLAB<sup>®</sup>. Foi feito um estudo de sensibilidade do modelo frente a variação de parâmetros, como razão de reciclo e coeficientes de transferência de calor e massa entre as fases. Constatou-se que o modelo é capaz de descrever os fenômenos envolvidos de forma satisfatória, além de fornecer informações a respeito da dinâmica de partícula de polímero em crescimento.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

## TWO-PHASE MODELING OF A TUBULAR LOOP REACTOR FOR POLYMERIZATION OF PROPYLENE

Tahyná Barbalho Fontoura

March/2016

Advisors: José Carlos Costa da Silva Pinto  
Príamo Albuquerque Melo Junior

Department: Chemical Engineering

Most polypropylene production processes are based on tubular loop reactors, as the use of these reactors is more advantageous when are compared to classical polymerization reactors, due to the higher surface/volume ratio and their characteristic residence time distributions. This work studied the two-phase mathematical modeling of tubular loop reactors for the bulk polymerization of propylene. The model consisted of transient mass and energy balances within the reactor for each phase of the system. Additional expressions, were used to represent reaction rates and heat and mass transfer rates between the phases. A population balance equation was also included in order to describe the temporal and spatial evolution of the particle size distribution (PSD). In order to solve the mathematical model, a finite difference discretization technique was used with a BDF integration method, with variable order and multiple steps. The model was implemented in MATLAB<sup>®</sup>. A sensitivity study was performed, by varying model parameters such as the recycling rate and heat and mass transfer coefficients between the phases. It was found that the model is able to describe the reaction phenomena satisfactorily, providing information about the dynamic evolution of the growing polymer particles.



# Sumário

|  |          |
|--|----------|
| Agradecimentos   | v        |
| Lista de Figuras   | xii      |
| Lista de Tabelas   | xvi      |
| Lista de Símbolos  | xvii     |
| Lista de Abreviaturas                                    | xix      |
| <b>1 Introdução</b>                                      | <b>1</b> |
| 1.1 Motivação . . . . .                                  | 1        |
| 1.2 Objetivos . . . . .                                  | 3        |
| 1.3 Estrutura da dissertação . . . . .                   | 4        |
| <b>2 Revisão bibliográfica</b>                           | <b>5</b> |
| 2.1 O polipropileno . . . . .                            | 5        |
| 2.1.1 Reação de polimerização do polipropileno . . . . . | 5        |
| 2.2 Catalisadores Ziegler-Natta . . . . .                | 6        |
| 2.2.1 Catalisadores de primeira geração . . . . .        | 8        |
| 2.2.2 Catalisadores de segunda geração . . . . .         | 9        |
| 2.2.3 Catalisadores de terceira geração . . . . .        | 9        |
| 2.2.4 Catalisadores de quarta geração . . . . .          | 9        |
| 2.2.5 Catalisadores de quinta geração . . . . .          | 10       |

|          |  |           |
|----------|--|-----------|
| 2.2.6    | Catalisadores de sexta geração - metallocênicos . . . . .  | 10        |
| 2.3      | A pré-polimerização . . . . .  | 10        |
| 2.4      | Processos de obtenção do polipropileno . . . . .   | 12        |
| 2.4.1    | Processos de polimerização em lama ( <i>slurry</i> ) . . . . .                                       | 12        |
| 2.4.2    | Processos de polimerização em solução . . . . .  | 13        |
| 2.4.3    | Processos de polimerização em fase gás . . . . .   | 14        |
| 2.4.4    | Processos de polimerização em massa ( <i>bulk</i> ) . . . . .  | 16        |
| 2.5      | Reatores tubulares do tipo <i>loop</i> . . . . .   | 20        |
| 2.5.1    | Utilização do balanço populacional na modelagem de reatores<br>de polimerização do propeno . . . . . | 24        |
| 2.6      | Considerações finais . . . . .   | 26        |
| <b>3</b> | <b>Metodologia</b>   | <b>28</b> |
| 3.1      | Modelo cinético . . . . .  | 30        |
| 3.2      | Modelagem do reator tubular do tipo <i>loop</i> . . . . .  | 34        |
| 3.2.1    | Balanço populacional . . . . .   | 37        |
| 3.2.2    | Balanço de massa para a fase líquida . . . . .   | 38        |
| 3.2.3    | Balanço de massa por componente para a fase sólida . . . . .   | 39        |
| 3.2.4    | Balanço de energia . . . . .   | 40        |
| 3.3      | Equações constitutivas . . . . .   | 44        |
| 3.3.1    | Transferência de calor e massa entre as fases . . . . .  | 45        |
| 3.3.2    | Coefficientes de difusividade mássica e condutividade térmica . . . . .                              | 48        |
| 3.3.3    | Propriedades físicas . . . . .   | 49        |
| 3.4      | Resolução numérica do modelo . . . . .   | 50        |
| 3.5      | Considerações finais . . . . .   | 54        |
| <b>4</b> | <b>Resultados e Discussão</b>  | <b>55</b> |
| 4.1      | Parâmetros da simulação . . . . .  | 55        |
| 4.2      | Convergência de malha . . . . .  | 57        |

|          |   |           |
|----------|---|-----------|
| 4.3      | Avaliação do modelo . . . . .                     | 60        |
| 4.3.1    | Fechamento do balanço de massa . . . . .          | 60        |
| 4.3.2    | Sensibilidade a casos extremos . . . . .          | 61        |
| 4.4      | Análise do nível de mistura . . . . .             | 81        |
| 4.4.1    | Influência da velocidade de escoamento . . . . .  | 81        |
| 4.4.2    | Influência na DTP . . . . .                       | 84        |
| <b>5</b> | <b>Conclusões e sugestões</b>                     | <b>90</b> |
| 5.1      | Sugestões para trabalhos futuros . . . . .        | 91        |
|          | <b>Referências Bibliográficas</b>                 | <b>92</b> |
|          | <b>Apêndices</b>                                  | <b>97</b> |
| <b>A</b> | <b>Desenvolvimento dos modelos intermediarios</b> | <b>98</b> |

# Lista de Figuras

|      |   |    |
|------|---|----|
| 1.1  | Consumo global de poliolefinas em 2009. PEAD – polietileno de alta densidade; PEBD – polietileno de baixa densidade; PEUBD – polietileno de ultra baixa densidade (CHEMSYSTEMS CO, 2010). . . . . | 2  |
| 1.2  | Consumo nacional de resinas poliméricas (ABIPLAST, 2015). . . . .   | 2  |
| 2.1  | Formas dos estereoisômeros do PP. . . . .   | 6  |
| 2.2  | Etapas no processo de produção de PP para cada geração de catalisadores REGINATO (2001). . . . .  | 7  |
| 2.3  | Conversão entre as formas cristalinas do $TiCl_3$ .((ZACCA, 1995)). . . . .   | 8  |
| 2.4  | Esquema do processo <i>Hercules</i> de produção em lama do PP (MOORE, 1996). . . . .  | 13 |
| 2.5  | Esquema do processo <i>Eastman</i> de produção em solução do PP (MOORE, 1996). . . . .  | 15 |
| 2.6  | Esquema do processo <i>Novolen</i> de produção em fase gás do PP (DE LUCCA, 2007). . . . .  | 16 |
| 2.7  | Esquema do processo <i>Unipol</i> de produção em fase gás do PP (MOORE, 1996) . . . . .   | 16 |
| 2.8  | Esquema do processo <i>Rexall</i> de produção em massa do PP (MOORE, 1996). . . . .   | 17 |
| 2.9  | Esquema do processo <i>Spheripol</i> de produção em massa do PP (MOORE, 1996). . . . .  | 20 |
| 2.10 | Reator <i>loop</i> (REGINATO, 2001). . . . .  | 21 |
| 2.11 | Representação do reator <i>loop</i> utilizada por ZACCA e RAY (1993). . . . .   | 23 |

|      |   |    |
|------|---|----|
| 2.12 | Reator <i>loop</i> do processo <i>Fujian Petrochemical Company</i> (LUO <i>et al.</i> , 2007). . . . .  | 24 |
| 3.1  | Fluxograma do procedimento de modelagem adotado. . . . .  | 29 |
| 3.2  | Diagrama representativo da modelagem do reator <i>loop</i> . . . . .  | 35 |
| 3.3  | Diagrama representativo das etapas de transferência de massa entre as fases (DE FREITAS, 1998). . . . .   | 45 |
| 3.4  | Perfil de concentração de monômero para a transferência de massa (DE FREITAS, 1998). . . . .  | 46 |
| 3.5  | Discretização das coordenadas $z$ e $m$ do reator. . . . .  | 51 |
| 4.1  | Distribuição de tamanho de partículas da alimentação. Distribuição normal com média e desvio padrão iguais a $\mu = 200 \cdot 10^{-4}cm$ e $\sigma = 127 \cdot 10^{-4}cm$ , respectivamente. . . . .  | 56 |
| 4.2  | Perfil axial da fração volumétrica da fase líquida no estado estacionário obtido no estudo de convergência de malha para os modelos da classe 1 (Figura 4.2a) e 2 (Figura 4.2b). . . . .  | 59 |
| 4.3  | Estudo de convergência de malha para os modelos da classe 2. Na Figura 4.3a tem-se o perfil axial da função de densidade de partículas para a partícula de menor tamanho. Na Figura 4.3b encontra-se a evolução do tamanho de partículas na saída do reator no estado estacionário. . . . .   | 60 |
| 4.4  | Evolução da taxa de transferência de massa para os modelos M4 e M5, com a variação do diâmetro da partícula. . . . .  | 62 |
| 4.5  | Evolução da taxa de transferência de massa para os modelos M1 a M3, com a variação do diâmetro da partícula. . . . .  | 62 |
| 4.6  | Perfil temporal da fração volumétrica da fase líquida para a saída do reator. Linha tracejada: transferência de massa entre as fases nula ( $r_m=0$ ); Linha cheia: $d_P = 100 \cdot 10^{-4}cm$ ; Linha traço-ponto: $d_P = 500 \cdot 10^{-4}cm$ . Modelo M1: Figura 4.6a, Modelo M2: Figura 4.6b, Modelo M3: Figura 4.6c . . . . . | 63 |

|      |  |    |
|------|--|----|
| 4.7  | Perfil temporal da concentração de monômero na fase sólida para a saída do reator. Linha tracejada: transferência de massa entre as fases nula ( $r_m=0$ ); Linha cheia: $d_P = 100 \cdot 10^{-4}cm$ ; Linha traço-ponto: $d_P = 500 \cdot 10^{-4}cm$ . Modelo M1: Figura 4.7a, Modelo M2: Figura 4.7b, Modelo M3: Figura 4.7c . . . . . | 65 |
| 4.8  | Conversão de monômero ao longo do tempo na saída do reator. Linha tracejada: transferência de massa entre as fases nula ( $r_m=0$ ); Linha cheia: $d_P = 100 \cdot 10^{-4}cm$ ; Linha traço-ponto: $d_P = 500 \cdot 10^{-4}cm$ . Modelo M2: Figura 4.8a, Modelo M3: Figura 4.8b . . . . .  | 66 |
| 4.9  | Taxa de produção de PP ao longo do tempo na saída do reator. Linha tracejada: transferência de massa entre as fases nula ( $r_m=0$ ); Linha cheia: $d_P = 100 \cdot 10^{-4}cm$ ; Linha traço-ponto: $d_P = 500 \cdot 10^{-4}cm$ . Modelo M2: Figura 4.9a, Modelo M3: Figura 4.9b . . . . .   | 67 |
| 4.10 | Distribuição do tamanho de partículas. Linha tracejada: $r_m = 0$ ; Linha cheia: $r_m \neq 0$ . Modelo M4: Figura 4.10a, Modelo M5: Figura 4.10b . . . . .   | 68 |
| 4.11 | Perfil temporal da fração volumétrica da fase líquida para a saída do reator. Linha tracejada: $r_m = 0$ ; Linha cheia: $r_m \neq 0$ . Modelo M4: Figura 4.11a, Modelo M5: Figura 4.11b . . . . .  | 69 |
| 4.12 | Conversão de monômero ao longo do tempo na saída do reator. Linha tracejada: $r_m = 0$ ; Linha cheia: $r_m \neq 0$ . Modelo M4: Figura 4.12a, Modelo M5: Figura 4.12b . . . . .  | 70 |
| 4.13 | Taxa de produção de PP ao longo do tempo na saída do reator. Linha tracejada: $r_m = 0$ ; Linha cheia: $r_m \neq 0$ . Modelo M4: Figura 4.13a, Modelo M5: Figura 4.13b . . . . .   | 71 |
| 4.14 | Evolução da taxa de transferência de calor para os modelos M4 e M5 com a variação do diâmetro da partícula. . . . .  | 72 |
| 4.15 | Perfil temporal de temperatura na saída do reator. Linha tracejada: $r_c = 0$ ; Linha cheia: $r_c \neq 0$ . Modelo M4: Figura 4.15a, Modelo M5: Figura 4.15b . . . . .   | 73 |
| 4.16 | Perfil temporal de temperatura na saída do reator. Linha tracejada: $r_c = 0$ ; Linha cheia: $r_c \neq 0$ . Modelo M4: Figura 4.16a, Modelo M5: Figura 4.16b . . . . .   | 74 |

|      |  |     |
|------|--|-----|
| 4.17 | Distribuição do tamanho de partículas. Linha tracejada: $r_c = 0$ ; Linha cheia: $r_c \neq 0$ . Modelo M4: Figura 4.17a, Modelo M5: Figura 4.17b . . . . .   | 75  |
| 4.18 | Evolução da taxa de transferência de calor para o modelo M3 com a variação do diâmetro da partícula. . . . .   | 76  |
| 4.19 | Perfil temporal de temperatura nas fases sólida (Figura 4.19a) e líquida (Figura 4.19b) na saída do reator. Linha tracejada: transferência de calor entre as fases nula ( $r_c = 0$ ); Linha cheia: $d_P = 100 \cdot 10^{-4}cm$ ; Linha traço-ponto: $d_P = 500 \cdot 10^{-4}cm$ . . . . . | 77  |
| 4.20 | Perfil temporal de temperatura na fase líquida na saída do reator. Linha cheia: $U \approx 0$ ; Linha tracejada: $U > 0$ . Modelo M3: Figura 4.20a, Modelo M4: Figura 4.20b e Modelo M5: Figura 4.20c . . . . .  | 79  |
| 4.21 | Perfil temporal de temperatura na fase líquida na saída do reator. Linha cheia: $U \approx 0$ ; Linha tracejada: $U > 0$ . Modelo M3: Figura 4.21a, Modelo M4: Figura 4.21b e Modelo M5: Figura 4.21c . . . . .  | 80  |
| 4.22 | Velocidade de escoamento das fases para diferentes valores de $Rec$ . Líquida Figuras 4.22a e 4.22b, Sólida Figuras 4.22c e 4.22d. . . . .   | 83  |
| 4.23 | Evolução da DTP ao longo do diâmetro da partícula. Figura 4.23a: $Rec = 1.5$ ; Figura 4.23b: $Rec = 15$ ; Figura 4.23c: $Rec = 150$ . . . . .  | 85  |
| 4.24 | Perfil de concentração de monômero. Figura 4.27a: $Rec = 1.5$ ; Figura 4.27b: $Rec = 15$ ; Figura 4.27c: $Rec = 150$ . . . . .   | 86  |
| 4.25 | Perfil espacial de concentração de monômero nas fases. Figura 4.27a: $Rec = 1.5$ ; Figura 4.27b: $Rec = 15$ ; Figura 4.27c: $Rec = 150$ . . . . .  | 87  |
| 4.26 | Perfil espacial de temperatura na sólida. Figura 4.27a: $Rec = 1.5$ ; Figura 4.27b: $Rec = 15$ ; Figura 4.27c: $Rec = 150$ . . . . .   | 88  |
| 4.27 | Evolução da DTP ao longo do reator e do tamanho de partículas. Figura 4.27a: $Rec = 1.5$ ; Figura 4.27b: $Rec = 15$ ; Figura 4.27c: $Rec = 150$ . . . . .  | 89  |
| A.1  | Representação do reator tubular bifásico . . . . .   | 98  |
| A.2  | Representação do reator tubular bifásico não-isotérmico . . . . .  | 102 |

# Lista de Tabelas

|     |   |    |
|-----|---|----|
| 2.1 | Desempenho dos catalisadores Ziegler-Natta convencionais com os catalisadores metallocênicos. Adaptado de MARQUES <i>et al.</i> (1998). . . . .         | 11 |
| 3.1 | Características dos modelos desenvolvidos. . . . .  | 29 |
| 3.2 | Etapas do mecanismo de polimerização do propeno. . . . .  | 31 |
| 3.3 | Propriedades físicas do propeno (PINTO, 1999) . . . . .   | 49 |
| 3.4 | Propriedades físicas dos constituintes (PINTO, 1999) . . . . .  | 50 |
| 4.1 | Dados operacionais do reator <i>loop</i> (ROSA, 2013; ZACCA, 1995). . . . .   | 55 |
| 4.2 | Dados da alimentação. . . . .   | 56 |
| 4.3 | Constantes cinéticas do mecanismo reacional utilizado, expressas na forma clássica de Arrhenius: $k = k_0 \exp(-E_a/(R \cdot T))$ (ROSA, 2013). . . . . | 57 |
| 4.4 | Parâmetros físicos . . . . .  | 57 |
| 4.5 | Erro relativo para diferentes malhas . . . . .  | 59 |
| 4.6 | Vazões mássicas iniciais e finais para cada modelo . . . . .  | 61 |



# Lista de Símbolos

|              |   |
|--------------|---|
| $C^S$        | Concentração total de sólidos [ $g/cm^3$ ], p. 38                       |
| $C_P^j$      | Capacidade calorífica da fase j [ $cal/gK$ ], p. 42                     |
| $C_i^L$      | Concentração do componente i na fase líquida [ $g/cm^3$ ], p. 38        |
| $C_i^S$      | Concentração do componente i na fase sólida [ $g/cm^3$ ], p. 40         |
| $C_i^{S*}$   | Concentração do componente i no equilíbrio de fases [ $g/cm^3$ ], p. 46 |
| $D_M$        | Coefficiente de dispersão mássica [ $cm^2/s$ ], p. 38                   |
| $D_T$        | Coefficiente de dispersão térmica [ $cal/cm.sK$ ], p. 42                |
| $D_c$        | Coefficiente de condutividade térmica [ $cal/(s\ cm\ K)$ ], p. 57       |
| $D_m$        | Coefficiente de difusão molecular mássica [ $cm^2/s$ ], p. 57           |
| $H$          | Constante de equilíbrio entre as fases, p. 47                           |
| $K$          | Coefficiente global de transferência de massa [ $cm/s$ ], p. 46         |
| $N_P$        | Concentração total de partículas [Nº de partículas/ $cm^3$ ], p. 38     |
| $R_i$        | Taxa de reação do componente i [ $mol/cm^3 \cdot s$ ], p. 40            |
| $S$          | Área da seção transversal do reator [ $cm^2$ ], p. 38                   |
| $Sh$         | Número de Sherwood, p. 48   |
| $T^j$        | Temperatura da fase j [ $K$ ], p. 46                                    |
| $T_C$        | Temperatura da camisa de refrigeração [ $K$ ], p. 42                    |
| $U_t$        | Coefficiente de troca térmica [ $cal/cm^2.sK$ ], p. 42                  |
| $\Delta H_P$ | Calor da reação de polimerização [ $cal/mol$ ], p. 42                   |

|                 |   |
|-----------------|---|
| $\Delta V$      | Volume total do reator [ $cm^3$ ], p. 38                                      |
| $\bar{v}$       | Velocidade média de escoamento [ $cm/s$ ], p. 37                              |
| $\mu^L$         | Viscosidade do líquido [ $g/cm/s$ ], p. 48                                    |
| $\nu^L$         | Viscosidade cinemática do líquido [ $cm^2/s$ ], p. 48                         |
| $\rho^j$        | Massa específica da fase j [ $g/cm^3$ ], p. 42                                |
| $\varepsilon^L$ | Fração volumétrica da fase líquida, p. 38                                     |
| $\varepsilon^S$ | Fração volumétrica da fase sólida, p. 40                                      |
| $a_p$           | Área de uma partícula [ $cm^2$ ], p. 46                                       |
| $d$             | Diâmetro interno do tubo [ $cm$ ], p. 42                                      |
| $f$             | Função de distribuição de tamanho de partículas, p. 37                        |
| $h$             | Coefficiente de transferência de calor entre as fases [ $cal/scm^2K$ ], p. 46 |
| $k_B$           | Constante de Boltzman [ $1,38 \cdot 10^{-16} g cm^2/(s^2K)$ ], p. 49          |
| $m_{i,L}$       | Massa total do componente i na fase líquida [ $g$ ], p. 38                    |
| $r_c$           | Taxa de transferência de calor entre as fases [ $cal/s$ ], p. 42              |
| $r_m$           | Taxa de transferência de massa entre as fases [ $g/s$ ], p. 38                |
| $w$             | Fração mássica, p. 47   |
| $x$             | Fração molar, p. 47   |
| B               | Taxa de nascimento de partículas, p. 37                                       |
| D               | Taxa de morte de partículas, p. 37  |
| Nu              | Número de Nusselt, p. 48  |
| Pr              | Número de Prandtl, p. 48  |
| R               | Espaço de fase de partículas, p. 37   |
| Re              | Número de Reynolds, p. 48   |
| Sc              | Número de Schmidt, p. 48  |

# Lista de Abreviaturas

|       |  |
|-------|--|
| DMM   | Distribuição de Massas Molares, p. 3, 20     |
| DTP   | Distribuição de Tamanhos de Partículas, p. 3 |
| FBR   | Fluidized Bed Reactor, p. 25                 |
| PEAD  | Polietileno de Alta Densidade, p. 1          |
| PEBD  | Polietileno de Baixa Densidade, p. 1         |
| PEUBD | Polietileno de Ultra Baixa Densidade, p. 1   |
| PE    | Polietileno, p. 1                            |
| PP    | Polipropileno, p. 1                          |

# Capítulo 1

## Introdução

### 1.1 Motivação

Polioléfinas são os polímeros mais utilizados atualmente, consistindo principalmente de polietileno (PE) e polipropileno (PP)<sup>1</sup>. O polietileno inclui a família de homopolímeros de etileno e copolímeros de etileno, com até 20% em massa de outros comonômeros, tais como 1-buteno, 1-hexeno e 1-octeno. O polipropileno inclui os homopolímeros de propileno e copolímeros de propileno com até 10% em massa de etileno copolimerizado. Tanto o PE quanto o PP são produzidos por vários processos, como em fase gasosa, suspensão, solução e alta pressão (CHUM e SWOGGER, 2008).

As poliolefinas são alternativas extremamente atrativas na maioria das aplicações, pois apresentam benefícios como (i) baixa densidade; (ii) reciclagem fácil; (iii) boa processabilidade e (iv) baixo custo, quando comparado à madeira, metais ou mesmo a outros materiais poliméricos. Essa versatilidade, aliada à boa relação custo/benefício, tem mantido a indústria de poliolefinas em contínuo crescimento e desenvolvimento.

Segundo CHUM e SWOGGER (2008), em 2005 o mercado de PE foi estimado em 65 milhões de toneladas, com uma taxa de crescimento de 6% no consumo em relação ao ano anterior. Para PP, o mercado foi de 40 milhões de toneladas com uma taxa anual de crescimento de 8%. Em 2009, a demanda global de poliolefinas foi estimada em 113 milhões de toneladas (CHEMSYSTEMS CO, 2010). Apresenta-se, na Figura 1.1, o mercado de poliolefinas no ano de 2009 e na Figura 1.2 a demanda nacional de polímeros no ano de 2014.

---

<sup>1</sup>A nomenclatura formal, definida pela IUPAC, é poli(eteno) e poli(propeno), respectivamente. Porém, por simplicidade, nesta dissertação o jargão industrial será privilegiado.

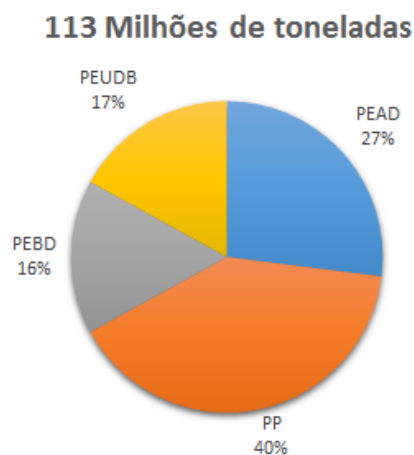


Figura 1.1: Consumo global de poliolefinas em 2009. PEAD – polietileno de alta densidade; PEBD – polietileno de baixa densidade; PEUBD – polietileno de ultra baixa densidade (CHEMSYSTEMS CO, 2010).

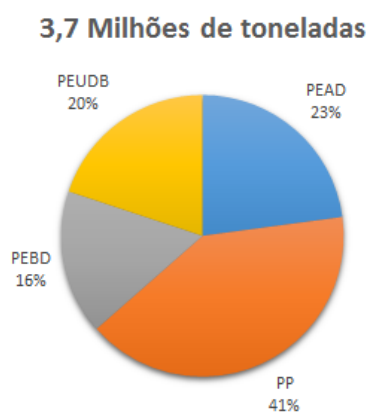


Figura 1.2: Consumo nacional de resinas poliméricas (ABIPLAST, 2015).

Como pode ser observado nas Figuras 1.1 e 1.2, os mercados nacional e global de poliolefinas são muito expressivos e continuam em expansão, o que requer a instalação, manutenção e ampliação de unidades operacionais em diversos lugares do mundo. Isso gera uma forte demanda por elaboração e execução dos projetos e o desenvolvimento de novas tecnologias. Para tais avanços, pode-se usufruir do uso de ferramentas computacionais, tais como modelagem matemática, estimação de parâmetros e simulação de processos, fontes importantes de informações na confecção de novos projetos e desenvolvimento de novas tecnologias (MERQUIOR *et al.*, 2003).

É importante ressaltar que a modelagem matemática de sistemas de reação convencionais é usualmente diferente da modelagem de sistemas de polimerização, uma vez que reatores de polimerização são altamente exotérmicos, apresentam não linearidades significativas, em muitos casos são multifásicos, apresentam grandes variações do comportamento reológico com o andamento da reação e possuem mecanismos de polimerização que são extremamente sensíveis a contaminantes (DE FREI-

TAS, 1998).

Além disso, quando se descrevem os reatores de polimerização, a preocupação usualmente extrapola os conceitos usuais de conversão e seletividade da reação, uma vez que polímeros devem atender qualidades especificadas que dependem das características estruturais das moléculas que influenciam as propriedades finais de uso de forma significativa (DE FREITAS, 1998; MACHADO, 2000). Modelos para descrever a distribuição de massas molares (DMM) podem ser encontrados na literatura em grande número. Porém, a relação entre a dinâmica do reator, a distribuição de tamanhos de partículas (DTP) e a morfologia das cadeias poliméricas em sistemas heterogêneos de polimerização não se encontra ainda bem estabelecida.

Na área de polimerização em massa do propeno baseada em reatores tubulares do tipo *loop*, o cenário é bastante parecido. Pode-se dividir os modelos matemáticos desenvolvidos para descrever esses processos em dois grandes grupos: (i) modelos dinâmicos com reação pseudo-homogênea e (ii) modelos no estado estacionário com reação heterogênea. Entre os modelos do primeiro grupo, destacam-se o modelo proposto por ZACCA e RAY (1993), o qual representa o reator por meio de um modelo dinâmico distribuído, e o modelo apresentado por REGINATO (2001), que é baseado em um CSTR não ideal. No segundo grupo aponta-se o modelo sugerido por LUO *et al.* (2009), que faz uso de um balanço populacional no estado estacionário para descrever a DTP do polipropileno produzido nos reatores tubulares do tipo *loop*.

Esta breve descrição mostra que a construção de um modelo dinâmico heterogêneo para a produção de polipropileno em reatores industriais do tipo *loop* ainda constitui uma lacuna na literatura, a despeito da reação ocorrer na presença de duas fases. Um modelo desta complexidade pode permitir uma análise aprofundada das relações de transferência de calor e massa que ocorrem entre as fases e sua influência sobre a DTP do produto final.

## 1.2 Objetivos

O principal propósito dessa dissertação é o desenvolvimento de um modelo matemático dinâmico distribuído e bifásico para o reator tubular do tipo *loop* para descrever a polimerização em massa de propeno. Nesse escopo, os seguintes objetivos específicos devem ser satisfeitos:

- modelagem matemática de um reator tubular heterogêneo para a polimerização em massa do propeno;
- avaliação da influência da vazão de reciclo sobre a DTP do produto final;

- avaliação da influência da transferência de calor e massa entre as fases sobre a DTP do produto final.

Como resultado principal obtido, destaca-se a formulação de um modelo matemático fenomenológico de um reator tubular do tipo *loop*, implementado em um código computacional, capaz de simular dados operacionais do processo.

### 1.3 Estrutura da dissertação

O trabalho foi dividido em cinco capítulos, incluindo essa breve introdução. No Capítulo 2, descrevem-se aspectos importantes de polimerização do propeno e dos principais processos de produção, com ênfase nos processos baseados em reatores tubulares do tipo *loop*. Faz-se também um levantamento do estado da arte sobre a modelagem desses reatores e sobre a modelagem bifásica de sistemas poliméricos, baseada em balanços populacionais. No Capítulo 3 apresenta-se a metodologia empregada, incluindo a apresentação da modelagem cinética e fluidodinâmica, e a exposição das técnicas numéricas utilizadas para resolução do modelo. No Capítulo 4 são expostos os resultados e discussões referentes às simulações obtidas com o modelo desenvolvido. Apresentam-se também os resultados das avaliações dos modelos intermediários, feitas ao longo do desenvolvimento do modelo. Além disso, alguns estudos a respeito do nível de mistura do reator também são apresentados. Finalmente, no Capítulo 5, são destacadas as principais conclusões alcançadas e apresentadas algumas sugestões para pesquisas futuras. Na sequência, são apresentadas as referências bibliográficas utilizadas na presente dissertação.

Esse trabalho foi integralmente desenvolvido no LMSCP (Laboratório de Modelagem, Simulação e Controle de Processos), no Programa de Engenharia Química (PEQ) da COPPE (Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia) da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ).

# Capítulo 2

## Revisão bibliográfica

### 2.1 O polipropileno

O polipropileno (PP) é um termoplástico obtido por intermédio de polimerização do monômero propileno. Foi desenvolvido na década de 1950 e é o primeiro material plástico produzido industrialmente por um processo de polimerização estereoespecífica. O PP é uma resina de baixa densidade que oferece um bom equilíbrio de propriedades térmicas, químicas e elétricas, acompanhadas de uma resistência ao impacto moderada. Também é conhecido como um “polietileno melhorado” já que o mesmo pode substituir o PE em diversas aplicações. Devido a suas propriedades, o PP é considerado um polímero extremamente versátil, sendo empregado em vários setores da indústria automobilística, de embalagens, de construção, têxtil, biomédica e alimentícia. A versatilidade das aplicações levou o PP a ser tornar um dos polímeros mais utilizados atualmente (ODIAN, 2004).

#### 2.1.1 Reação de polimerização do polipropileno

O PP é produzido a partir da polimerização do propeno (ou propileno), que é um hidrocarboneto insaturado de fórmula  $C_3H_6$ , obtido principalmente do craqueamento da nafta. Sob a ação de catalizadores Ziegler-Natta, o monômero reage formando grandes moléculas por meio do mecanismo de poliadição, em que a cadeia polimérica é formada pela adição de moléculas de monômero uma a uma (MOORE, 1996).

O polímero formado na polimerização do propileno pode apresentar-se em ao menos três formas distintas de arranjo estereoquímico (ODIAN, 2004):



- i polímero isotático: quando todos os grupamentos metila estão posicionados do mesmo lado da cadeia polimérica (os processos de interesse comercial, em geral, produzem este tipo de polipropileno);
- ii polímero sindiotático: quando os grupamentos metila estão alternados ao longo da cadeia polimérica (o PP sindiotático é obtido sob condições muito especiais de processo e ainda não é produzido comercialmente em larga escala);
- iii polímero atático: quando os grupamentos metila estão dispostos de forma aleatória na cadeia polimérica (essa forma de PP é considerada como subproduto da reação de polimerização, pois apresenta características físicas pouco desejadas no produto final, de maneira que esforços são feitos para reduzir a quantidade de polipropileno atático no produto comercializado).

A Figura 2.1 apresenta a estrutura estereoquímica dessas das três formas de PP.

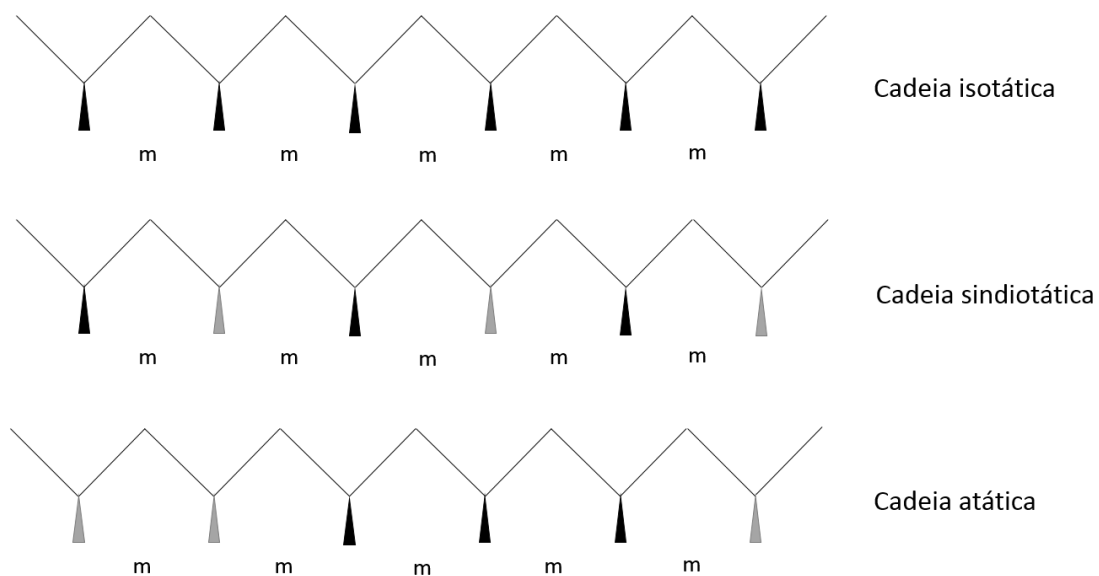


Figura 2.1: Formas dos estereoisômeros do PP.

## 2.2 Catalisadores Ziegler-Natta

A crescente demanda por PP motivou uma evolução nos processos de produção, para que estes se tornassem mais simples e viáveis economicamente. Estes desenvolvimentos só foram possíveis com o advento de novos catalisadores, os quais proporcionaram um maior rendimento e especificidade na produção de polímeros, além de eliminar algumas etapas indesejadas do processo, como a purificação do polímero (KASHIWA, 2004). Na Figura 2.2, observam-se as melhorias obtidas no processo,

à medida que novas gerações de catalisadores foram sendo criadas. Essas gerações constituídas por catalisadores Ziegler-Natta, que são normalmente formados por dois componentes: um sal de metal de transição, que geralmente é um haleto; e um cocatalisador, que é um composto organometálico ativador de sítios (KASHIWA, 2004). Esses catalisadores são capazes de inserir continuamente unidades monoméricas em uma cadeia polimérica de forma estereorregular (MOORE, 1996).

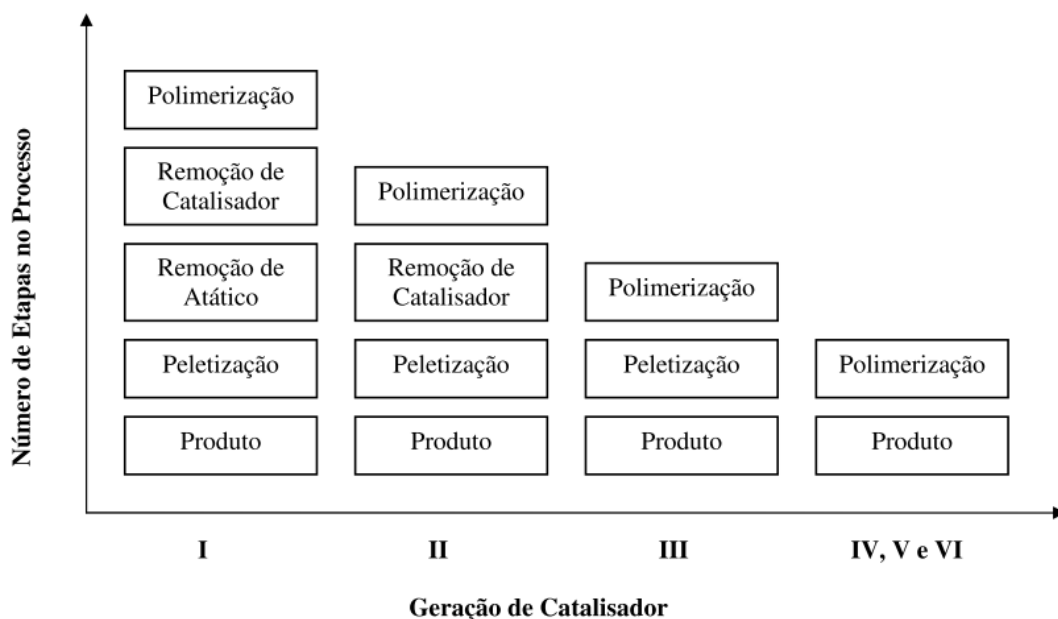


Figura 2.2: Etapas no processo de produção de PP para cada geração de catalisadores REGINATO (2001).

Quem primeiro produziu polímeros utilizando uma mistura de compostos organometálicos foi Karl Ziegler, que em 1953 produziu polietileno por meio de uma mistura de  $TiCl_4/AlR_3$ . Mais tarde, em 1954, Guilio Natta conseguiu gerar polipropileno aplicando o mesmo sistema catalítico. O polipropileno produzido com este sistema possuía isotaticidade muito baixa, entre 30% e 40%. Natta logo em seguida percebeu que, substituindo o  $TiCl_4$  solúvel por  $TiCl_3$  cristalino, tornava-se possível obter polipropileno com isotaticidade entre 80% e 90% (?). Natta observou também que o polipropileno obtido era composto de três estereoisômeros com propriedades físicas bastante diferentes.

A partir dessas observações, novas combinações de compostos (geração de catalisadores) foram surgindo. Cada uma das gerações representa um avanço particular e está intrinsecamente ligada à evolução dos processos produtivos, diferindo entre si principalmente em termos de atividade catalítica, índice de isotaticidade do produto formado, estereoespecificidade e morfologia do polímero produzido (MOORE, 1996).

## 2.2.1 Catalisadores de primeira geração

Os catalisadores de primeira geração são constituídos essencialmente por tricloreto de titânio sólido ( $TiCl_3$ ), cocristalizado com um haleto de alumínio ( $AlCl_3$ ), como resultado da redução do tetracloreto de titânio ( $TiCl_4$ ) com compostos organometálicos, como por exemplo TEA (trietilalumínio -  $Al(C_2H_5)_3$ ) ou DEAC (cloreto de dietilalumínio -  $Al(C_2H_5)_2Cl$ ) (MOORE, 1996; REGINATO, 2001; ROSA, 2013).

Segundo ZACCA (1995), o  $TiCl_3$  apresenta-se em quatro tipos diferentes de estruturas cristalinas: hexagonal ( $\alpha$ ), linear ( $\beta$ ), cúbica ( $\gamma$ ) e uma estrutura intermediária (variando entre as formas hexagonal e a cúbica,  $\delta$ ), sendo as formas  $\gamma$  e  $\delta$  mais ativas na polimerização estereoespecífica das olefinas. A obtenção das diferentes formas cristalinas do  $TiCl_3$  é feita por meio de tratamento térmico e moagem, conforme mostra a Figura 2.3.

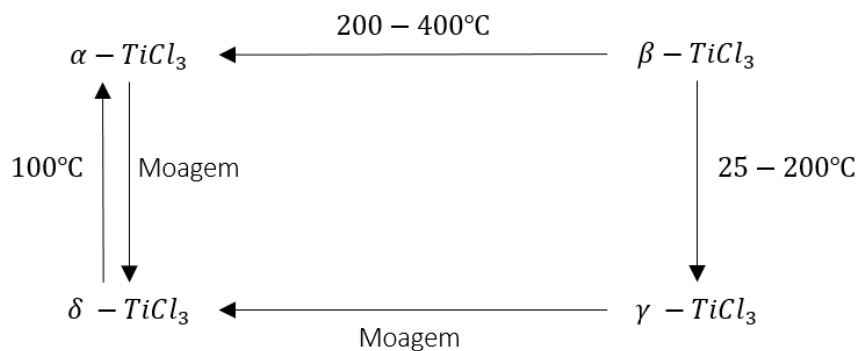


Figura 2.3: Conversão entre as formas cristalinas do  $TiCl_3$ . ((ZACCA, 1995)).

Os catalisadores convencionais apresentam baixa produtividade (0,8 - 1,2 kg PP/g de catalisador). O índice de isotaticidade do polipropileno obtido com este sistema catalítico varia de 70 a 90%. Além disso, a atividade e estereoespecificidade desses catalisadores são bastantes influenciadas pelo cocatalisador usado (ODIAN, 2004; ROSA, 2013; ZACCA e RAY, 1993). Como produto da polimerização utilizando catalisadores de primeira geração, obtém-se um polímero com baixa isotaticidade e com resíduos catalíticos, exigindo a inclusão de etapas de purificação e separação do polímero atático (para que o produto adquira as propriedades mecânicas desejadas) no processo de produção (MOORE, 1996).

De acordo com ZACCA (1995), a baixa atividade é explicada pelo fato de apenas átomos da superfície da partícula de catalisador estarem acessíveis à ação do alquil-alumínio para a formação de sítios ativos. Estes átomos de Ti representam apenas uma pequena fração do total de átomos presentes na partícula, variando

entre 1 e 4%. O aumento da fração de Ti ativo gerou uma segunda geração de catalisadores Ziegler-Natta.

### 2.2.2 Catalisadores de segunda geração

Os catalisadores de segunda geração diferenciam-se dos catalisadores Ziegler-Natta convencionais por utilizarem um composto doador de elétrons (base interna) que é introduzido na etapa de moagem do catalisador. Essa modificação resultou em um catalisador mais ativo e estereoespecífico (a isotaticidade obtida fica em torno de 95%) que aqueles em que o doador de elétrons funciona como base externa, ou seja, é adicionado durante a polimerização (MOORE, 1996).

A melhoria na atividade e estereoespecificidade nos catalisadores de segunda geração possibilitou a eliminação da etapa de separação do polímero atático; porém, ainda era preciso passar realizar etapa de remoção de resíduos catalíticos (KASHIWA, 2004; REGINATO, 2001; ROSA, 2013; ZACCA, 1995).

### 2.2.3 Catalisadores de terceira geração

Os catalisadores de alto rendimento ou catalisadores Ziegler-Natta de terceira geração apresentam como principais características o uso de um suporte ( $MgCl_2$ ) e a introdução do doador de elétrons interno (donor interno) como componente efetivo e de um doador de elétrons externo (donor externo). Esses doadores são bases de Lewis, adicionados com o intuito de eliminar sítios de polimerização inespecíficos. Com as modificações que foram feitas no catalisador, foi possível eliminar a etapa de extração de catalisador e controlar melhor a morfologia das partículas de polímero. A atividade do catalisador aumentou em cerca de uma ordem de grandeza, por conta do espalhamento dos átomos de titânio sobre o suporte de  $MgCl_2$ . No entanto, uma pequena quantidade de polímero atático ainda precisava ser removida (ODIAN, 2004; REGINATO, 2001; ZACCA, 1995).

### 2.2.4 Catalisadores de quarta geração

No início da década de 1980, uma nova combinação de doadores de elétrons, os diésteres, usados como doadores internos e silanos, usados como doadores externos melhoraram significativamente o rendimento e isotaticidade do polímero. Essa nova formulação deu origem à quarta geração de catalisadores. Com essa alteração, a isotaticidade atingiu índices que permitem a comercialização do polímero isotático

sem remoção de fração atática, sem prejudicar as propriedades mecânicas do produto final (MOORE, 1996; ROSA, 2013).

### 2.2.5 Catalisadores de quinta geração

Na segunda metade da década de 1980, foi apresentada uma nova geração de catalisadores à base de titânio suportados numa matriz de  $MgCl_2$ . Um novo tipo de doador de elétrons interno foi usado (1,3-diéters), promovendo altos índices de isotaticidade e rendimentos ainda maiores, sem a necessidade de adicionar um doador externo (MOORE, 1996).

### 2.2.6 Catalisadores de sexta geração - metalocênicos

Os catalisadores de sexta geração também são conhecidos como catalisadores metalocênicos. Os compostos metalocênicos são complexos organometálicos formados por um metal de transição dos grupos IV a VIII da Tabela Periódica, em geral zircônio, titânio ou háfnio, ligados a pelo menos um anel aromático, substituído ou não, através de ligações do tipo  $\pi$ , formadas por um elétron do metal de transição e um elétron compartilhado por todos os átomos de carbono do anel, sendo necessária a presença de um cocatalisador para que esses complexos possam atuar como catalisadores. A descoberta dessa nova geração constituiu um grande avanço na ciência e tecnologia de polímeros das últimas décadas, pois esses sistemas possibilitaram a produção de polímeros com propriedades não obtidas até então, além da comprovada alta eficiência (MARQUES *et al.*, 1998). Na Tabela 2.1 apresenta-se uma breve comparação entre as principais características dos polímeros obtidos por diferentes gerações de catalisadores Ziegler-Natta.

## 2.3 A pré-polimerização

A maioria dos processos modernos de produção de poliolefinas é baseado em catalisadores heterogêneos, em que o sítio ativo está disperso em outro material, o suporte, que tem a finalidade de aumentar a área específica do sítio ativo, expondo-o ao monômero e permitindo, assim, que ocorra a reação de polimerização a taxas mais elevadas (MERQUIOR *et al.*, 2003).

No correr da polimerização, o sistema suporte-catalisador-polímero deve acumular uma quantidade de energia capaz de deslocar a fase polimérica ao redor do sítio ativo, permitindo a inserção de uma nova molécula de monômero na cadeia em

Tabela 2.1: Desempenho dos catalisadores Ziegler-Natta convencionais com os catalisadores metallocênicos. Adaptado de MARQUES *et al.* (1998).

| <b>Característica</b>           | <b>Catalisador Ziegler-Natta convencional</b> | <b>Sistema Metallocênico</b>           |
|---------------------------------|---|--|
| Dispersão do sistema catalítico | Heterogêneo                                   | Homogêneo                              |
| Metal de transição              | Ti, V, Cr                                     | Zr, Ti, Hf                             |
| Cocatalisador                   | Alquilalumínio                                | Aluminoxano ou ânions não coordenantes |
| Sítios ativos                   | Múltiplos                                     | Idênticos                              |
| Microestrutura dos polímeros    | Isotática, sindiotática, atática              | Talhada sob medida                     |
| Isotaticidade (%)               | 90 - 94                                       | 90 - 99                                |
| Polidispersão                   | Larga   | Estreita                               |
| Teor de solúveis                | Alto  | Baixo                                  |
| Produtividade (kgPP/g cat)      | 0,8 - 1,2                                     | 5000 - 9000                            |
| Controle morfológico            | Impossível                                    | Ainda não obtido                       |

crescimento. Essa etapa de acúmulo deve gerar a quebra do suporte do catalisador, fenômeno conhecido como fragmentação do catalisador, que é responsável pela continuidade da reação (MERQUIOR *et al.*, 2003). Se a fragmentação do catalisador não ocorrer, os poros do suporte ficam entupidos e as limitações difusionais impedem a continuidade da reação.

A fragmentação controlada do catalisador é realizada na etapa de pré-polymerização, que pode ser definida como uma polimerização realizada em condições mais amenas (baixas temperaturas). O objetivo dessa etapa é provocar uma fragmentação controlada da partícula, criando uma casca porosa de polímero ao redor dos sítios ativos. Isso evita que a partícula se rompa de forma brusca e forme finos, que podem aderir na paredes do reator e criar outros problemas de processo, como entupimento de filtros e linhas. Tal situação é indesejável, pois favorece a produção de

polímero com baixa massa molar, morfologia irregular, além de causar incrustações, prejuízos nos trocadores de calor e entupimento nas linhas e equipamentos da planta (MERQUIOR *et al.*, 2003).

A etapa de pré-polimerização é fundamental para o controle da morfologia do polímero e da operabilidade do reator. Essa etapa pode reduzir significativamente as resistências à transferência de massa e energia, minimizando efeitos de fusão, aglomeração e má formação da partícula (MERQUIOR *et al.*, 2003; TADEU, 2012).

## 2.4 Processos de obtenção do polipropileno

Os processos de produção do polipropileno foram evoluindo à medida que novas gerações de catalisadores Ziegler-Natta foram surgindo. Os principais processos utilizados comercialmente hoje são:

- i Processos de polimerização em lama (*slurry*);
- ii Processos de polimerização em solução;
- iv Processos de polimerização em fase gás;
- iii Processos de polimerização em massa (*bulk*);

### 2.4.1 Processos de polimerização em lama (*slurry*)

Os processos de polimerização em lama são aqueles em que o monômero encontra-se solubilizado no solvente, que pode ser alifático, aromático ou mesmo o próprio monômero, enquanto o polímero formado é insolúvel no meio. Os catalisadores utilizados nesse processo podem ser solúveis ou heterogêneos (DE LUCCA, 2007; REGINATO, 2001; ROSA, 2013; SOARES, 1996).

A principal vantagem deste processo é o excelente controle de temperatura, pois a capacidade de troca térmica é mais efetiva do que em processos em fase gasosa. Outro atrativo é a obtenção de polímeros com diferentes propriedades e para diferentes aplicações comerciais. A produtividade no processo em lama é alta e os tempos de residência são relativamente curtos (0,5-2h) (ROSA, 2013; SEVERN *et al.*, 2005). Por outro lado, este processo tem como desvantagens: (i) necessidade reciclar o solvente, o que consome muita energia; (ii) taxa de polimerização reduzida, pelo inchamento do polímero; e (iii) necessidade de purificação mais completa

do produto final (SEVERN *et al.*, 2005). Por essas razões, os processos de polimerização em lama de propeno estão sendo parcialmente substituídos por outros economicamente mais vantajosos.

### Processo *Hercules*

Um exemplo de processo em lama é o processo *Hercules*, composto por uma série de reatores de mistura perfeita e utilizado para a produção comercial de homopolímeros, copolímeros aleatórios e copolímeros de impacto com catalisadores Ziegler-Natta (SOARES, 1996). A homopolimerização pode ser efetuada em um ou mais reatores em série. Copolímeros aleatórios são obtidos injetando-se o comonômero juntamente com o monômero principal em condições de reação semelhantes às da produção de homopolímeros. A produção de copolímeros de alto impacto requer o uso de pelo menos dois reatores (SOARES, 1996). A planta, mostrada na Figura 2.4, inclui equipamentos para separação do polímero atático e uma etapa de desativação do catalisador, que é normalmente feita com álcool. O solvente utilizado é quase sempre o querosene ou um outro composto alifático.

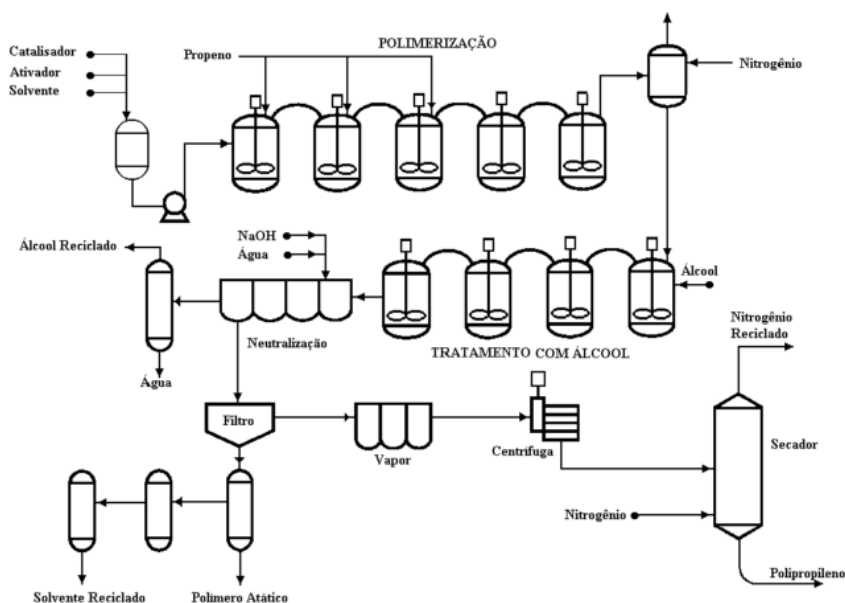


Figura 2.4: Esquema do processo *Hercules* de produção em lama do PP (MOORE, 1996).

### 2.4.2 Processos de polimerização em solução

No processo de polimerização em solução, a mistura de monômero, polímero e solvente forma uma solução homogênea que reage a uma temperatura acima de



140 °C, a fim de permitir a solubilização do polipropileno cristalino em hidrocarbonetos alifáticos (FISCH, 2004; ROSA, 2013). As vantagens deste processo são: (i) o controle da massa molar e da distribuição de massas molares; e (ii) a facilidade de remoção do calor de reação. Em contrapartida, devido ao rápido aumento da viscosidade do sistema, as resinas obtidas nesse processo não apresentam massas molares elevadas. Gradualmente, este processo foi substituído pelo processo em lama e em fase gasosa, em virtude do elevado consumo de energia empregado nas etapas de reciclagem do solvente e de separação do polímero da solução. Atualmente, esse processo não é mais utilizado para a produção comercial do PP (LIMA *et al.*, 2011; REGINATO, 2001; ROSA, 2013).

### **Processo *Eastman***

O único processo que opera em solução é o processo *Eastman*, apresentado na Figura 2.5. Devido à baixa atividade e estereospecificidade dos catalisadores Ziegler-Natta nas temperaturas requeridas de operação, optou-se por um sistema catalítico diferente, que contém compostos de lítio como o hidreto de alumínio e lítio ( $LiAlH_4$ ). A mistura (monômero-polímero-solvente) é continuamente alimentada no reator. O monômero não reagido é removido por despressurização da solução e é reciclado. Para reduzir a viscosidade da solução, solvente adicional é acrescentado. O catalisador residual é retirado por filtração. A solução é, então, concentrada em uma série de evaporadores. O polímero sólido é formado com o auxílio de uma extrusora desvolatizadora. Por fim, o polímero isotático é purificado com solvente em um secador (MOORE, 1996; REGINATO, 2001).

### **2.4.3 Processos de polimerização em fase gás**

No processo de polimerização em fase gás, a polimerização ocorre na interface entre o catalisador sólido, a matriz polimérica e a fase gás. O monômero é introduzido ao sistema na fase gasosa, que tem a função de suprir o monômero para a reação, agitar as partículas de polímero e remover o calor gerado na reação. Distingue-se dos outros processos por não apresentar fase líquida alguma na etapa reacional (XIE *et al.*, 1994). Esse é o mais moderno e recente processo de polimerização de propeno, sendo empregado principalmente para a poliadição de monômeros gasosos (eteno e propeno) com iniciadores de coordenação de alta eficiência (MANO e MENDES, 1999; ROSA, 2013).

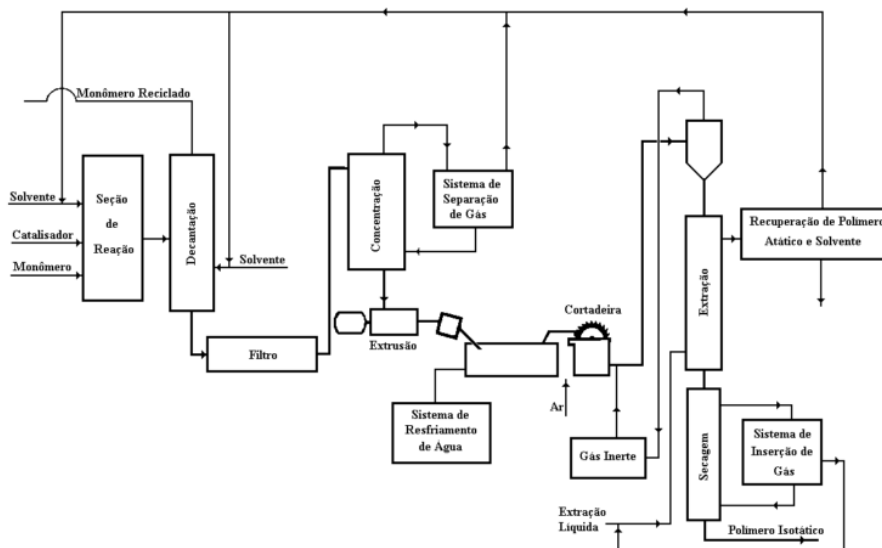


Figura 2.5: Esquema do processo *Eastman* de produção em solução do PP (MOORE, 1996).

### Processo *Novolen*

Um dos primeiros processos em fase gás utilizados para a polimerização de propeno foi o processo *Novolen*, que utiliza um reator de leito agitado em fase gás operando a temperaturas entre 70 e 92 °C e pressões abaixo de 20 bar. Um agitador helicoidal montado na base do reator é utilizado para manter a uniformidade do meio reacional. O monômero não reagido é condensado e reciclado para remover o calor de reação. A recirculação do monômero é minimizada pela agitação mecânica (DE LUCCA, 2007). Quando foi projetado, esse processo só tinha um reator para produção de homopolímero; porém, na década de 1970, um segundo reator em série foi inserido ao processo para produzir copolímeros de alto impacto. O processo *Novolen*, apresentado na Figura 2.6, não contém seções de separação do polímero atático nem de remoção do catalisador (MANO e MENDES, 1999).

### Processo *Unipol*

O processo para produção de propileno em fase gás mais utilizado atualmente é o processo *Unipol*. Ele é constituído por dois reatores de leito fluidizado, sendo o primeiro utilizado para a homopolimerização e o segundo, de menor tamanho, para a produção de copolímeros (MANO e MENDES, 1999). A fluidização do polímero mantém a uniformidade e promove a remoção de calor. A Figura 2.7 mostra o esquema do processo *Unipol*.

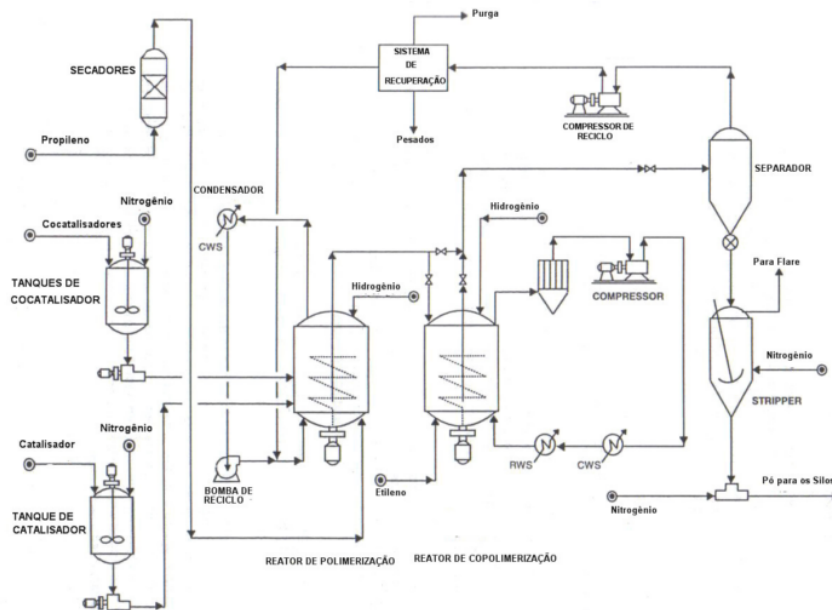


Figura 2.6: Esquema do processo *Novolen* de produção em fase gás do PP (DE LUCCA, 2007).

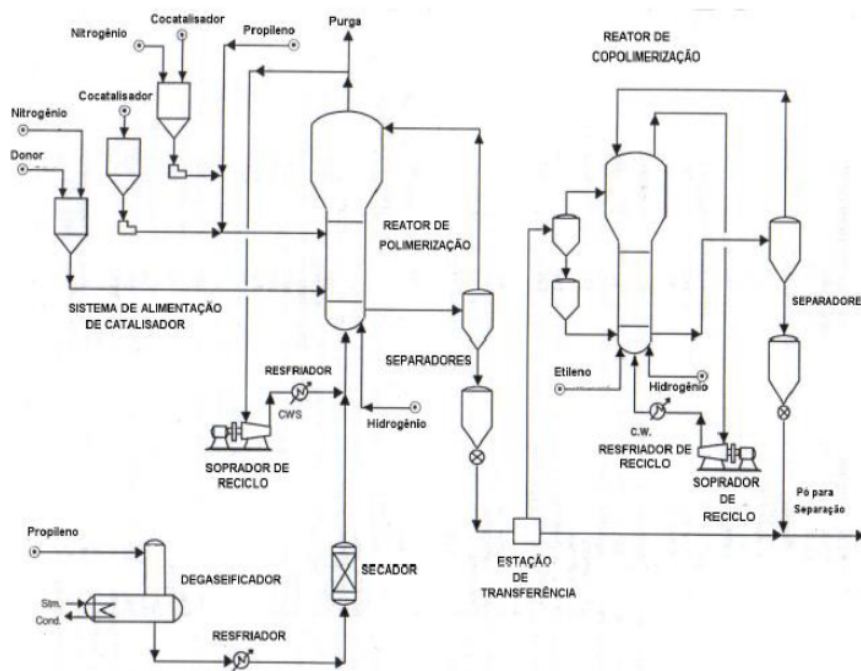


Figura 2.7: Esquema do processo *Unipol* de produção em fase gás do PP (MOORE, 1996)

## 2.4.4 Processos de polimerização em massa (*bulk*)

O processo de polimerização em massa diferencia-se dos demais processos por não requerer de um solvente para que a reação ocorra. O próprio monômero no estado líquido é empregado como meio de polimerização. Essa peculiaridade faz com que a polimerização em massa seja mais vantajosa do que as demais polimerizações

citadas, pois a taxa de polimerização é mais elevada, devido à alta concentração de monômero. Além disso, a etapa de recuperação do solvente não é necessária, o que reduz o custo de operação. Esses processos são frequentemente divididos em duas categorias: (i) aqueles que utilizam reatores contínuos do tipo tanque agitado; e (ii) aqueles que utilizam reatores do tipo *loop*. Para manter o propeno na fase líquida, faz-se necessário trabalhar a uma pressão de 30 atm e na faixa de temperaturas de 60 a 80 °C. Os processos que utilizam esta tecnologia são os processos *Rexall*, *Philips* e *Spheripol* (MANO e MENDES, 1999; MOORE, 1996).

### Processo *Rexall*

O processo *Rexall* utiliza um reator de tanque agitado, em que é injetado o monômero liquefeito juntamente com o catalisador. Em seguida, o polímero formado segue para um ciclone, onde é separado após a evaporação do monômero. O vapor de monômero é condensado em um trocador de calor e reciclado para a seção de reação. A depender da geração de catalisador, utilizado faz-se necessária uma etapa de separação do polímero atático (MOORE, 1996; REGINATO, 2001; ROSA, 2013). A Figura 2.8 mostra, esquematicamente, este processo.

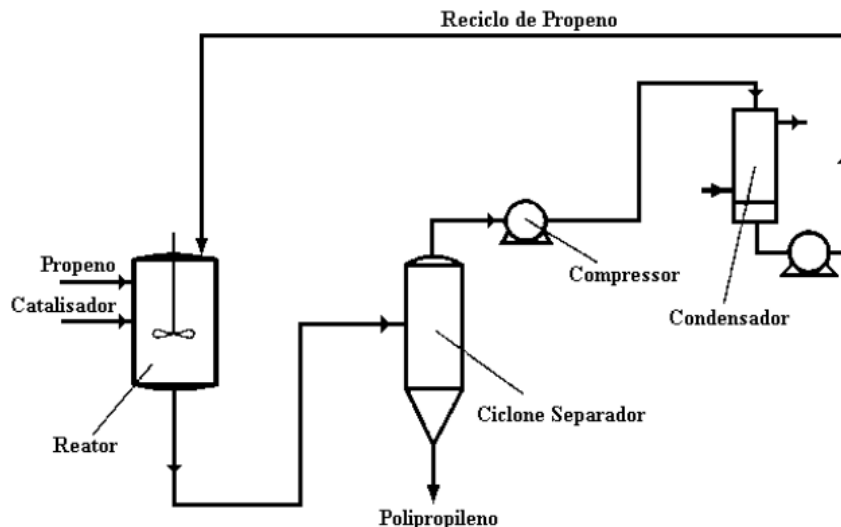


Figura 2.8: Esquema do processo *Rexall* de produção em massa do PP (MOORE, 1996).

### Processo *Spheripol*

Diferentemente do processo *Rexall*, o processo *Spheripol* utiliza reatores *loop* para a produção de polipropileno e copolímeros, como o copolímero aleatório

propeno-eteno (DE LUCCA, 2007; LATADO e EMBIRUCU, 2001; REGINATO, 2001; ZHENG *et al.*, 2011). Os reatores *loop* são reatores tubulares em que as duas extremidades estão diretamente conectadas. Mais informações sobre esse tipo de reatores serão fornecidas nos tópicos seguintes dessa dissertação, uma vez que esses serão os reatores estudados aqui.

Segundo ZACCA (1995), este processo surgiu com o advento de novas gerações de catalisadores Ziegler-Natta, os quais se tornaram mais seletivos, gerando altos rendimento e especificidade e eliminando a necessidade da etapa de remoção do polímero atático. As vantagens que fazem com que os processos baseados nos reatores *loop* se destaquem incluem: (i) a possibilidade de operação com altas concentrações de monômero; (ii) a eliminação da etapa de recuperação do solvente; (iii) a operação em condições mais brandas de temperatura e pressão; (iv) as altas taxas de transferência de calor provocada pela velocidade de escoamento da mistura reacional e pela alta relação volume/área do reator; e (v) a possibilidade de operação com altas concentrações de polímero, de até 60% em massa (FERRERO e CHIOVETTA, 1990; REGINATO *et al.*, 2003; ZACCA, 1995).

O processo apresenta seis etapas: (i) pré-tratamento e preparo do sistema catalítico; (ii) pré-polimerização; (iii) polimerização; (iv) separação da fase líquida; (v) recuperação do monômero; e (vi) secagem do polímero e de extrusão.

A primeira etapa consiste no preparo e pré-tratamento do catalisador. Uma mistura do catalisador, cocatalisador, doador de elétrons mais um veículo, geralmente vaselina sólida, é colocada em contato num pequeno vaso agitado (pré-contato), onde ocorre a ativação do catalisador (MERQUIOR *et al.*, 2003). O sistema catalítico utilizado é composto por um catalisador metalocênico suportado em cloreto de magnésio ( $TiCl_4/MgCl_2$ ), um cocatalisador, geralmente trietil-alumínio ( $Al(C_2H_5)_3$ ), e um doador de elétrons (paraetoxetilbenzoato-PEEB). Este sistema catalítico permite o controle morfológico das partículas de polímero. De acordo com MERQUIOR *et al.* (2003), o tempo de residência, a temperatura e velocidade de agitação determinam o rendimento do catalisador e a isotaticidade do polímero formado.

A próxima etapa do processo é a pré-polimerização do propeno. Como já mencionado anteriormente, a pré-polimerização ocorre em condições mais brandas de temperatura e pressão e serve para encapsular o catalisador com uma camada fina de polímero, evitando a formação de finos, o descontrole térmico de reação e a fusão do polímero formado. Neste processo, a pré-polimerização é realizada em um pequeno reator *loop* também chamado de *baby-loop*. Essa etapa assegura a boa morfologia (esférica e regular) das partículas de polímero formadas, com rendimento

catalítico satisfatório (MERQUIOR *et al.*, 2003).

Em seguida, o monômero, o sistema catalítico e o hidrogênio são continuamente alimentados no primeiro reator de polimerização. Tal reator é mantido a uma temperatura em torno de 70 °C e pressão de 35 atm. A conversão obtida está relacionada à temperatura de operação e ao tempo de residência. O tempo de residência para este reator está na faixa de 1 a 2h. Altas taxas de produtividade podem ser atingidas com baixo custo energético com esse reator. À corrente de saída que segue para o outro reator, são adicionadas quantidades específicas de monômero e hidrogênio, para dar continuidade à reação (ZACCA, 1995).

Saindo do segundo reator de polimerização, observa-se um efluente composto por partículas de polímero e monômero líquido, além de propano e hidrogênio, que seguem para um tubo aquecido (*flash pipe*), onde a separação da fase líquida é iniciada. Um vaso *flash* é responsável pela evaporação do líquido, aquecido com a injeção de vapor na camisa. Em seguida, esta corrente alimenta o degaseificador de alta pressão, para separar o restante de monômero que ainda pode estar adsorvido nas partículas de polímero. A corrente de topo do vaso *flash* contém monômero, que é condensado e bombeado de volta ao processo, juntamente com propano fresco. O pó de polímero é recolhido no fundo do degaseificador e conduzido a um filtro de baixa pressão. Em seguida, o polímero seco passa pelo *steamer*, para a desativação do catalisador residual e eliminação dos hidrocarbonetos dissolvidos. O monômero ainda presente é comprimido e levado à seção de recuperação de monômero e reciclado ao processo. Em seguida, o polímero é direcionado à seção de extrusão, para formar os *pellets*, que é a forma usual de comercialização do polipropileno (DE LUCCA, 2007; MOORE, 1996; REGINATO, 2001).

Os cuidados a serem tomados nesse processo dizem respeito à quantidade de comonômero que pode ser incorporada ao copolímero, pois grandes quantidades de comonômero incorporado tornam a mistura reacional muito viscosa, levando à deposição de polímero nas paredes do reator e demais equipamentos (LATADO e EMBIRUCU, 2001). Entretanto, ZACCA e RAY (1993) mostraram que isto só ocorre quando as taxas de recirculação são baixas, abaixo de 15. Para produzir materiais poliméricos com elevada quantidade de comonômero, faz-se necessária a utilização de um terceiro reator em série no processo. Neste caso, o polímero que saiu do vaso *flash* segue para um reator de leito fluidizado, onde a reação prossegue. A Figura 2.9 ilustra o processo descrito.

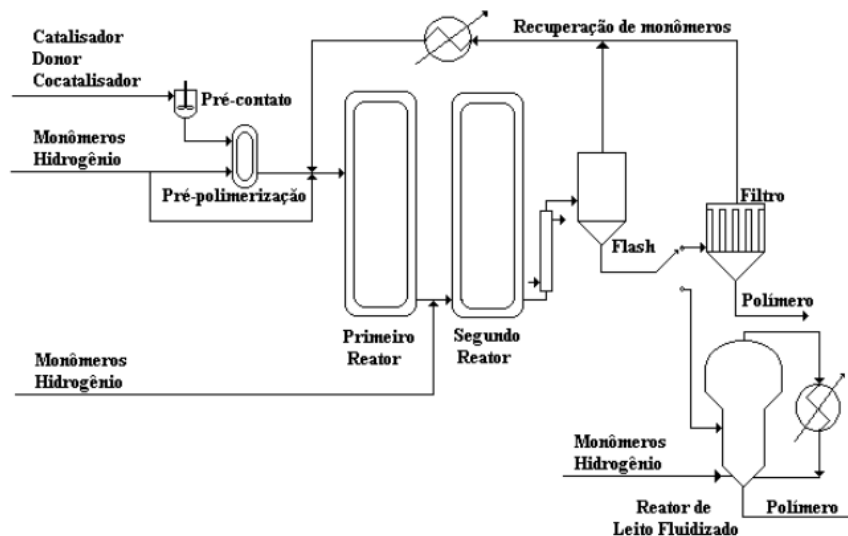


Figura 2.9: Esquema do processo *Spheripol* de produção em massa do PP (MOORE, 1996).

## 2.5 Reatores tubulares do tipo *loop*

A descoberta de novas aplicações para os materiais poliméricos aumentou a demanda por tais produtos, gerando a necessidade de processos com maior capacidade de processamento, o que impulsionou o desenvolvimento de processos contínuos. Os primeiros processos a serem substituídos foram aqueles baseados em tanques agitados. Quando comparados aos reatores em batelada, os reatores contínuos do tipo tanque agitado apresentam um menor custo de processamento. Além disso, é obtida uma distribuição de massas molares (DMM) mais estreita, quando a reação de polimerização é feita em um reator de mistura perfeita, devido ao tempo de residência característico desses tipos de reatores. Porém, efeitos viscosos encontrados em reações de polimerização podem dificultar o nível de mistura do reator, limitando as trocas térmicas entre o reator e a camisa de resfriamento. Tendo em vista essa dificuldade, os reatores de mistura perfeita foram paulatinamente substituídos pelos reatores tubulares contínuos. Os reatores tubulares possuem alta eficiência de processamento com elevadas capacidades de troca térmica. Entretanto, eles são vulneráveis ao depósito de material nas paredes internas, com e posterior entupimento. Outra desvantagem está no controle térmico da reação, devido aos elevados gradientes radiais de temperatura (ZACCA e RAY, 1993).

Os reatores *loop* são uma excelente opção para a polimerização de olefinas, pois eles assimilam as vantagens da operação dos reatores contínuos do tipo tubular e tanque agitado, eliminando suas respectivas desvantagens. Os reatores *loop* são constituídos de duas seções tubulares conectadas, formando um laço, como ilustrado

na Figura 2.10. As pernas do reator são encamisadas, por onde circula a água de refrigeração. Na base do reator existe uma bomba que mantém a velocidade de escoamento da mistura reacional, a qual deve ser suficiente para arrastar as partículas de polímero, evitando sua deposição, além de garantir a ausência de gradientes na direção radial e axial (DE LUCCA, 2007; LATADO e EMBIRUCU, 2001; MELO JR., 2000; REGINATO, 2001; ZACCA e RAY, 1993).

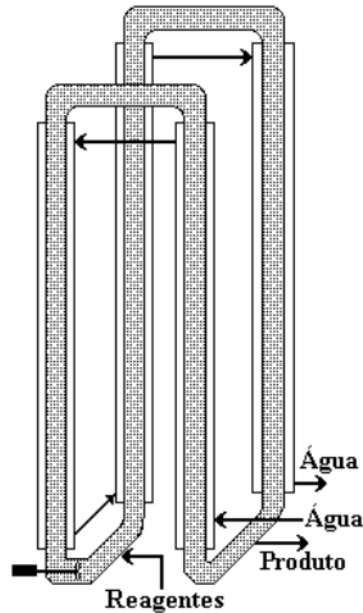


Figura 2.10: Reator *loop* (REGINATO, 2001).

De acordo com ZACCA (1995), as principais vantagens dos reatores *loop* são resumidas a seguir:

- altas velocidades de escoamento previnem a deposição de polímero; portanto, elevadas conversões podem ser atingidas devido à alta quantidade de sólidos permitida no sistema;
- melhor controle de temperatura e produtividade, pois a razão área/volume disponível para transferência de calor é maior que aquela de reatores de mistura perfeita;
- baixo custo energético;
- melhor controle da distribuição de tempos de residência do reator, devido à possibilidade de mudanças na taxa de reciclo;
- fácil ampliação de escala, devido à estrutura composta por seções de reatores tubulares.



UVAROV e TSEVETKOVA (1974) foram os pioneiros na modelagem matemática da polimerização em massa do reator *loop*. O modelo admitia que o reator tinha o comportamento de um reator ideal de mistura perfeita e seu principal objetivo era prever e controlar o rendimento em polímero no sistema. Os autores utilizaram uma descrição simples da cinética e termodinâmica do sistema. Com esse modelo foi possível calcular as concentrações dos componentes e a temperatura do reator como função do tempo.

LEPSKI e INKOV (1977) modelaram o reator *loop* como sendo um sistema composto por dois reatores ideais de mistura perfeita, conectados por colunas de decantação (*settling legs*). As duas regiões eram continuamente alimentadas e o objetivo das colunas de decantação era aumentar a concentração de polímero na corrente de saída do reator. Equações de balanço de massa e energia foram utilizadas para descrever as seções. A influência de variáveis operacionais, como temperatura do reator, atividade do catalisador e conversão do monômero foi avaliada. Além disso, os autores analisaram as regiões de estabilidade do sistema pelo método de Lyapunov, identificando que o sistema poderia apresentar modos instáveis de operação.

FERRERO e CHIOVETTA (1990) utilizaram a modelagem desenvolvida por UVAROV e TSEVETKOVA (1974) para propor um projeto preliminar do reator *loop* utilizado na polimerização em massa do propileno. Eles desenvolveram um método para a estimação das dimensões do reator, a partir das variáveis características do processo. Além disso, um estudo detalhado da influência das variáveis do processo, tais como atividade catalítica, fração de sólido em suspensão e tamanho médio da partículas, foi feito. Por fim, obtiveram uma relação entre o tamanho médio das partículas dentro e fora do reator, concluindo que o tamanho das partículas está relacionado com o rendimento e produtividade do reator.

WEIMIN *et al.* (1991) fizeram uso de balanços de massa e energia de um reator tubular no estado estacionário com reação de polimerização em massa do propeno para representar o reator *loop*. Simulações foram feitas para verificar a influência de diferentes parâmetros operacionais sobre o desempenho do sistema. Com esse estudo, os autores concluíram que os gradientes de concentração e temperatura não são importantes quando altas taxas de reciclo são consideradas.

Alterando a forma como o reator *loop* vinha sendo representado, ZACCA e RAY (1993) admitiram que o comportamento do reator podia ser aproximado por duas seções tubulares interconectadas por tanques de mistura na entrada e saída de cada seção, como é ilustrado na Figura 2.11. Eles modelaram as seções tubulares com modelos dinâmicos distribuídos. Concluíram que tal modelo permitia uma análise mais detalhada do processo, já que leva em conta a natureza distribuída do sistema

real, possibilitando a representação de diferentes níveis de mistura para descrever o padrão de homogeneidade no reator, a incorporação do efeito de sedimentação e aspectos de transferência de massa e energia na formulação do modelo.

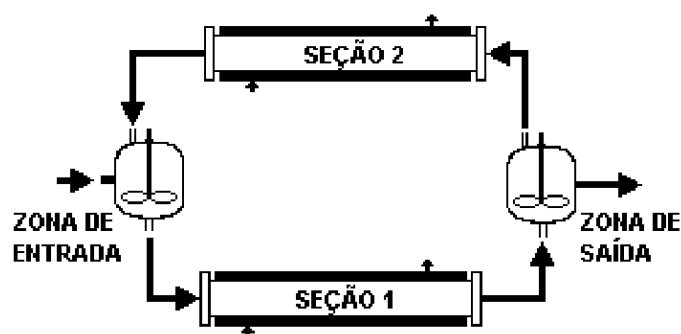


Figura 2.11: Representação do reator *loop* utilizada por ZACCA e RAY (1993).

MELO *et al.* (2003) utilizou o modelo proposto por ZACCA *et al.* (1996) para a polimerização de olefinas para estudar a dinâmica e estabilidade do reator *loop* em polimerização radicalares em solução. Foi observado que esse reator pode apresentar comportamento não-linear, como multiplicidade de estados estacionários e oscilações autossustentadas.

Acreditando em uma abordagem mais simplificada para a modelagem do reator *loop*, REGINATO (2001) retratou-o como um reator não-ideal de mistura perfeita, uma vez que FERRERO e CHIOVETTA (1990) haviam provado que a aproximação por um reator ideal não era fiel a realidade. No modelo proposto por REGINATO (2001), a não idealidade do reator foi medida pelo fator de descarga, definida como a razão entre a fração mássica de polímero na saída do reator e a fração mássica de polímero no interior do reator. O autor concluiu que a adição do fator de descarga possibilitou a simplificação do modelo proposto por ZACCA (1995).

Utilizando o modelo desenvolvido e apresentado no trabalho de MELO *et al.* (2003), DE LUCCA *et al.* (2008) fizeram um estudo para descrever principais variáveis de processo relacionadas ao controle de qualidade do processo de produção industrial de polipropileno em fase líquida, concluindo que o modelo estudado era capaz de descrever satisfatoriamente a trajetória dinâmica das taxas de produção e de variáveis como, o índice de fluidez e solúveis em xileno durante as transições de *grades*<sup>1</sup>. Descobriram, também, que a qualidade do polímero pode mudar ao longo da etapa de reação e que a manipulação das correntes de entrada podem ser usadas para obter polímeros mais uniformes.

LUO *et al.* (2007) desenvolveram um modelo matemático preditivo para a DMM para representar o reator usado para a polimerização de propeno em fase

<sup>1</sup>*Grades* é o termo utilizado na indústria para representar o tipo de polímero produzido

líquida da *Fujian Petrochemical Company* (Figura 2.12). Simulações mostraram que a DMM é influenciada pelas quantidades de monômero, hidrogênio e catalisador presentes no reator.

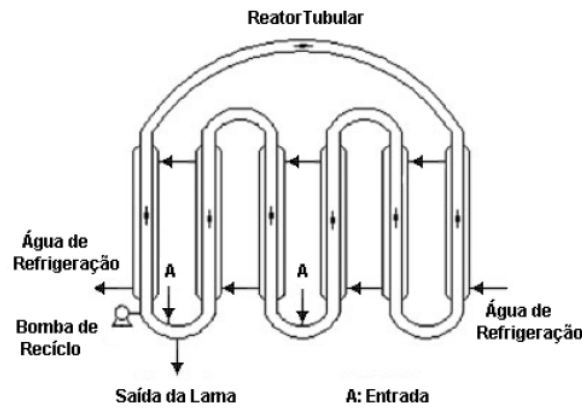


Figura 2.12: Reator *loop* do processo *Fujian Petrochemical Company* (LUO *et al.*, 2007).

LUO *et al.* (2010a) utilizaram balanços de massa e energia e correlações de equilíbrio termodinâmico para desenvolver um modelo dinâmico para o reator. Eles desejavam avaliar a influência da pressão na taxa de polimerização, nas propriedades finais do polímero e na segurança do reator. Os dados obtidos tiveram uma boa concordância com os dados industriais disponíveis.

Recentemente, ROSA *et al.* (2012) usaram um modelo distribuído no estado não estacionário para estudar o comportamento dinâmico da série de reatores *loop* utilizada no processo *Spheripol*. Concluíram que o modelo descreve satisfatoriamente a trajetória dinâmica das variáveis temperatura, concentração e conversão de monômero nos três reatores em série. Concluíram também que, individualmente, alguns valores de parâmetros podem induzir o reator a comportamentos oscilatórios, caracterizados por bifurcações de Hopf, e fenômenos de ignição/extinção, caracterizados por pontos limites. Ainda foi feito um mapeamento de soluções dinâmicas, na tentativa de encontrar comportamentos complexos no reator; porém, tais comportamentos não foram encontrados.

### 2.5.1 Utilização do balanço populacional na modelagem de reatores de polimerização do propeno

A principal limitação da maioria dos modelos apresentados é que eles podem apenas calcular propriedades médias do polímero que sai do reator, tais como massa molar, composição e rendimento, e não consideram a natureza distribuída do sis-

tema. Para contabilizar esses efeitos, balanços populacionais devem ser considerados (ZACCA *et al.*, 1996).

As equações de balanço populacional constituem importantes ferramentas para a representação de sistemas dispersos. Um balanço populacional descreve a evolução da distribuição de tamanhos das partículas em termos de suas propriedades e das interações partícula-partícula e com o meio que as envolve (MACHADO, 2000; RAMKRISHNA, 2000; RANDOLPH e LARSON, 1971). Entendendo que a taxa de polimerização, o custo de tratamento após o processo e as propriedades do polímero podem sofrer influência da DTP, alguns estudiosos desenvolveram modelos baseados em balanços populacionais para obter a DTP do produto final.

CHOI *et al.* (1994) desenvolveram um modelo baseado em balanço populacional, com o diâmetro da partícula de polímero sendo a coordenada interna, para a polimerização de olefinas em um reator de leito fluidizado<sup>2</sup> (ou *Fluidized Bed Reactor*, FBR). O modelo foi capaz de prever efeitos da DTP inicial do catalisador sobre a DTP do produto final.

SOARES e HAMIELEC (1995) desenvolveram um modelo matemático para analisar a influência da distribuição de tempos de residência de reatores ideais e não-ideais sobre a DTP do polímero produzido. Concluíram que a DTP é altamente influenciada pelo tempo de residência.

ZACCA *et al.* (1996) apresentaram um modelo baseado em balanço populacional para processos de polimerização multifásica de olefinas em reatores de leito fluidizado. Eles utilizaram o tempo de residência do catalisador como coordenada interna do balanço populacional. Esse trabalho permitiu a consideração de efeitos de tamanho de partícula dentro do processo em um FBR.

KHANG e LEE (1997) formularam um modelo para o reator FBR, baseado em balanço populacional para estudar a influência do comportamento da mistura não ideal das partículas de polímero na DTP. Concluíram, que o nível de mistura no reator influencia significativamente a DTP do produto final.

HATZANTONIS *et al.* (1998) desenvolveram um modelo de balanço populacional mais robusto para o reator FBR. Em tal modelo eles combinaram efeitos de aglomeração, elutriação e atrito para descrever o crescimento das partículas.

YIANNOULAKIS *et al.* (2001) utilizaram a equação de balanço populacional no estado estacionário acoplada com equações de balanços de massa e energia, para

---

<sup>2</sup>Os reatores de leito fluidizado são reatores heterogêneos em que a massa de sólidos é fluidizada, permitindo uma grande mistura em todas as direções. A principal vantagem desses reatores é que a mistura mantém a temperatura estável e aumenta as taxas de reação e de transferência de massa.

descrever a taxa de crescimento de uma única partícula sujeita a resistências de transferências de calor e massa em um reator FBR.

MATTOS NETO e PINTO (2001) desenvolveram um modelo matemático genérico no estado estacionário para a polimerização em lama e em massa do polipropileno. Tal modelo foi formulado com base em equações de balanços de massa por componente, energia, momento e populacional. O modelo possibilitou o conhecimento da estrutura molecular e da morfologia do polímero, além da DTP.

HARSHE *et al.* (2004) usaram a abordagem de micromistura e uma cinética de polimerização mais detalhada, juntamente com a equação de balanço populacional, para desenvolver um modelo para a polimerização do polipropileno no reator FBR.

LUO *et al.* (2009) desenvolveram um modelo no estado estacionário a partir da equação de balanço populacional para prever a DTP nos reatores *loop* do processo da *Fujian Petrochemical Company*. O modelo considerou como variável interna do balanço populacional o diâmetro da partícula de polímero. Além disso, apenas os fenômenos de aumento e diminuição do tamanho de partículas foi considerado. Eles concluíram que parâmetros operacionais afetam de maneira significativa a DTP do polímero final. Continuando os estudos nesse modelo, LUO *et al.* (2010b) propuseram acoplar o modelo de partícula única desenvolvido por YIANNOULAKIS *et al.* (2001) ao modelo desenvolvido por eles anteriormente. Essa nova abordagem mostrou que a resistência à transferência de massa na partícula é importante e influencia fortemente na DTP do produto final. Concluíram também que os gradientes de temperatura na partícula não são significativos.

## 2.6 Considerações finais

Apresentaram-se nesse capítulo aspectos importantes sobre a polimerização do propileno e seus principais processos de produção, com ênfase nos processos baseados em reatores tubulares do tipo *loop*. Além disso, foi feito um levantamento sobre o estado da arte da modelagem desses reatores e sobre a modelagem bifásica de sistemas poliméricos, baseada em balanços populacionais. Ainda que os estudos nesse tema estejam bastante avançados, informações sobre a relação entre o crescimento das partículas e os balanços de massa e energia, como também, a respeito dos mecanismos de transferência de calor e massa que ocorrem no reator, não estão bem estabelecidos na literatura. Sendo assim, é necessário o desenvolvimento de um modelo que consiga fechar essa lacuna. Particularmente, os modelos admitem a uniformidade de concentrações e temperaturas entre as fases, tornando impossível a análise da importância dessas diferenças em condições reais de operação. Por

isso, modelos a duas fases são desenvolvidos no presente trabalho e acoplados a balanços populacionais, para análise da influência das condições de operação sobre o desempenho do processo.

# Capítulo 3

## Metodologia

Neste capítulo, apresenta-se a modelagem matemática utilizada no presente trabalho. Primeiramente, apresenta-se o modelo cinético. Em seguida, faz-se a modelagem fenomenológica do processo. Para desenvolvimento do modelo proposto, utilizou-se o procedimento descrito na Figura 3.1, com o intuito de garantir a eficácia do modelo. Como resultado desse procedimento, cinco modelos foram desenvolvidos e divididos em duas classes. A primeira classe considera um tamanho médio de partículas (nessa classe estão os modelos M1, M2 e M3), enquanto a outra admite partículas com tamanhos diferentes (os modelos dessa classe são M4 e M5). A tabela 3.1 apresenta um resumo dos modelos desenvolvidos com suas principais características. Devido à extensão desse desenvolvimento, apenas o modelo final (M5) será apresentado nesta seção. O desenvolvimento dos outros modelos podem ser encontrado no Apêndice A desse trabalho. O capítulo é finalizado com a apresentação das técnicas matemáticas e numéricas utilizadas na resolução do modelo obtido.

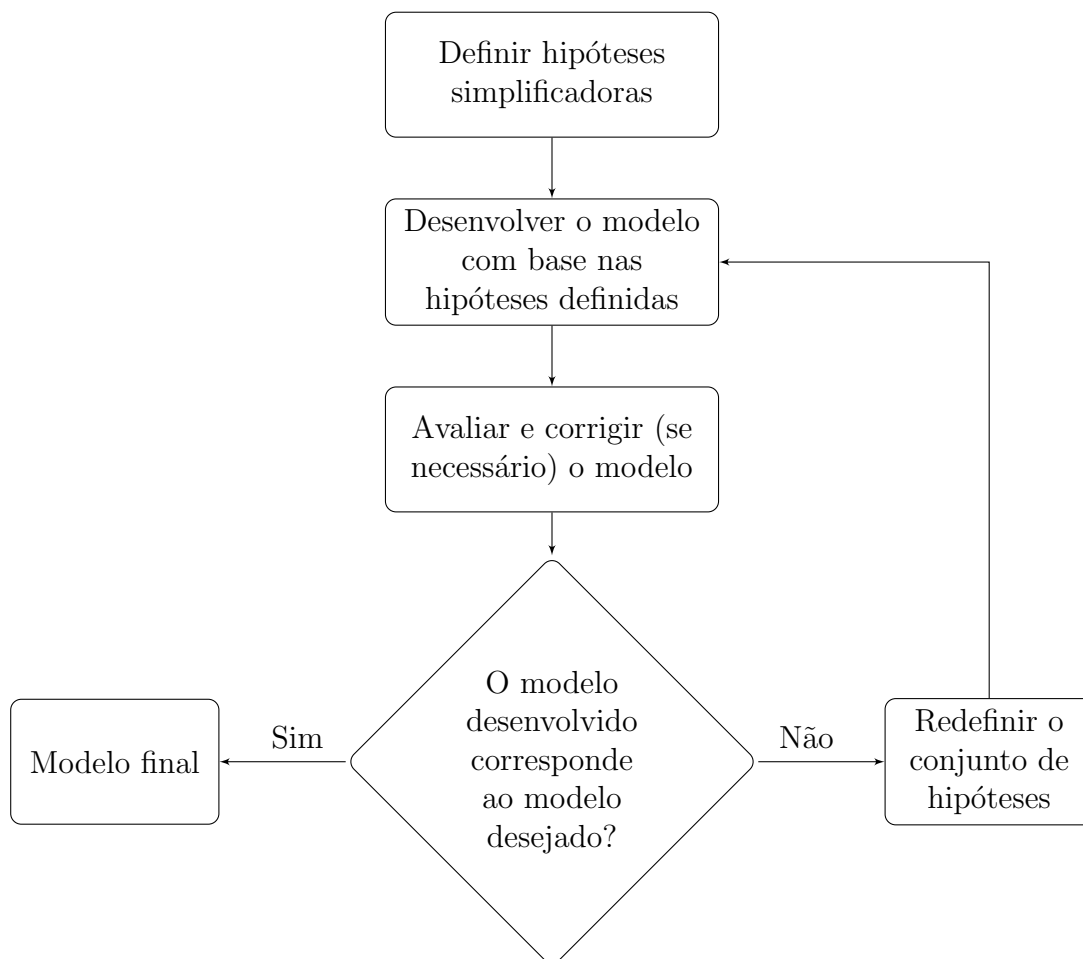


Figura 3.1: Fluxograma do procedimento de modelagem adotado.

Tabela 3.1: Características dos modelos desenvolvidos.

| Modelo   | Características |  |
|----------|-----------------|--|
| Classe 1 | M1              | Reator tubular bifásico, com dispersão axial, isotérmico e sem reação de polimerização   |
|          | M2              | Reator tubular bifásico, com dispersão axial, reação de polimerização e isotérmico   |
|          | M3              | Reator tubular bifásico, com dispersão axial, reação de polimerização e não-isotérmico   |
| Classe 2 | M4              | Reator tubular bifásico, com dispersão axial, reação de polimerização, não-isotérmico e variação do tamanho de partícula         |
|          | M5              | Reator tubular bifásico, com reciclo dispersão axial, reação de polimerização, não-isotérmico e variação do tamanho de partícula |



## 3.1 Modelo cinético

A cinética de polimerização de olefinas envolvendo catalisadores Ziegler-Natta é composta por diversas etapas de reação e é objeto de discussões aprofundadas na literatura (CHOI *et al.*, 1994; DE LUCCA, 2007; LUO *et al.*, 2007, 2009, 2010a; MATTOS NETO e PINTO, 2001; ROSA, 2013; ZHENG *et al.*, 2011). O presente trabalho não pretende revisar esse tema, visto que ele não constitui o ponto mais relevante da análise proposta. Por isso, como proposto por DE LUCCA (2007) e ROSA (2013), utiliza-se neste trabalho o mecanismo apresentado por ZACCA (1995), porém com algumas alterações. Este mecanismo pode ser descrito pelas seguintes etapas: (i) ativação do sítio potencial, (ii) iniciação de cadeia, (iii) propagação de cadeia, (iv) transferência de cadeia e (v) desativação de sítio.

### Ativação de sítio potencial

A ativação de sítio é a etapa em que um sítio potencial ( $S_A$ ) presente no catalisador é ativado, transformando-se em um sítio ativo livre ( $P_0$ ). Essa transformação pode acontecer por meio de várias reações, como exposto por ?. Este trabalho considera que a ativação de sítios pelo cocatalisador ( $A_C$ ) é a reação de ativação mais importante.

### Iniciação de cadeia

A etapa que segue a ativação de sítios é a iniciação de cadeia. Como o próprio nome já diz, nesta etapa a cadeia polimérica começa a ser formada. O monômero ( $M$ ) reage com um sítio ativo livre, produzindo uma molécula de polímero em crescimento com apenas um mero ( $P_1$ ).

### Propagação de cadeia

Dando continuidade à reação de polimerização, segue-se a etapa de propagação, em que moléculas de monômero são inseridas na cadeia. Uma molécula de monômero é adicionada à cadeia polimérica viva ( $P_i$ ), aumentando o tamanho da cadeia em uma unidade ( $P_{i+1}$ ).

## Transferência de cadeia

Na etapa de transferência de cadeia, a cadeia polimérica ativa é terminada, produzindo uma cadeia inativa de polímero e um sítio ativo livre. Um agente de transferência de cadeia reage com o sítio ativo da cadeia viva, interrompendo seu crescimento, dando origem ao polímero morto ( $\Lambda_i$ ). Neste trabalho, considera-se que a transferência de cadeia pode ser promovida pelo hidrogênio ( $H_2$ ), monômero ( $M$ ) e de forma espontânea.

## Desativação de sítio

A desativação de sítio é a etapa em que o sistema catalítico perde sua atividade, impedindo o crescimento da cadeia ativa. O sítio ativo livre da cadeia pode ser desativado por hidrogênio, cocatalisador, produto, doador de elétrons, impurezas, monômeros ou espontaneamente. Neste trabalho, considera-se apenas a desativação espontânea das espécies cataliticamente ativas  $P_0$  e  $P_i$ .

Na Tabela 3.2, apresenta-se um resumo das etapas do mecanismo de polimerização descrito acima e suas respectivas taxas de reação. Definem-se abaixo as expressões para as taxas de reação individuais para cada componente.

Tabela 3.2: Etapas do mecanismo de polimerização do propeno.

| Etapa                           | Mecanismo  | Taxa                      |
|---------------------------------|--|---------------------------|
| <b>Ativação de sítio</b>        | $S_A + A_C \xrightarrow{k_{AS}} P_0$               | $R_{AS} = k_{AS}S_A A_C$  |
| <b>Iniciação</b>                | $P_0 + M \xrightarrow{k_I} P_1$                    | $R_I = k_I P_0 M$         |
| <b>Propagação</b>               | $P_i + M \xrightarrow{k_P} P_{i+1} \quad i \leq 2$ | $R_P = k_P P_i M$         |
| <b>Transferência de cadeia:</b> |  |                           |
| Hidrogênio                      | $P_i + H_2 \xrightarrow{k_{TH}} P_0 + \Lambda_i$   | $R_{TH} = k_{TH} P_i H_2$ |
| Monômero                        | $P_i + M \xrightarrow{k_{TM}} P_1 + \Lambda_i$     | $R_{TM} = k_{TM} P_i M$   |
| Espontânea                      | $P_i \xrightarrow{k_{TE}} P_0 + \Lambda_i$         | $R_{TE} = k_{TE} P_i$     |
| <b>Desativação de sítio:</b>    |  |                           |
| $P_i$                           | $P_i \xrightarrow{k_{D_i}} S_D + \Lambda_i$        | $R_{D_i} = k_{D_i} P_i$   |
| $P_0$                           | $P_0 \xrightarrow{k_{D_0}} S_D$                    | $R_{D_0} = k_{D_0} P_0$   |

- Monômero ( $M$ ):

$$R_M = -R_I - R_P - R_{TM} \quad (3.1)$$

$$R_M = -k_I P_0 M - k_P M \sum_{i=1}^{\infty} P_i - k_{TM} \sum_{i=1}^{\infty} P_i \quad (3.2)$$

- Sítio potencial ( $S_A$ ):

$$R_{S_A} = -R_{A_S} \quad (3.3)$$

$$R_{S_A} = -k_{A_S} S_A A_C \quad (3.4)$$

- Cocatalisador ( $A_C$ ):

$$R_{A_C} = -R_{A_S} \quad (3.5)$$

$$R_{A_C} = -k_{A_S} S_A A_C \quad (3.6)$$

- Hidrogênio ( $H_2$ ):

$$R_{H_2} = -R_{T_H} \quad (3.7)$$

$$R_{H_2} = -k_{T_H} H_2 \sum_{i=1}^{\infty} P_i \quad (3.8)$$

- Sítio ativo livre ( $P_0$ ):

$$R_{P_0} = R_{A_S} - R_I + R_{T_H} + R_{T_E} - R_{D_0} \quad (3.9)$$

$$R_{P_0} = k_{A_S} S_A A_C - k_I P_0 M + k_{T_H} H_2 \sum_{i=1}^{\infty} P_i + k_{T_E} \sum_{i=1}^{\infty} P_i - k_{D_0} P_0 \quad (3.10)$$

- Cadeia polimérica ativa ( $P_i$ ):

Para  $i = 1$ :

$$R_{P_1} = k_I P_0 M - k_P M P_1 - k_{T_H} H_2 P_1 - k_{T_M} M P_1 + k_{T_M} M \sum_{i=1}^{\infty} P_i - k_{T_E} P_1 - k_{D_1} P_1 \quad (3.11)$$

Para  $i > 1$

$$R_{P_i} = k_P M P_{i-1} - k_P M P_i - k_{T_H} H_2 P_i - k_{T_M} M P_i - k_{T_E} P_i - k_{D_i} P_i \quad (3.12)$$

- Cadeia polimérica desativada ( $\Lambda_i$ ):

$$R_{\Lambda_i} = R_{T_M} + R_{T_H} + R_{T_E} + R_{D_i} \quad (3.13)$$

$$R_{\Lambda_i} = k_{T_M} M P_i + k_{T_H} H_2 P_i + k_{T_E} P_i + k_{D_i} P_i \quad (3.14)$$

As equações de taxas para os radicais de polímero vivo em crescimento ( $P_i$ ) e para as cadeias de polímero morto ( $\Lambda_i$ ) constituem um número virtualmente infinito

de equações diferenciais a serem resolvidas. No entanto, propriedades como a massa molar média, a polidispersão, o índice de fluidez, o teor de solúveis em xileno, *etc.*, podem ser calculadas por meio do método dos momentos, sendo suficiente o cálculo dos momentos de ordem 0, 1 e 2 para que se obtenham tais propriedades (ODIAN, 2004; ZACCA, 1995). Assim, para que os momentos apareçam nos balanços, é necessário multiplicar as Equações 3.12 e 3.14 por  $i^k$  e depois aplicar o somatório em  $i$ . Para as cadeias ativas chega-se a:

$$\begin{aligned} \frac{d(\sum_{i=2}^{\infty} i^k P_i)}{dt} = & k_P M \sum_{i=2}^{\infty} i^k P_{i-1} - k_P M \sum_{i=2}^{\infty} i^k P_i - k_{TH} H_2 \sum_{i=2}^{\infty} i^k P_i - \\ & k_{TM} M \sum_{i=2}^{\infty} i^k P_i - k_{TE} \sum_{i=2}^{\infty} i^k P_i - k_{D_i} \sum_{i=2}^{\infty} i^k P_i \quad (3.15) \end{aligned}$$

Somando as Equações 3.11 e 3.15, obtém-se:

$$\begin{aligned} \frac{d(\sum_{i=2}^{\infty} i^k P_i)}{dt} + \frac{dP_1}{dt} = & k_P M \sum_{i=2}^{\infty} i^k P_{i-1} - k_P M \sum_{i=2}^{\infty} i^k P_i - k_P M P_1 \\ & - k_{TH} H_2 \sum_{i=2}^{\infty} i^k P_i - k_{TH} H_2 P_1 - k_{TM} M \sum_{i=2}^{\infty} i^k P_i - k_{TM} M P_1 + k_{TM} M \sum_{i=1}^{\infty} P_i \\ & - k_{TE} \sum_{i=2}^{\infty} i^k P_i - k_{TE} P_1 - k_{D_i} \sum_{i=2}^{\infty} i^k P_i - k_{D_i} P_1 + k_I P_0 M \quad (3.16) \end{aligned}$$

Rearranjando os termos:

$$\begin{aligned} \frac{d(\sum_{i=1}^{\infty} i^k P_i)}{dt} = & k_P M \sum_{i=2}^{\infty} i^k P_{i-1} - k_P M \sum_{i=1}^{\infty} i^k P_i - k_{TH} H_2 \sum_{i=1}^{\infty} i^k P_i \\ & - k_{TM} M \sum_{i=1}^{\infty} i^k P_i + k_{TM} M \sum_{i=1}^{\infty} P_i - k_{TE} \sum_{i=1}^{\infty} i^k P_i - k_{D_i} \sum_{i=1}^{\infty} i^k P_i + k_I P_0 M \quad (3.17) \end{aligned}$$

Fazendo o termo  $\sum_{i=1}^{\infty} i^k P_i$  ser o momento de ordem “k” do polímero vivo ( $\lambda_k$ ), obtém-se:

$$\begin{aligned} \frac{d\lambda_k}{dt} = & k_P M \sum_{i=2}^{\infty} i^k P_{i-1} - k_P M \lambda_k - k_{TH} H_2 \lambda_k - k_{TM} M \lambda_k + k_{TM} M \lambda_0 \\ & - k_{TE} \lambda_k - k_{D_i} \lambda_k + k_I P_0 M \quad (3.18) \end{aligned}$$

- Momento vivo de ordem zero ( $\lambda_0$ ):

$$\frac{d\lambda_0}{dt} = -k_{TE} \lambda_0 - k_{D_i} \lambda_0 - k_{TH} H_2 \lambda_0 + k_I P_0 M \quad (3.19)$$

- Momento vivo de ordem um ( $\lambda_1$ ):

$$\frac{d\lambda_1}{dt} = -k_{TE}\lambda_1 - k_{D_i}\lambda_1 - k_{TH}H_2\lambda_1 + k_P M\lambda_0 + k_{TM}M(\lambda_0 - \lambda_1) + k_I P_0 M \quad (3.20)$$

- Momento vivo de ordem dois ( $\lambda_2$ ):

$$\begin{aligned} \frac{d\lambda_2}{dt} = & -k_{TE}\lambda_2 - k_{D_i}\lambda_2 - k_{TH}H_2\lambda_2 + k_P M(2\lambda_1 + \lambda_0) \\ & + k_{TM}M(\lambda_0 - \lambda_2) + k_I P_0 M \end{aligned} \quad (3.21)$$

Seguindo o mesmo procedimento para o polímero morto ( $\Lambda_i$ ), obtém-se:

$$\frac{d\mu_k}{dt} = k_{TH}H_2\lambda_k + k_{TM}M\lambda_k + k_{TE}\lambda_k + k_{D_i}\lambda_k \quad (3.22)$$

- Momento morto de ordem zero ( $\mu_0$ ):

$$\frac{d\mu_0}{dt} = k_{TH}H_2\lambda_0 + k_{TM}M\lambda_0 + k_{TE}\lambda_0 + k_{D_i}\lambda_0 \quad (3.23)$$

- Momento morto de ordem um ( $\mu_1$ ):

$$\frac{d\mu_1}{dt} = k_{TH}H_2\lambda_1 + k_{TM}M\lambda_1 + k_{TE}\lambda_1 + k_{D_i}\lambda_1 \quad (3.24)$$

- Momento morto de ordem dois ( $\mu_2$ ):

$$\frac{d\mu_2}{dt} = k_{TH}H_2\lambda_2 + k_{TM}M\lambda_2 + k_{TE}\lambda_2 + k_{D_i}\lambda_2 \quad (3.25)$$

## 3.2 Modelagem do reator tubular do tipo *loop*

O objetivo de estudo do presente trabalho é o reator *loop* utilizado no processo de polimerização em massa do propeno. O reator pode ser descrito por uma seção tubular, em que suas extremidades estão conectadas ao ponto de alimentação e a saída de produto é realizada em algum ponto do ao longo do reator (Figura 2.10) (MELO JR., 2000).

Procura-se nesta seção desenvolver um modelo matemático para descrever o reator *loop* anteriormente descrito. Para isso, escolheu-se aproximá-lo por um reator tubular bifásico com dispersão axial mássica e térmica, envolvido por uma camisa de

resfriamento e com reciclo. A Figura 3.2 mostra a representação do reator tubular utilizada para desenvolver o modelo.

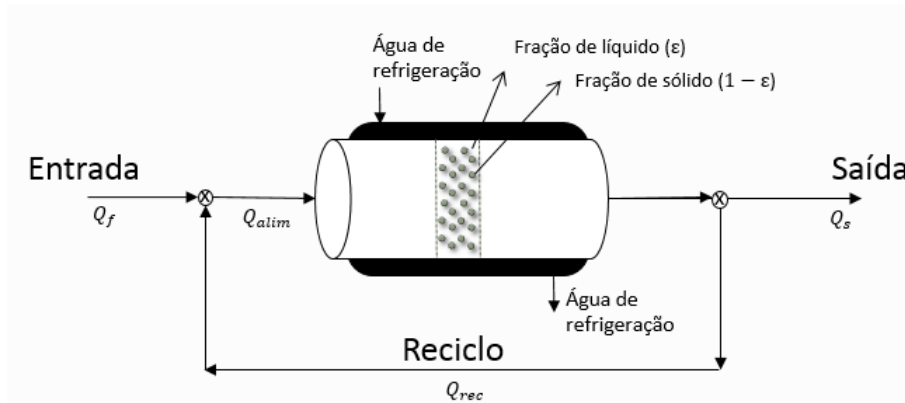


Figura 3.2: Diagrama representativo da modelagem do reator *loop*.

O desenvolvimento foi feito com base em um modelo dinâmico, distribuído, heterogêneo e com múltiplas escalas. Equações diferenciais parciais não-lineares, provenientes de balanços de massa, energia e populacional, além de equações constitutivas, compõem o modelo final (M5).

Para a elaboração do M5, as seguintes hipóteses foram adotadas:

1. Sistema distribuído: as variáveis de estado variam com o tempo e o espaço;
2. Modelo heterogêneo: existem duas fases, líquida e sólida, dentro do reator;
3. Modelo de múltiplas escalas: considera que as variáveis de estado variam com duas coordenadas, uma externa, a direção axial ( $z$ ) e outra interna, o tamanho de partícula ( $m$ );
4. Temperatura da camisa de refrigeração ( $T_C$ ) é constante;
5. Perfil radial de velocidade é constante;
6. A velocidade média de escoamento é constante e igual para as fases; ou seja,  $\bar{v}^L = \bar{v}^s = \bar{v}$ . ;
7. Difusão mássica é do tipo lei de Fick e a térmica do tipo lei de Fourier, admitindo ainda que os coeficientes de dispersão mássica e térmica globais são idênticos para todas as espécies;
8. O fluido é considerado como newtoniano;
9. Na fase líquida só existe um componente (monômero puro); ou seja, a concentração de monômero na fase líquida é sempre constante  $\left(\frac{\partial C_i^L}{\partial t} = 0 \text{ e } \frac{\partial C_i^L}{\partial z} = 0, \text{ portanto } C_i^L = C^L\right)$ .

10. A reação ocorre apenas na fase sólida;
11. O volume das fases varia ao decorrer da reação, ou seja,  $\Delta V^j(t, z) = \Delta V \varepsilon^j(t, z)$ , com  $j = L$  ou  $S$ . A fração volumétrica de líquido é representada por  $\varepsilon^L(t, z)$  e a fração volumétrica de sólido é dada por  $\varepsilon^S(t, z) = 1 - \varepsilon^L(t, z)$ .
12. O calor trocado com a camisa de resfriamento pela fase sólida é desprezível se comparado ao calor trocado pela fase líquida;
13. A transferência de massa ocorre do líquido para o sólido;
14. Considera-se apenas um sítio catalítico. Destaca-se que essa hipótese não limita o uso do modelo, uma vez que a inclusão de outros sítios é facilmente implementável;
15. A vazão de alimentação é constante;
16. As fases são alimentadas e retiradas do reator em uma única corrente;
17. O sistema é particulado, com variação de tamanho de partículas.
18. Os coeficientes de transferência de calor e massa dependem do tamanho da partícula e são calculados por relações empíricas;
19. Partículas têm formato esférico;
20. A taxa de crescimento da partícula é dada pela taxa de transferência de massa;
21. Não existem taxas de nascimento ou morte de partículas, pois não há quebra ou aglomeração das partículas de polímero;
22. O espaço de fase de partículas é constituído apenas de uma variável interna, o tamanho de partícula ( $m$ ), e uma variável externa, a posição axial ( $z$ );
23. Cada partícula se comporta da mesma forma no ponto  $z$  específico; ou seja, partículas de tamanho semelhante e mesma posição axial crescem com a mesma taxa.

Com base nas hipóteses listadas acima, foi possível construir o modelo descrito a seguir.

### 3.2.1 Balanço populacional

Para obter informações a respeito das características da DTP do produto, introduz-se uma equação de balanço populacional ao modelo. Fixando-se uma sub-região no espaço de fase de partículas, o balanço populacional pode ser estabelecido como mostrado na Equação 3.26

$$\left[ \begin{array}{c} \text{Taxa de} \\ \text{acúmulo} \\ \text{de partículas} \end{array} \right] = \left[ \begin{array}{c} \text{Fluxo} \\ \text{líquido} \\ \text{de partículas} \end{array} \right] + \left[ \begin{array}{c} \text{Taxa} \\ \text{de nascimento} \\ \text{ou morte} \\ \text{de partículas} \end{array} \right] \quad (3.26)$$

O espaço de fase de partículas é constituído pelo número de coordenadas independentes ligadas à função de distribuição de tamanhos de partículas, que permite uma descrição completa das propriedades dessa distribuição. Nos balanços populacionais é conveniente separar o espaço de fase de partículas ( $R$ ) em dois tipos de coordenadas: (i) internas, relacionadas às propriedades associadas ao estado interno da partícula, como tamanho, tempo de residência e atividade química, (ii) externas, que referem-se à posição espacial da partícula, como as coordenadas cartesianas (RANDOLPH e LARSON, 1971).

Considera-se a seguir que uma partícula move-se em uma sub-região,  $R_1$ , do  $R$  com velocidade  $v$ . O saldo de partículas nessa região é indicado pela Equação 3.27, em que  $B$  e  $D$  representam, respectivamente, os termos de nascimento e morte de partículas e  $f$  é a função de densidade de partículas.

$$\frac{d}{dt} \int_{R_1} f dR = \int_{R_1} (B - D) dR \quad (3.27)$$

Aplicando a regra de Leibnitz e reescrevendo na forma lagrangeana obtém-se a equação de continuidade para o balanço populacional (Equação 3.28) (RAMKRISHNA, 2000).

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \nabla \cdot (\bar{v}f) - B + D = 0 \quad (3.28)$$

Para este trabalho, considera-se que  $R$  contém apenas uma variável interna, o tamanho da partícula  $m^1$  e uma externa, a posição axial  $z$  (Hipótese 22). Admite-se, também, que não há taxas de nascimento ou morte de partículas, apenas uma taxa de crescimento, a qual é representada pela taxa de transferência de massa entre as fases,  $r_m(t, z, m)$  (Hipóteses 20 e 21). Por fim, considera-se que a DTP é descrita pela função de densidade de partículas ou função de distribuição,  $f(t, z, m)$ . Assim,

---

<sup>1</sup> $m$  é a massa da partícula, obviamente relacionada ao tamanho de partícula.



chega-se à Equação 3.29, que é o balanço populacional para o reator em estudo.

$$\frac{\partial f(t, z, m)}{\partial t} = -\bar{v} \frac{\partial f(t, z, m)}{\partial z} - \frac{\partial [r_m(t, z, m) f(t, z, m)]}{\partial m} \quad (3.29)$$

É importante ressaltar que devido à natureza estatística da função de distribuição  $f$ , ela deve seguir a restrição apresentada na Equação 3.30, em que o termo  $f(t, z, m) dm$  representa a concentração de partículas entre o maior e o menor tamanho de partícula.

$$\int_{m_{\min}}^{m_{\max}} f(t, z, m) dm = 1 \quad (3.30)$$

### 3.2.2 Balanço de massa para a fase líquida

Realizando-se um balanço de massa na fase líquida para um elemento de volume situado na posição genérica  $z$  do reator, escreve-se a Equação 3.31, na qual o termo à esquerda da igualdade representa o acúmulo de massa; os dois primeiros termos do lado direito correspondem aos fluxos mássicos de entrada e saída, respectivamente; e o termo restante é equivalente à geração/consumo do componente, descrito aqui pela taxa média de transferência de massa.

$$\begin{aligned} \frac{dm_{i,L}}{dt} = & \left( \bar{v} C_i^L - D_M \frac{dC_i^L}{dz} \right) S_L|_z - \left( \bar{v} C_i^L - D_M \frac{dC_i^L}{dz} \right) S_L|_{z+\Delta z} \\ & - \Delta V^L N_p \int_{m_{\min}}^{m_{\max}} r_m(t, z, m) f(t, z, m) dm \end{aligned} \quad (3.31)$$

em que  $C_i^L$ ,  $\bar{v}$ ,  $D_M$ ,  $\Delta V^L$  e  $S_L$  são, respectivamente, a concentração do componente  $i$  na fase líquida, velocidade média de escoamento, coeficiente de dispersão mássica, volume e área da seção transversal do reator que a fase líquida ocupa, ou seja:

$$S_L = S \varepsilon^L \quad (3.32)$$

$$\Delta V^L = \Delta V \varepsilon^L \quad (3.33)$$

sendo  $\varepsilon^L$  a fração volumétrica de líquido e  $S$  a área da seção transversal do reator. O termo  $m_{i,L}$  representa a massa total do componente  $i$  na fase líquida e é definida da seguinte forma:

$$m_{i,L} = C_i^L \Delta V \varepsilon^L \quad (3.34)$$

A concentração total de partículas é representada por  $N_p$  e pode ser calculada pela razão entre a concentração total de sólidos ( $C^S$ ) e a massa média de sólidos ( $\bar{m}$ ), que por sua vez é expressa em termos da função de distribuição  $f(t, z, m)$

como  $\bar{m} = \int_{m_{\min}}^{m_{\max}} mf(t, z, m)dm$ . Por fim, a taxa de transferência de massa entre as fases é representada por  $r_m(t, z, m)$ , a qual será explicada com detalhes na Seção 3.3.1.

Destaca-se que a fase líquida é composta apenas de um componente (o monômero) e por isso, a concentração permanece constante e é igual a massa específica do monômero (Hipótese 9). Considerando essa hipótese e substituindo as expressões de  $m_{i,L}$ ,  $\Delta V^L$ ,  $S_L$  e  $N_P$  na Equação 9, obtém-se:

$$C^L \Delta V \frac{d\varepsilon^L}{dt} = \bar{v} C^L S(\varepsilon^L|_z - \varepsilon^L|_{z+\Delta z}) - \varepsilon^L \Delta V \frac{\int_{m_{\min}}^{m_{\max}} r_m(t, z, m) f(t, z, m) dm}{\int_{m_{\min}}^{m_{\max}} m f(t, z, m) dm} \quad (3.35)$$

Fazendo os devidos algebrismos e tomando o limite para  $\Delta z \rightarrow 0$  chega-se a Equação 3.36, que é a equação do balanço de massa para a fase líquida do reator<sup>2</sup>. Ressalta-se que a variável de estado dessa equação é a fração volumétrica da fase líquida.

$$\frac{\partial \varepsilon^L(t, z)}{\partial t} = -\bar{v} \frac{\partial \varepsilon^L(t, z)}{\partial z} - \frac{C^S(t, z) \varepsilon^L(t, z)}{C^L} \frac{\int_{m_{\min}}^{m_{\max}} r_m(t, z, m) f(t, z, m) dm}{\int_{m_{\min}}^{m_{\max}} m f(t, z, m) dm} \quad (3.36)$$

### 3.2.3 Balanço de massa por componente para a fase sólida

Analogamente ao desenvolvimento feito no tópico anterior, obtém-se a Equação 3.37 para a fase sólida com algumas alterações. Para este balanço, foi necessário acrescentar o termo de geração/consumo proveniente da reação química, já que a considerou-se que a reação de polimerização ocorre apenas nas partículas (Hipótese 10):

$$\frac{dm_{i,S}}{dt} = \left( \bar{v} C_i^S - D_M \frac{dC_i^S}{dz} \right) S_S|_z - \left( \bar{v} C_i^S - D_M \frac{dC_i^S}{dz} \right) S_S|_{z+\Delta z} + R_i \Delta V^S + \Delta V^S N_p \int_{m_{\min}}^{m_{\max}} r_m(t, z, m) f(t, z, m) dm \quad (3.37)$$

em que  $C_i^S$ ,  $R_i$  e  $S_S$  são, respectivamente, a concentração do componente  $i$  na fase sólida, a taxa de reação do componente  $i$  e a área da seção transversal do reator ocupada pelas partículas, ou seja,

$$S_L = S \varepsilon^S \quad (3.38)$$

---

<sup>2</sup>Ressalta-se que para este desenvolvimento também utilizou-se as hipótese: 1, 2, 5, 7, 8, 10, 11, 13, 15, 16

onde  $\varepsilon^S$  é a fração volumétrica da fase sólida. E o termo  $m_{i,S}$  representa a massa total do componente  $i$  na fase sólida, calculada da mesma maneira que na fase líquida,

$$m_{i,S} = C_i^S \Delta V \varepsilon^S \quad (3.39)$$

Aplicando as devidas substituições, obtém-se:

$$\Delta V \frac{d(\varepsilon^S C_i^S)}{dt} = \left( \bar{v} C_i^S - D_M \frac{dC_i^S}{dz} \right) \varepsilon^S S|_z - \left( \bar{v} C_i^S - D_M \frac{dC_i^S}{dz} \right) \varepsilon^S S|_{z+\Delta z} + \varepsilon^S \Delta V N_p \int_{m_{min}}^{m_{max}} r_m(t, z, m) f(t, z, m) dm \quad (3.40)$$

Destaca-se que a fração volumétrica da fase sólida pode ser substituída pela Equação 3.41, uma vez que considera-se que o sistema é constituído de duas fases. Aponta-se também, que apesar da fase sólida ser constituída por uma mistura de componentes, considera-se, apenas, a transferência de massa de monômero.

$$\varepsilon^S = 1 - \varepsilon^L \quad (3.41)$$

Substituindo a expressão de  $\varepsilon^S$  e aplicando o limite para  $\Delta z \rightarrow 0$ , obtém-se:

$$\frac{\partial(C_i^S(t, z)[1 - \varepsilon^L(t, z)])}{\partial t} = -\bar{v} \frac{\partial(C_i^S(t, z)[1 - \varepsilon^L(t, z)])}{\partial z} + D_M \frac{\partial}{\partial z} \left( [1 - \varepsilon^L(t, z)] \frac{\partial C_i^S(t, z)}{\partial z} \right) + [1 - \varepsilon^L(t, z)] \Delta V N_p \int_{m_{min}}^{m_{max}} r_m(t, z, m) f(t, z, m) dm \quad (3.42)$$

Aplicando a regra do produto e reorganizando a Equação 3.42, chega-se a Equação 3.43, que é a equação do balanço de massa por componente para a fase sólida do reator.

$$\frac{\partial C_i^S(t, z)}{\partial t} = \frac{C_i^S(t, z)}{1 - \varepsilon^L(t, z)} \left( \frac{\partial \varepsilon^L(t, z)}{\partial t} + \bar{v} \frac{\partial \varepsilon^L(t, z)}{\partial z} \right) - \frac{\partial C_i^S(t, z)}{\partial z} \left( \bar{v} + \frac{D_M}{1 - \varepsilon^L(t, z)} \frac{\partial \varepsilon^L(t, z)}{\partial z} \right) + D_M \frac{\partial^2 C_i^S(t, z)}{\partial z^2} + R_i(t, z) + C_i^S(t, z) \frac{\int_{m_{min}}^{m_{max}} r_m(t, z, m) f(t, z, m) dm}{\int_{m_{min}}^{m_{max}} m f(t, z, m) dm} \quad (3.43)$$

### 3.2.4 Balanço de energia

Aplicando-se o balanço de energia térmica em um volume diferencial que está em uma posição  $z$  genérica e fazendo-se alguns algebrismos, obtém-se o balanço de

energia para o reator. Analogamente ao balanço de massa, simplificações baseadas nas hipóteses<sup>3</sup> já citadas foram feitas. Na Equação 3.44, estão especificados os cinco tipos de fluxos de calor considerados, a saber, convectivo, difusivo, de liberação de energia térmica no sistema por conta de transformações químicas, de transferência de energia térmica entre as fases e de troca térmica com a parede.

$$\begin{aligned} \left[ \begin{array}{c} \text{Taxa de} \\ \text{acúmulo} \\ \text{de calor} \end{array} \right] &= - \left[ \begin{array}{c} \text{Taxa} \\ \text{convectiva} \\ \text{de calor} \end{array} \right] + \left[ \begin{array}{c} \text{Taxa} \\ \text{difusiva} \\ \text{de calor} \end{array} \right] + \\ &+ \left[ \begin{array}{c} \text{Taxa de calor} \\ \text{das reações} \\ \text{químicas} \end{array} \right] \pm \left[ \begin{array}{c} \text{Taxa de} \\ \text{transferência} \\ \text{de calor} \\ \text{entre as fases} \end{array} \right] + \left[ \begin{array}{c} \text{Taxa de} \\ \text{troca} \\ \text{térmica} \\ \text{com a camisa} \end{array} \right] \end{aligned} \quad (3.44)$$

O fluxo convectivo equivale ao transporte de energia térmica do fluido pelo escoamento. Já o fluxo difusivo consiste no transporte de calor entre corpos com temperaturas diferentes quando colocados em contato, calculado pela *lei de Fourier*. A liberação de energia das transformações químicas é proporcional à velocidade de reação, sendo o calor de reação ( $-\Delta H$ ) o coeficiente de proporcionalidade. O fluxo de transferência de calor entre as fases é dado pela média ponderada da taxa de transferência de calor entre as fases e a a função de densidade de partículas. A expressão para a taxa de transferência de calor será definida na Seção 3.3.1. Por fim, o fluxo de troca térmica com a parede consiste no transporte global convectivo-difusivo na direção normal à parede do tubo e é representado pelo coeficiente global de troca térmica,  $U_t$  (PINTO e LAGE, 2001).

Reescrevendo a Equação 3.44 em termos matemáticos obtém-se a Equação 3.45:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \left[ \pi r^2 \Delta z \varepsilon^j(t, z) \rho^j C_P^j T^j(t, z) \right] &= \left[ \pi r^2 \Delta z \varepsilon^j(t, z) \bar{v} \rho^j C_P^j T^j(t, z) \right]_z^{z+\Delta z} + \\ &\left[ \pi r^2 \varepsilon^j(t, z) D_T \frac{dT^j(t, z)}{dz} \right]_z^{z+\Delta z} + \pi r^2 \Delta z \varepsilon^j (-\Delta H_P) R_P(t, z) \\ &\pm \pi r^2 \Delta z \varepsilon^j(t, z) C^S(t, z) \frac{\int_{m_{min}}^{m_{max}} r_c(t, z, m) f(t, z, m) dm}{\int_{m_{min}}^{m_{max}} m f(t, z, m) dm} + 2\pi r \Delta z \varepsilon^j(t, z) U_t (T_c - T^j(t, z)) \end{aligned} \quad (3.45)$$

Dividindo-se a Equação 3.45 por  $\rho^j C_P^j \varepsilon^j(t, z) \pi r^2 \Delta z$  e levando-se ao limite em

---

<sup>3</sup>Para esta dedução, além das suposições feitas no desenvolvimento dos balanços de massa, as hipóteses 4 e 12 também são necessárias.

que  $\Delta z$  tende a zero, chega-se à Equação 3.46:

$$\begin{aligned} \frac{\partial T^j(t, z)}{\partial t} = & -\bar{v} \frac{\partial T^j(t, z)}{\partial z} + \frac{D_T}{\rho^j C_P^j \varepsilon^j(t, z)} \frac{\partial}{\partial z} \left( \varepsilon^j(t, z) \frac{\partial T^j(t, z)}{\partial z} \right) \\ & + \frac{(-\Delta H_P) R_P(t, z)}{\rho^j C_P^j} \pm \frac{C^S(t, z)}{\rho^j C_P^j} \frac{\int_{m_{min}}^{m_{max}} r_c(t, z, m) f(t, z, m) dm}{\int_{m_{min}}^{m_{max}} m f(t, z, m) dm} + \frac{4U_t}{\rho^j C_P^j d} (T_c - T^j(t, z)) \end{aligned} \quad (3.46)$$

em que  $T^j(t, z)$ ,  $\rho^j$ ,  $C_P^j$  são, respectivamente, temperatura, massa específica e capacidade calorífica da fase  $j$ , sendo  $S$  para a fase sólida e  $L$  para a líquida;  $D_T$  é o coeficiente de dispersão térmica do sistema;  $U_t$  é o coeficiente de troca térmica na parede do reator;  $\Delta H_P$  é o calor da reação de polimerização;  $d$  é o diâmetro interno do tubo;  $r_c$  é a taxa de transferência de calor entre as fases dada pela Equação 3.61 e  $T_C$  é a temperatura da camisa de resfriamento.

Para restringir o balanço de energia para cada fase, algumas hipóteses foram adotadas. Em relação a fase líquida, destaca-se que o termo de geração de calor proveniente das reações químicas foi retirado, pois a reação de polimerização só ocorre na fase sólida. Levando em consideração a fase sólida, considerou-se a Hipótese 12, pois supõe que as partículas não estão em contato direto com a parede do reator. Além disso, admitiu-se que a temperatura da camisa de resfriamento é constante (Hipótese 4). Com isso, obtém-se as equações para o balanço de energia para cada fase (Equações A.19 e A.20): **Fase líquida:**

$$\begin{aligned} \frac{\partial T^L(t, z)}{\partial t} = & -\bar{v} \frac{\partial T^L(t, z)}{\partial z} + \frac{D_T}{\rho^L C_P^L \varepsilon^L(t, z)} \frac{\partial}{\partial z} \left( \varepsilon^L(t, z) \frac{\partial T^L(t, z)}{\partial z} \right) \\ & - \frac{C^S(t, z)}{\rho^L C_P^L} \frac{\int_{m_{min}}^{m_{max}} r_c(t, z, m) f(t, z, m) dm}{\int_{m_{min}}^{m_{max}} m f(t, z, m) dm} + \frac{4U_t}{\rho^L C_P^L d} (T_c - T^L(t, z)) \end{aligned} \quad (3.47)$$

**Fase Sólida:**

$$\begin{aligned} \frac{\partial T^S(t, z)}{\partial t} = & -\bar{v} \frac{\partial T^S(t, z)}{\partial z} + \frac{D_T}{\rho^S C_P^S \varepsilon^S(t, z)} \frac{\partial}{\partial z} \left( \varepsilon^S(t, z) \frac{\partial T^S(t, z)}{\partial z} \right) \\ & + \frac{(-\Delta H_P) R_P(t, z)}{\rho^S C_P^S} + \frac{C^S(t, z)}{\rho^S C_P^S} \frac{\int_{m_{min}}^{m_{max}} r_c(t, z, m) f(t, z, m) dm}{\int_{m_{min}}^{m_{max}} m f(t, z, m) dm} \end{aligned} \quad (3.48)$$

Como o modelo é constituído por 15 equações diferenciais parciais, são necessárias 15 condições iniciais para satisfazer o sistema, sendo onze em relação a cada uma das espécies na fase sólida, duas em relação às temperaturas de cada fase, uma em relação à fração volumétrica da fase líquida e, por fim, uma para a função

de distribuição.

As condições iniciais são:

$$C_i^S(t, z) = C_{i,0}^S(z) \quad (3.49)$$

$$T^j(t, z) = T_0^j(z) \quad (3.50)$$

$$\varepsilon^L(t, z) = \varepsilon_0^L(z) \quad (3.51)$$

$$f(t, z, m) = f_0(z, m) \quad (3.52)$$

em que  $C_{i,0}^S$  é o perfil de concentração da espécie  $i$  na fase sólida,  $T_0^j(z)$  é o perfil de temperatura da fase  $j$ ,  $\varepsilon_0^L(z)$  é o perfil da fração volumétrica da fase líquida e  $f_0(z, m)$  é o perfil da distribuição do tamanho de partículas no tempo inicial  $t_0$ .

No que diz respeito às condições de contorno para as concentrações e temperaturas, na entrada e saída do reator, escolheram-se as condições de contorno de Danckwerts (DANCKWERTS, 1953), definidas na forma:

**Entrada:**

$$C_{i,f}^S(t) + Rec C_{i,rec}^S(t, z = L) = (1 + Rec) C_i^S(t, 0) - \frac{D_M}{\bar{v}} \frac{\partial C_i^S(t, z)}{\partial z} \Big|_{z=0} \quad (3.53)$$

$$T_f^j(t) + Rec T_{rec}^j(t, z = L) = (1 + Rec) T^j(t, 0) - \frac{D_T}{\bar{v} \rho^j C_P^j} \frac{\partial T^j(t, z)}{\partial z} \Big|_{z=0} \quad (3.54)$$

**Saída:**

$$\frac{\partial C_i^S(t, z)}{\partial z} \Big|_{z=L} = 0 \quad (3.55)$$

$$\frac{\partial T^j(t, z)}{\partial z} \Big|_{z=L} = 0 \quad (3.56)$$

em que os subscritos “f” e “Rec” representam, respectivamente, as correntes de alimentação e reciclo do reator. As condições de contorno da entrada,  $z = 0$ , são do terceiro tipo; ou seja, considera-se dispersão axial e advecção nesse ponto. Para as condições de contorno na saída do reator,  $z = L$ , admitiu a condição do segundo tipo, que desconsidera a dispersão axial mássica e térmica após a saída do reator ( $L^+$ ) e a igualdade dos fluxos axiais advectivos de massa e calor entre  $L^-$  e  $L^+$ .

Fazendo-se um balanço de massa no ponto de mistura (ver Figura 3.2), é possível obter a razão de reciclo,  $Rec$ , que é definida como razão entre a vazão volumétrica de reciclo e a vazão de alimentação. Este parâmetro é responsável por manter as altas velocidades de escoamento e o nível de mistura no reator. De acordo com a Equação 3.57, a razão de reciclo está dentro do intervalo  $0 \leq Rec \leq \infty$ . Então, quando a razão de reciclo tende ao infinito, o comportamento do reator assemelha-se

ao de um reator de mistura perfeita.

$$Rec = \frac{Q_{rec}}{Q_f} \quad (3.57)$$

Considerando-se a equação do balanço de massa por componente da fase líquida, nota-se que a Equação 3.36 é uma EDP de primeira ordem. Logo, é necessária apenas uma condição de contorno (além da condição inicial já especificada). Sendo assim, para a fração volumétrica da fase líquida, especificou-se a seguinte condição de contorno na entrada do reator ( $z = 0$ ):

$$\varepsilon^L(t, 0) = \frac{C^L(t, 0)}{C^S(t, 0) + C^L(t, 0)} \quad (3.58)$$

Por fim, a equação do balanço populacional obtida, uma EDP de primeira ordem com três variáveis independentes ( $t$ ,  $z$  e  $m$ ), requer duas condições de contorno, uma para a posição axial e outra para o tamanho de partícula. Para entrada do reator ( $z = 0$ ), utilizou-se a condição de contorno apresentada na Equação 3.59. A definição do contorno para a variável interna  $m$  é um pouco mais complexa, pois não existem informações sobre o comportamento da partícula de tamanho especificado (maior ou menor tamanho) ao longo do tempo e do espaço. Sendo assim, para respeitar os graus de liberdade do sistema, acrescenta-se a Equação 3.30 como uma restrição do problema:

$$f(t, 0, m) = \frac{f_f(t, m) + Rec \cdot f_{rec}(t, z = L, m)}{1 + Rec} \quad (3.59)$$

$$\int_{m_{min}}^{m_{max}} f(t, f, m) dm = 1 \quad (3.30)$$

### 3.3 Equações constitutivas

Além das equações diferenciais e das respectivas condições iniciais e de contorno, algumas equações constitutivas são necessárias e apresentadas a seguir. Destaca-se que as equações referentes ao modelo cinético são apresentadas na Seção 3.1.

### 3.3.1 Transferência de calor e massa entre as fases

A polimerização em massa de olefinas é intrinsecamente multifásica. O catalisador é alimentado como partículas sólidas, sobre as quais o polímero se forma. O monômero é alimentado na fase líquida e tem que penetrar nas partículas de catalisador, onde é consumido pela polimerização. Outros componentes, como hidrogênio, comonômeros e compostos organometálicos, podem ser alimentados para obter o polímero com as propriedades desejadas (DE FREITAS, 1998).

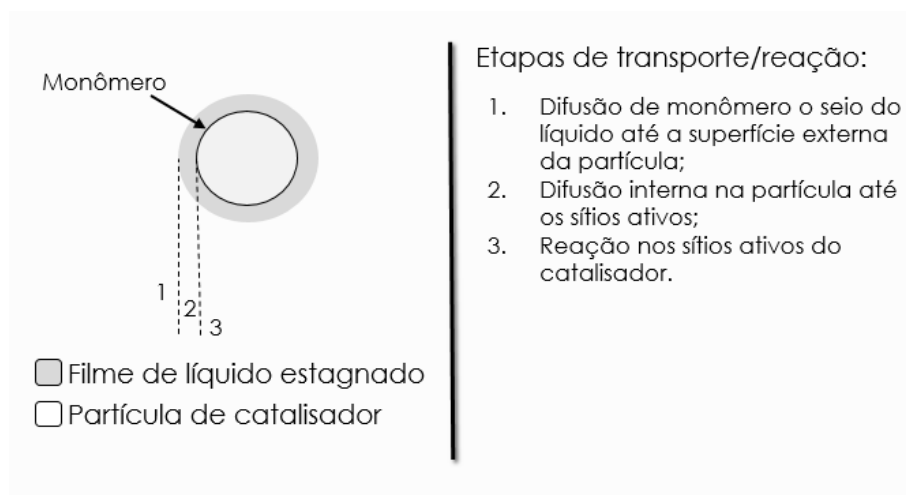


Figura 3.3: Diagrama representativo das etapas de transferência de massa entre as fases (DE FREITAS, 1998).

A difusão de monômero para a partícula pode representar um etapa limitante do processo, reduzindo a eficiência do reator. É importante analisar as etapas de transferência de massa (ver Figura 3.3) para verificar qual é a etapa mais lenta e como é possível operar o reator para reduzir a resistência dessa etapa. Além disso, limitações à transferência de massa no interior da partícula em crescimento são responsáveis por gradientes de concentração consideráveis na partícula, levando à produção de polímeros de diferentes massas moleares e com alto IPD.

Os gradientes internos de temperatura gerados pela transferência de calor entre as fases também podem gerar danos ao polímero formado e causar problemas de aglomeração e/ou coalescência das partículas (DE FREITAS, 1998). Procurando entender como os fenômenos de transferência de calor e massa funcionam dentro do reator *loop* desenvolveu-se neste trabalho, um modelo bifásico para esse reator.

Como já informado, a polimerização ocorre na presença de duas fases: a líquida, composta apenas de monômero, e a sólida, que contém o sistema catalítico e as partículas de polímero que estão sendo formadas. Admite-se, ainda, que o hidrogênio entra no sistema, impregnando as partículas.



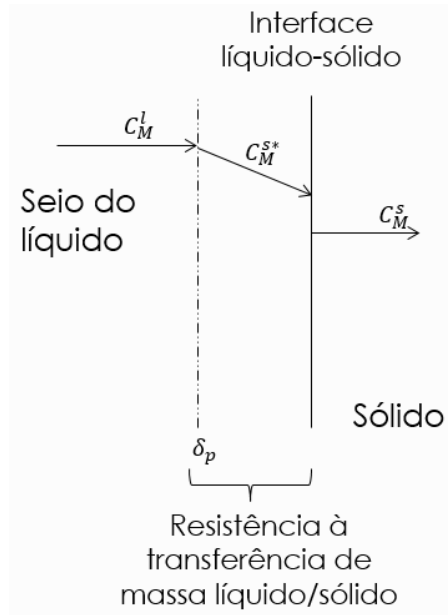


Figura 3.4: Perfil de concentração de monômero para a transferência de massa (DE FREITAS, 1998).

Para representar a transferência de calor e massa entre as fases, admitiu-se o mesmo modelo utilizado por DE FREITAS (1998), a Teoria do Filme. Essa teoria admite que cada uma das partículas que compõem a fase sólida é rodeada por um filme de líquido estagnado de espessura  $\delta_p$ , muito pequeno se comparado ao diâmetro da partícula. O perfil de concentração qualitativo do monômero entre as fases é apresentado na Figura 3.4. Sendo assim, a taxa de transferência de massa do monômero, do seio do líquido até a superfície externa de uma partícula, pode ser dada por:

$$r_m(t, z, m) = K(m)a_p(m) [C_M^{S*}(t, z) - C_M^S(t, z)] \quad (3.60)$$

em que  $r_m$  é a taxa de transferência de massa de monômero entre as fases;  $K(m)$  é o coeficiente global de transferência de massa;  $a_p(m)$  é a área de uma partícula;  $C_M^{S*}$  é a concentração de monômero no filme em equilíbrio com a fase sólida e  $C_M^S$  é a concentração de monômero em  $g/cm^3$  na fase sólida.

Considerando-se a mesma teoria para a transferência de calor, obtém-se:

$$r_c(t, z, m) = h(m)a_p(m) [T^L(t, z) - T^S(t, z)] \quad (3.61)$$

em que  $r_c$  é a taxa de transferência de calor entre as fases;  $h(m)$  é o coeficiente de transferência de calor entre o líquido e a partícula;  $a_p(m)$  é a área de uma partícula;  $T^L$  é a temperatura da fase líquida e  $T^S$  é a temperatura da fase sólida.

Ressalta-se que as expressões para transferência de calor e massa apresentadas anteriormente (Equações 3.60 e 3.61) foram definidas para um tamanho de partícula

específico, aqui representado pela variável independente  $m$ . Porém, esse arranjo só é válido para os modelos que consideram essa hipótese (M4 e M5). Deve-se, então, redefinir tais expressões para a outra classe de modelos.

Para os modelos M1 a M3, a equação de transferência de massa é descrita como apresenta a Equação 3.62, em que a área de troca considera o número de partículas existentes no reator, sendo definida por  $a_T = a_p N_p$ . A constante global de transferência pode então ser calculada para um tamanho médio de partículas:

$$r_m(t, z) = K a_T [C_M^{S*}(t, z) - C_M^S(t, z)] \quad (3.62)$$

As mesmas considerações em relação à área de troca e ao coeficiente de transferência podem ser feitas para a transferência de calor entre as fases. A Equação 3.63 mostra a expressão para a transferência de calor para os modelos M1 a M3:

$$r_c(t, z) = h \cdot a_T [T^L(t, z) - T^S(t, z)] \quad (3.63)$$

### Equilíbrio termodinâmico

Para calcular o gradiente de concentração, é necessário saber a concentração de monômero no equilíbrio de fases. Admite-se que o equilíbrio na interface sólido-líquido pode ser descrito pela Equação 3.64.

$$C_M^{S*} = H C_M^L \quad (3.64)$$

A constante  $H$  foi calculada a partir das correlações descritas por PINTO (1999), baseadas em coeficientes de Henry para cada fase. Partindo da Equação 3.65 é possível fazer manipulações algébricas para obter a constante de equilíbrio desejada (Equação 3.68).

$$H_l x = H_P w \quad (3.65)$$

onde  $H_P$  e  $H_l$  são as constantes de Henry do polímero e do monômero, respectivamente, medidos em *bar* e calculados pelas Equações 3.66 e 3.67, respectivamente<sup>4</sup>;  $x$  é a fração molar de monômero no líquido e  $w$  é a fração mássica de monômero na fase sólida .

$$H_P = \exp(\text{coef}_1 + \frac{\text{coef}_2}{TS}) \quad (3.66)$$

---

<sup>4</sup>As expressões e coeficientes utilizados são provenientes do *software* SIMULPOL<sup>®</sup> (PINTO, 1999).

$$H_l = P^{coef_1} \exp\left(coef_2 + \frac{coef_3}{T^L + coef_4}\right) \quad (3.67)$$

Finalmente calcula-se  $H$  da seguinte forma:

$$H = \frac{H_l}{H_P} \frac{\sum_i^{NC^S} C_i^S}{PM_M C_M^L} \quad (3.68)$$

com  $i$  representando os componentes da fase sólida

### **Coefficientes de transferência de calor e massa**

Coefficientes de transferência de calor e massa podem ser calculados utilizando grupos de números adimensionais em correlações empíricas. Tais correlações são específicas para o tipo de sistema em questão. Para o presente trabalho, escolheu-se a correlação referente à convecção forçada em torno de uma esfera sólida (CUSSLER, 2009). Para o caso da transferência de massa, a correlação é dada por:

$$Sh = \frac{K(m)d_p}{D_m} = 2 + 0.6 \cdot Re^{1/2} \cdot Sc^{1/3} \quad (3.69)$$

O coeficiente de transferência de calor é obtido aplicando-se a analogia termomássica à correlação anterior (CUSSLER, 2009):

$$Nu = \frac{h(m)d_p}{D_c} = 2 + 0.6 \cdot Re^{1/2} \cdot Pr^{1/3} \quad (3.70)$$

com:

$$\begin{aligned} Re &= \frac{\rho^L v d_p}{\mu^L} \\ Sc &= \frac{\nu^L}{D_m} \\ Pr &= \frac{\mu^L C_p}{D_c} \end{aligned}$$

Destaca-se que o número de Sherwood,  $Sh$ , representa a relação entre a velocidade de transferência de massa e a difusividade mássica. O equivalente para a transferência de calor, o número de Nusselt,  $Nu$ , relaciona a velocidade de transferência de calor e a condutividade térmica.

### **3.3.2 Coeficientes de difusividade mássica e condutividade térmica**

Tendo em vista que o modelo utilizado considera o termo de dispersão axial nos balanços de massa e energia, é necessário definir como os coeficientes de difusividade

e condutividade foram calculados. Tais parâmetros podem ser obtidos por meio de correlações empíricas. No presente trabalho utilizou-se a correlação de Stokes-Einstein (Equação 3.71) para computar o coeficiente de difusividade mássica do polímero no meio (monômero) (CUSSLER, 2009):

$$D_m = \frac{k_B T^L}{6\pi\mu^L R_{eq}} \quad (3.71)$$

em que  $k_B$  é a constante de Boltzman,  $\mu^L$  é a viscosidade do líquido,  $R_{eq}$  é o raio equivalente da partícula.

Com base na Teoria Cinética dos Gases, é possível chegar à correlação empírica para o coeficiente efetivo de condutividade térmica, Equação 3.72:

$$D_C = \frac{1,99 \cdot 10^{-4} \sqrt{T/PM_M}}{\sigma^2 \Omega_k} \quad (3.72)$$

em que  $\sigma$  é o diâmetro de colisão, medido em  $\text{Å}$  e  $\Omega_k$  é a integral de colisão. É importante ressaltar que os valores dos parâmetros de colisão (diâmetro e integral) foram obtidos de CUSSLER (2009).

### 3.3.3 Propriedades físicas

As propriedades físicas dos componentes estão resumidas nas Tabelas 3.3 e 3.4. Destaca-se que as capacidades caloríficas do catalisador e do cocatalisador foram consideradas desprezíveis, pois seus valores são excessivamente baixos quando comparados às capacidades caloríficas dos outros constituintes.

Tabela 3.3: Propriedades físicas do propeno (PINTO, 1999)

| Propriedade            | Valor ou expressão  | Unidade   |
|------------------------|---|-----------|
| Massa específica       | 0,5   | $g/cm^3$  |
| Peso molecular         | 42,08   | $g/mol$   |
| Capacidade calorífica  | $1,930 - 1,141 \cdot 10^{-2} \cdot T + 2,445 \cdot 10^{-5} \cdot T^2$ | $cal/g/K$ |
| Viscosidade            | $8,34 \cdot 10^{-5}$  | $g/cm/s$  |
| Viscosidade cinemática | $1,668 \cdot 10^{-4}$   | $cm^2/s$  |

Tabela 3.4: Propriedades físicas dos constituintes (PINTO, 1999)

| <b>Propriedade</b>                   | <b>Valor</b>      |
|--------------------------------------|-------------------|
| Massa específica ( $g/cm^3$ ):       |                   |
| Polipropileno                        | 1,2               |
| Catalisador                          | 0,6               |
| Cocatalisador                        | 0,6               |
| Hidrogênio                           | $9 \cdot 10^{-5}$ |
| Peso molecular ( $g/mol$ ):          |                   |
| Catalisador                          | $4 \cdot 10^4$    |
| Cocatalisador                        | $1,14 \cdot 10^2$ |
| Hidrogênio                           | 2                 |
| Capacidade calorífica ( $cal/g/K$ ): |                   |
| Catalisador                          | $\approx 0^a$     |
| Cocatalisador                        | $\approx 0^a$     |
| Hidrogênio                           | 3,511             |

<sup>a</sup>Capacidades caloríficas desprezíveis.

### 3.4 Resolução numérica do modelo

O sistema de equações que define o modelo matemático do reator *loop* é constituído de equações diferenciais parciais, juntamente com suas respectivas condições de contorno e iniciais, além das equações constitutivas. Devido aos termos não lineares das taxas reacionais, o modelo não apresenta solução analítica conhecida. Por isso, deve ser resolvido por um método numérico.

Um dos métodos de resolução numérica de EDPs bastante utilizado é o método das linhas, que transforma o sistema em questão em um sistema de EDOs, por meio da discretização do domínio de cálculo de pelo menos uma variável independente (PINTO e LAGE, 2001). Neste trabalho, as coordenadas posição axial ( $z$ ) e tamanho de partícula ( $m$ ) foram discretizadas. O sistema final de EDOs foi integrado no tempo, utilizando, também, uma técnica numérica.

A discretização consiste na substituição das derivadas por expressões algébricas. A formulação dessas equações vai depender da técnica utilizada, sendo a escolha uma etapa muito importante na resolução do problema. O método abordado neste trabalho foi o método das diferenças finitas, que utiliza a expansão de uma função em série de Taylor em torno de um dado ponto para gerar aproximações (fórmulas discretas de diferenças) para as derivadas que aparecem na equação ori-

ginal (PINTO e LAGE, 2001). Essa técnica apresenta três formas usuais de aproximações: progressiva, regressiva e central. Além disso, as equações podem ter diferentes ordens, dependendo do truncamento feito no momento da expansão da função (PINTO e LAGE, 2001).

No presente trabalho, empregou-se a forma de diferenças finitas regressivas de primeira ordem. Os domínios do problema foram divididos em  $N$  e  $n$  segmentos iguais, sendo  $N$  correspondente à coordenada  $z$  e  $n$  à coordenada  $m$ . Cada ponto de discretização  $(z_k, m_r)$  é dado por:  $z_k = k \cdot \Delta z$  e  $m_r = r \cdot \Delta m$ , para  $k = 0, 1, \dots, N$  e  $r = 1, 2, 3, \dots, n$ , em que  $\Delta z = L/(N - 1)$  e  $\Delta m = (m_{\text{máx}} - m_{\text{min}})/(n - 1)$ . A Figura 3.5 mostra a divisão dos domínios.

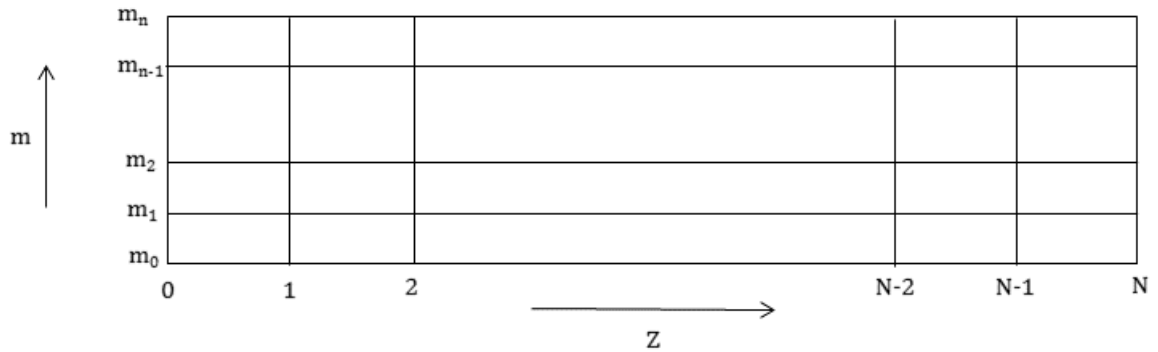


Figura 3.5: Discretização das coordenadas  $z$  e  $m$  do reator.

Para cada ponto de discretização,  $(z_k, m_r)$ , considera-se, para uma variável genérica  $\phi$ , com  $k = 1, \dots, N - 1$  e  $r = 1, 2, 3, \dots, n$ :

$$\phi(t, z_k, m_r) \approx \phi_{k,r}(t) \quad (3.73)$$

$$\left. \frac{\partial \phi(t, z, m)}{\partial z} \right|_{z=z_k} \approx \frac{\phi_{k,r}(t) - \phi_{k-1,r}(t)}{\Delta z} \quad (3.74)$$

$$\left. \frac{\partial \phi(t, z, m)}{\partial m} \right|_{m=m_r} \approx \frac{\phi_{k,r}(t) - \phi_{k,r-1}(t)}{\Delta m} \quad (3.75)$$

$$\left. \frac{\partial^2 \phi(t, z, m)}{\partial z^2} \right|_{z=z_k} \approx \frac{\phi_{k+1,r}(t) - 2\phi_{k,r}(t) + \phi_{k-1,r}(t)}{\Delta z^2} \quad (3.76)$$

Substituindo-se as aproximações das derivadas no sistema original obtém-se a sua forma discretizada:

**Balço de massa para a fase líquida:**

$$\frac{d\varepsilon_k^L}{dt} = -\bar{v} \left( \frac{\varepsilon_k^L(t) - \varepsilon_{k-1}^L(t)}{\Delta z} \right) - \frac{C_k^S(t) \varepsilon_k^L(t)}{C_k^L(t)} \frac{\int_{m_{\text{min}}}^{m_{\text{máx}}} r_{m_k}(t, m) f_k(t, m) dm}{\int_{m_{\text{min}}}^{m_{\text{máx}}} m f_k(t, m) dm} \quad (3.77)$$

**Balço de massa por componente para a fase s3lida:**

$$\begin{aligned} \frac{dC_{i_k}^S}{dt} = & \frac{C_{i_k}^S(t)}{\varepsilon_k^S(t)} \left[ \frac{d\varepsilon_k^L(t)}{dt} + \bar{v} \left( \frac{\varepsilon_k^L(t) - \varepsilon_{k-1}^L(t)}{\Delta z} \right) \right] \\ & - \left( \frac{C_{i_k}^S(t) - C_{i_{k-1}}^S(t)}{\Delta z} \right) \left[ \bar{v} + \frac{D_M}{\varepsilon_k^S(t)} \left( \frac{\varepsilon_k^L(t) - \varepsilon_{k-1}^L(t)}{\Delta z} \right) \right] \\ & + D_M \left( \frac{C_{i_{k+1}}^S(t) - 2C_{i_k}^S(t) + C_{i_{k-1}}^S(t)}{\Delta z^2} \right) + R_{i_k}(t) + C_k^S(t) \frac{\int_{m_{min}}^{m_{max}} r_{m_k}(t, m) f_k(t, m) dm}{\int_{m_{min}}^{m_{max}} m f_k(t, m) dm} \end{aligned} \quad (3.78)$$

**Balço de energia para a fase l3lida:**

$$\begin{aligned} \frac{dT_k^L}{dt} = & \left[ -\bar{v} + \frac{D_c}{\rho^L C_P^L \varepsilon_k^L(t)} \left( \frac{\varepsilon_k^L(t) - \varepsilon_{k-1}^L(t)}{\Delta z} \right) \right] \left( \frac{T_k^L - T_{k-1}^L}{\Delta z} \right) + \\ & \frac{D_c}{\rho^L C_P^L} \left( \frac{T_{k+1}^L(t) - 2T_k^L(t) + T_{k-1}^L(t)}{\Delta z^2} \right) \\ & + \frac{4U_t}{\rho^L C_P^L d} (T_c - T_k^L(t)) - \frac{C_k^S(t)}{\rho^L C_P^L} \frac{\int_{m_{min}}^{m_{max}} r_{c_k}(t, m) f_k(t, m) dm}{\int_{m_{min}}^{m_{max}} m f_k(t, m) dm} \end{aligned} \quad (3.79)$$

**Balço de energia para a fase s3lida:**

$$\begin{aligned} \frac{dT_k^S}{dt} = & \left[ -\bar{v} - \frac{D_c}{\rho^S C_P^S \varepsilon_k^S(t)} \left( \frac{\varepsilon_k^S(t) - \varepsilon_{k-1}^S(t)}{\Delta z} \right) \right] \left( \frac{T_k^S - T_{k-1}^S}{\Delta z} \right) + \\ & \frac{D_c}{\rho^S C_P^S} \left( \frac{T_{k+1}^S(t) - 2T_k^S(t) + T_{k-1}^S(t)}{\Delta z^2} \right) \\ & + \frac{(-\Delta H_P) R_{P_k}(t)}{\rho^S C_P^S} + \frac{C_k^S(t)}{\rho^S C_P^S} \frac{\int_{m_{min}}^{m_{max}} r_{c_k}(t, m) f_k(t, m) dm}{\int_{m_{min}}^{m_{max}} m f_k(t, m) dm} \end{aligned} \quad (3.80)$$

**Balço populacional:**

$$\frac{df_{k,r}(t)}{dt} = -\bar{v} \left( \frac{f_{k,r}(t) - f_{k-1,r}(t)}{\Delta z} \right) - \left( \frac{f_{k,r}(t) - f_{k,r-1}(t)}{\Delta m} \right) \quad (3.81)$$

A mesma t3cnica foi aplicada 3s condiç3es de contorno<sup>5</sup>, mostrado abaixo.

**Entrada:**

$$C_{i,f}^S(t) + Rec C_{i,rec}^S(t) = (1 + Rec) C_{i_{k=0}}^S(t) - \frac{D_m}{\bar{v}} \left( \frac{C_{i_{k=1}}^S(t) - C_{i_{k=0}}^S(t)}{\Delta z} \right) \quad (3.82)$$

<sup>5</sup>Ressalta-se que o subscrito rec 3 equivalente a posiç3o de sa3da do reator, ou seja,  $k = N$ .

$$T_f^j(t) + Rec T_{rec}^j(t) = (1 + Rec) T_{k=0}^j(t) - \frac{D_C}{\bar{v} \rho^j C_P^j} \left( \frac{T_{k=1}^j(t) - T_{k=0}^j(t)}{\Delta z} \right) \quad (3.83)$$

$$\varepsilon_{k=0}^L(t) = \frac{C_{k=0}^L(t)}{C_{k=0}^S(t) + C_{k=0}^L(t)} \quad (3.84)$$

$$f_{k=0}(t, m) = \frac{f_f(t, m) + Rec \cdot f_{rec}(t, m)}{1 + Rec} \quad (3.85)$$

**Saída:**

$$\frac{C_{i_{rec}}^S(t) - C_{i_{k=N-1}}^S(t)}{\Delta z} = 0 \quad (3.86)$$

$$\frac{T_{rec}^j(t) - T_{k=N-1}^j(t)}{\Delta z} = 0 \quad (3.87)$$

Após a discretização, obtém-se um sistema de EDOs. Para resolvê-lo, utilizam-se métodos numéricos de integração no tempo. Eles podem ser classificados de diferentes formas: (i) quanto à dependência da variável independente, podendo ser métodos de passo simples (quando o valor da variável dependente no final do intervalo depende apenas do valor no início do intervalo) ou de passos múltiplos (quando o valor da variável não dependente apenas do valor no início do intervalo, mas também dos intervalos anteriores); (ii) quanto à derivada de dependência da variável dependente, podendo ser explícitos (quando o valor da variável dependente no instante  $t$  depende do valor da variável) ou implícitos (quando o valor da derivada da variável dependente no instante  $t$  depende do valor da variável); (iii) quanto à natureza do intervalo de integração (ou passo), podendo ser de passo fixo (quando o intervalo de integração é fixo) ou de passo variável (quando o intervalo de integração varia com o tempo) (PINTO e LAGE, 2001).

Para saber qual tipo de método deve ser utilizado para a resolução do problema, é necessário conhecer a rigidez do sistema. A chamada rigidez numérica ocorre sistemas de equações diferenciais ordinárias. Um sistema de EDOs é rígido se ele contém variáveis com comportamentos transientes muito diferentes, tendo pelo menos um autovalor da matriz jacobiana do sistema de equações com valor absoluto muito maior que os demais autovalores da matriz (PINTO e LAGE, 2001). Nesse caso, o tempo de integração é controlado pela variável lenta, enquanto a precisão é controlada pela variável rápida, requerendo passos curtos de integração por longos tempos de simulação. Os métodos explícitos são mais adequados para sistemas não rígidos e os métodos implícitos são usualmente mais adequados para sistemas rígidos.

Entre os tipos de métodos existem os métodos de Euler, Range-Kutta, *Backwards Differentiation Formulas* (BDF), entres outros. Tendo em vista que



o modelo em questão é rígido, optou-se por um algoritmo implícito de integração, um BDF de ordem variável (de 1<sup>a</sup> a 5<sup>a</sup>) e passos múltiplos, o qual corresponde a rotina ODE15s do MATLAB<sup>®</sup>. Para encerrar a etapa de resolução do modelo, o mesmo foi implementado no MATLAB<sup>®</sup>.

### 3.5 Considerações finais

Foi desenvolvido neste capítulo um modelo dinâmico, distribuído e bifásico para um reator tubular do tipo *loop* para descrever a polimerização em massa do propeno, constituído de 15 equações diferenciais parciais e suas respectivas condições iniciais e de contorno. Tais equações surgiram a partir dos balanços de massa, de energia e populacional. O modelo foi implementado e resolvido no MATLAB<sup>®</sup>. No próximo capítulo são apresentados os resultados das avaliações do modelo e uma análise do nível de mistura do reator.

# Capítulo 4

## Resultados e Discussão

Neste capítulo são apresentados os principais resultados obtidos da simulação do reator *loop*, com sua análise e discussão. São mostrados, também, os testes de avaliação que foram feitos na etapa de desenvolvimento do modelo final. Por fim, um estudo a respeito do nível de mistura do reator é apresentado.

### 4.1 Parâmetros da simulação

Para a simulação do processo, é necessária a definição de vários parâmetros do reator e de sua operação, os quais são resumidos na Tabela 4.1 conforme ZACCA (1995). Os dados escolhidos representam um reator *loop* industrial típico.

Tabela 4.1: Dados operacionais do reator *loop* (ROSA, 2013; ZACCA, 1995).

| Parâmetro                     | Símbolo      | Valor  | Unidade          |
|-------------------------------|--------------|--------|------------------|
| Comprimento                   | $L$          | 8.900  | $cm$             |
| Diâmetro                      | $d$          | 60     | $cm$             |
| Coefficiente de troca térmica | $U_t$        | 0,05   | $cal/(cm^2 K s)$ |
| Razão de reciclo              | $Rec$        | 150    | -                |
| Temperatura da camisa         | $T_C$        | 55     | $^{\circ}C$      |
| Pressão                       | $P$          | 40     | $atm$            |
| Calor de reação               | $\Delta H_P$ | 21.018 | $cal/mol$        |

As condições de alimentação utilizadas nas simulações correspondem às condições usuais de operação de um reator *loop* industrial (DE LUCCA *et al.*, 2008; MELO *et al.*, 2003; ROSA *et al.*, 2012; ZACCA e RAY, 1993; ZACCA *et al.*, 1996).

A Tabela 4.2 apresenta os dados relacionados às condições de alimentação do reator. Para iniciar a simulação, adotou-se as condições iniciais iguais as condições de alimentação. Para as condições inicial e de alimentação da variável  $f$ , escolheu-se uma distribuição do tipo normal com média e variância iguais a  $\mu = 200 \cdot 10^{-4}cm$  e  $\sigma = 127 \cdot 10^{-4}cm$ , respectivamente (MATTOS NETO e PINTO, 2001), que representa uma DTP típica desse processo. A distribuição inicial pode ser vista na Figura 4.1.

Tabela 4.2: Dados da alimentação.

| Parâmetro                     | Símbolo     | Valor                | Unidade     |
|-------------------------------|-------------|----------------------|-------------|
| Vazão                         | $Q_f$       | 11.554               | $cm^3/s$    |
| Temperatura                   | $T_f^j$     | 70                   | $^{\circ}C$ |
| Concentração de monômero      | $C_M^L$     | 0,5                  | $g/cm^3$    |
| Concentração de catalisador   | $C_{cat}^S$ | $4,43 \cdot 10^{-4}$ | $g/cm^3$    |
| Concentração de hidrogênio    | $C_{H_2}^S$ | $6,63 \cdot 10^{-4}$ | $g/cm^3$    |
| Concentração de cocatalisador | $C_{Ac}^S$  | $4,43 \cdot 10^{-3}$ | $g/cm^3$    |

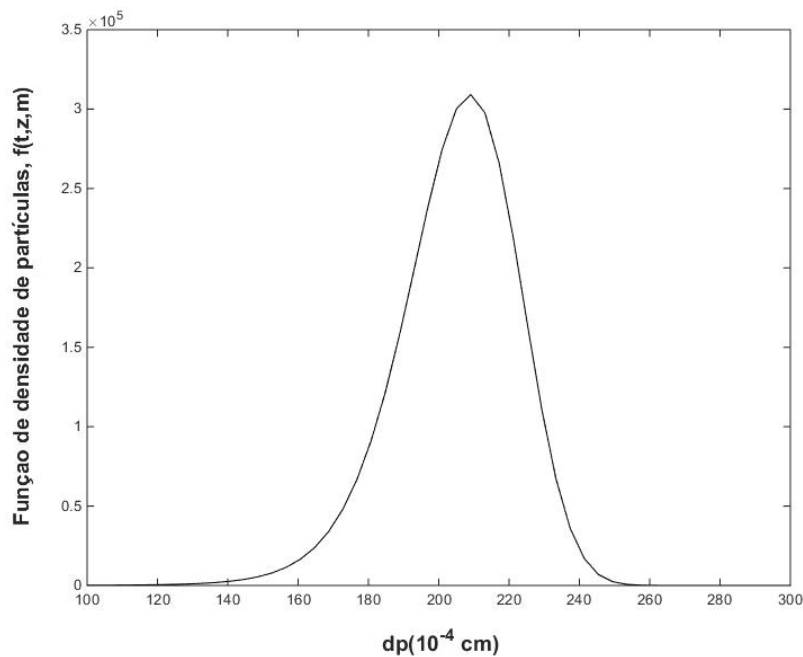


Figura 4.1: Distribuição de tamanho de partículas da alimentação. Distribuição normal com média e desvio padrão iguais a  $\mu = 200 \cdot 10^{-4}cm$  e  $\sigma = 127 \cdot 10^{-4}cm$ , respectivamente.

A Tabela 4.3 apresenta os valores das constantes fator pré-exponencial e energia de ativação para cada reação do modelo cinético. Assim como o mecanismo reacional, os valores das constantes cinéticas foram retirados do trabalho de ZACCA

(1995).

Tabela 4.3: Constantes cinéticas do mecanismo reacional utilizado, expressas na forma clássica de Arrhenius:  $k = k_0 \exp(-E_a/(R \cdot T))$  (ROSA, 2013).

| Etapa                    | $k_0$                | Unidade              | Energia de ativação, $E_a$<br>(kcal/mol) |
|--------------------------|----------------------|----------------------|--|
| Ativação de sítio        | $7,04 \cdot 10^5$    | $cm^3/(mol \cdot s)$ | 12                                       |
| Iniciação                | $6,30 \cdot 10^{11}$ | $cm^3/(mol \cdot s)$ | 10                                       |
| Propagação de cadeia     | $6,30 \cdot 10^{11}$ | $cm^3/(mol \cdot s)$ | 10                                       |
| Transferência de cadeia: |                      |                      |  |
| Hidrogênio               | $2,20 \cdot 10^{13}$ | $cm^3/(mol \cdot s)$ | 14                                       |
| Monômero                 | $2,76 \cdot 10^9$    | $cm^3/(mol \cdot s)$ | 14                                       |
| Espontânea               | $1,72 \cdot 10^9$    | 1/s                  | 14                                       |
| Desativação de sítio:    |                      |                      |  |
| $P_0$                    | $7,92 \cdot 10^6$    | 1/s                  | 12                                       |
| $P_i$                    | $7,92 \cdot 10^6$    | 1/s                  | 12                                       |

Por fim, na Tabela 4.4, encontram-se os valores dos coeficientes de difusão mássica e condutividade térmica. Os mesmos foram calculados por meio das relações constitutivas descritas no Capítulo 3.

Tabela 4.4: Parâmetros físicos

| Parâmetro                                 | Símbolo | Valor                | Unidade                    |
|---|---------|----------------------|----------------------------|
| Coefficiente de difusão molecular mássica | $D_m$   | $4,43 \cdot 10^{-8}$ | $cm^2/s$                   |
| Coefficiente de condutividade térmica     | $D_c$   | $4,47 \cdot 10^{-6}$ | $cal/(s \cdot cm \cdot K)$ |

## 4.2 Convergência de malha

Tendo em vista que soluções numéricas obtidas a partir do método de diferenças finitas podem ter erros de truncamento, de arredondamento e herdado, técnicas são utilizadas para minimizá-los (PINTO e LAGE, 2001). O erro de arredondamento acontece quando o computador representa número reais com uma precisão infinita; geralmente, esse erro é desprezível. O erro herdado é resultado do acúmulo do erro local gerado no processo de integração dos problemas de valor inicial. O erro de truncamento é resultado das aproximações das derivadas feitas pelo método de diferenças finitas (PINTO e LAGE, 2001).

O erro de truncamento pode ser controlado se o número de pontos de discretização for aumentado; ou seja, à medida que o passo de discretização é reduzido, o erro de truncamento é amenizado. Porém, a quantidade de pontos de discretização está associada ao número de equações do sistema de EDOs que, por sua vez, está relacionado com o desempenho computacional. Então, a minimização do erro de truncamento pode causar um aumento do erro herdado e do custo computacional empregado. Sendo assim, procura-se uma malha de discretização que equilibre a precisão e acurácia da resposta com o custo computacional (PINTO e LAGE, 2001). Para descobrir esse ponto de equilíbrio, um estudo de convergência de malha foi feito.

Levando em consideração que o modelo é bidimensional, o teste de convergência de malha deve considerar as duas discretizações. Inicialmente, o estudo foi feito apenas para a discretização na variável  $z$ , uma vez que os modelos M1 a M3 não apresentam dependência com o tamanho de partículas. Para esse estudo, o critério de convergência escolhido foi que o erro relativo entre a malha em teste e uma malha de referência, que para o presente trabalho foi de 300 pontos, não deve ser superior a 2%. Matematicamente, o critério adotado foi:

$$e_r = \left| \frac{\varepsilon_{300}^L(t_{EE}, z) - \varepsilon_N^L(t_{EE}, z)}{\varepsilon_{300}^L(t_{EE}, z)} \right| \times 100 \quad (4.1)$$

em que  $\varepsilon_N^L(t_{EE}, z)$  é a fração volumétrica da fase líquida na posição  $z$  no estado estacionário, tendo sido calculada com  $N$  pontos de discretização. O número de pontos estudados foram: 30, 50, 100, 200 e 300.

Para os casos em que o modelo contém o balanço populacional (classe 2), além dos testes na variável  $z$ , testes na variável  $m$  também foram feitos. O mesmo critério de convergência foi utilizado. Tendo em conta que no método de diferenças finitas bidimensional o número de equações a resolver cresce em progressão geométrica com o número de pontos de discretização, o custo computacional para a resolução desses sistemas aumenta consideravelmente, inviabilizando o estudo com muitos pontos de discretização diferentes. Sendo assim, apenas três testes foram feitos, a saber,  $N = n = 30, 50$  e 100 pontos. Ressalta-se que no segundo estudo as variáveis avaliadas foram a fração volumétrica da fase líquida e a função de densidade de partículas e que a malha  $100 \times 100$  foi utilizada como malha de referência para o cálculo do erro.

Na Tabela 4.5, encontram-se os erros relativos em porcentagem para cada malha, como também, o tempo computacional gasto para simulações conduzidas com cada discretização. Para representar a convergência, as Figuras 4.2 e 4.3 apresentam,

respectivamente, o perfil axial da fração volumétrica da fase líquida no estado estacionário obtido no primeiro estudo e a distribuição de tamanho de partículas resultado do estudo 2. De acordo com os resultados apresentados, escolheu-se a malha com 200 pontos de discretização no estudo 1 e a malha  $100 \times 100$  no estudo 2, pois com tais malhas o erro não ultrapassou o critério desejado e o custo computacional é aceitável.

Tabela 4.5: Erro relativo para diferentes malhas

|          | N   | n   | $e_r$<br>(%) | Tempo<br>computacional<br>(s) |
|----------|-----|-----|--------------|-------------------------------|
| Classe 1 | 30  | 1   | 4,08         | 21,78                         |
|          | 50  | 1   | 3,74         | 66,44                         |
|          | 100 | 1   | 2,54         | 131,89                        |
|          | 200 | 1   | 0,95         | 617,8                         |
|          | 300 | 1   | 0            | 1.068,93                      |
| Classe 2 | 30  | 30  | 12,24        | 12.506,54                     |
|          | 50  | 50  | 8,46         | 20.689,36                     |
|          | 100 | 100 | 0            | 25.745,86                     |

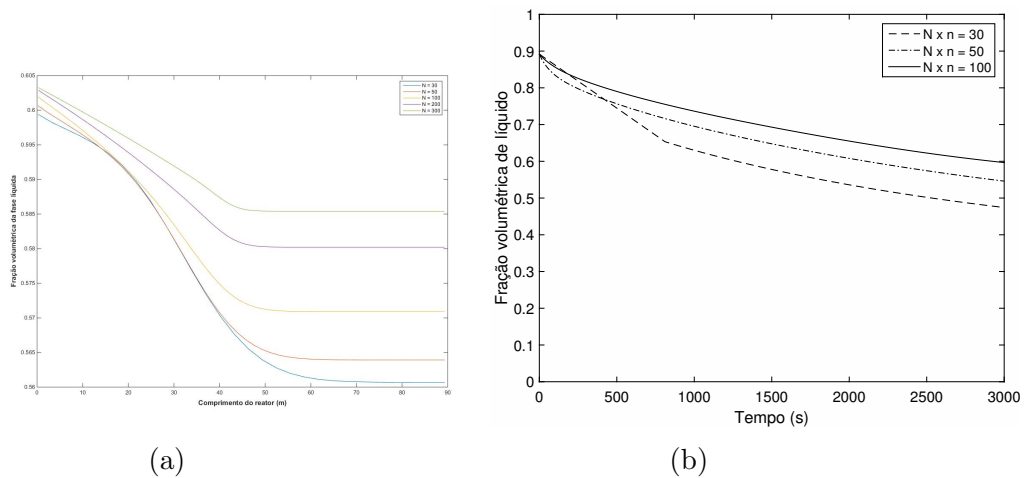


Figura 4.2: Perfil axial da fração volumétrica da fase líquida no estado estacionário obtido no estudo de convergência de malha para os modelos das classe 1 (Figura 4.2a) e 2 (Figura 4.2b).

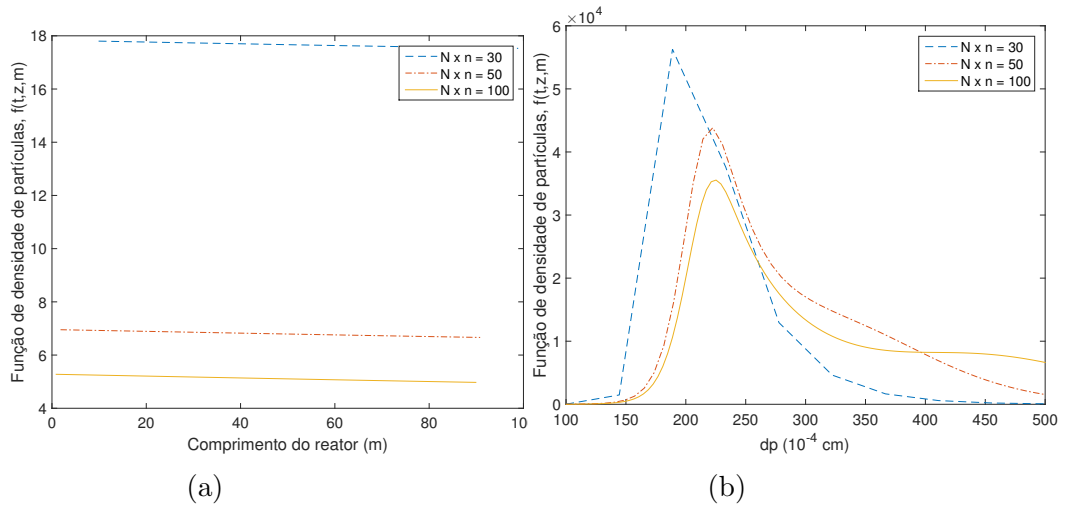


Figura 4.3: Estudo de convergência de malha para os modelos da classe 2. Na Figura 4.3a tem-se o perfil axial da função de densidade de partículas para a partícula de menor tamanho. Na Figura 4.3b encontra-se a evolução do tamanho de partículas na saída do reator no estado estacionário.

### 4.3 Avaliação do modelo

De acordo com o procedimento descrito na Figura 3.1, cada modelo desenvolvido passou por uma etapa de avaliação, a qual garantiu o bom desempenho do modelo a cada novo ciclo. A avaliação do modelo consiste em verificar se o balanço de massa global está sendo respeitado e se as respostas do modelo em casos extremos estão condizentes com a resposta física esperada do problema. Os casos limites considerados para esse estudo foram: (i) máxima e mínima transferência de massa; (ii) máxima e mínima transferência de calor; e (iii) condição de adiabaticidade e de não-adiabaticidade do reator. Os dois critérios de avaliação foram testados para cada modelo e os resultados são mostrados a seguir.

#### 4.3.1 Fechamento do balanço de massa

Considerando o balanço de massa global (Equação 4.2), é possível calcular a quantidade de massa ao final do processo, que deve ser equivalente à quantidade inicial. Na Tabela 4.6, encontram-se os montantes mássicos do início e do fim da simulação, para cada modelo.

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \bar{v} \frac{\partial \rho}{\partial z} = 0 \quad (4.2)$$

A partir dos valores dos erros relativos, verifica-se que os modelos respeitam o limite do balanço de massa global, uma vez que, em todos os casos, o erro não

Tabela 4.6: Vazões mássicas iniciais e finais para cada modelo

| Modelo | Massa no $t_0$ (g/s) | Massa no $t_{final}$ (g/s) | Erro relativo (%) |
|--------|----------------------|----------------------------|-------------------|
| M1     | 5.793,17             | 5.787,39                   | 0,0997            |
| M2     | 5.793,17             | 5.820,90                   | 0,4786            |
| M3     | 7.493,92             | 7.603,68                   | 1,4646            |
| M4     | 7.511,25             | 7.595,59                   | 1,1229            |
| M5     | 7.584,04             | 7.626,79                   | 0,5636            |

ultrapassa o valor de 2%, que foi admitido como um valor aceitável e que pode estar associado aos erros numéricos que são gerados ao decorrer das simulações.

### 4.3.2 Sensibilidade a casos extremos

#### Transferência de massa

De acordo com as expressões de transferência de massa que foram definidas no Capítulo 3, o fenômeno depende principalmente do diâmetro das partículas. Para os casos em que a transferência de massa é dada para uma partícula de tamanho específico (Equação 3.60), a taxa de transferência será beneficiada com o aumento do diâmetro, uma vez que a área de troca é igual à área da partícula ( $a_p = \pi d_p^2$ ). Então, quanto maior for o diâmetro, maior será a área de troca. Isso pode ser verificado na Figura 4.4.

Entretanto, nos casos em que a taxa de transferência de massa é calculada com o diâmetro médio das partículas (Equação 3.62), a área de troca depende, além do diâmetro, da quantidade de partículas (número de partículas) no reator. Para uma massa constante, à medida que o tamanho da partícula aumenta, o número de partículas diminui, reduzindo a taxa de transferência de massa. A Figura 4.5 ilustra esse fenômeno.

Com isso, conclui-se que os modelos M1 a M3 devem seguir um comportamento semelhante ao visto na Figura 4.5. Nos modelos, isso pode ser avaliado pela fração volumétrica da fase líquida, cuja tendência é diminuir de acordo com o aumento da taxa de transferência de massa. Então, a quantidade de líquido ao final da simulação para altas taxas será menor. A Figura 4.6 apresenta esse comportamento a partir do perfil temporal da fração volumétrica da fase líquida na saída do reator para diferentes valores de taxa de transferência de massa em cada um dos modelos.



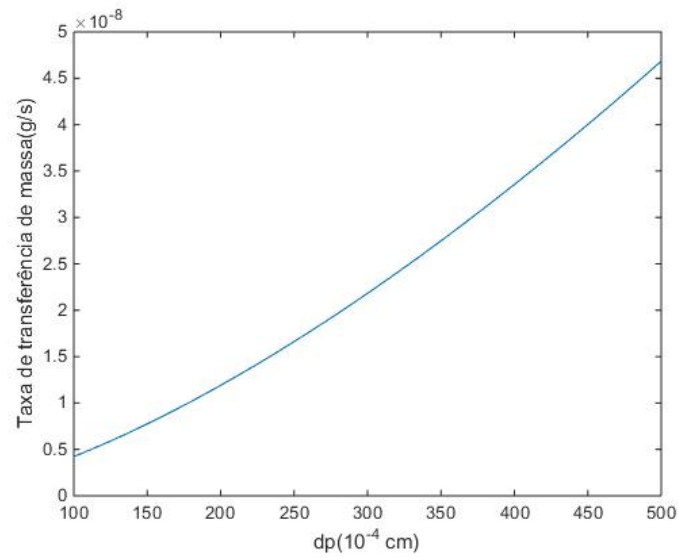


Figura 4.4: Evolução da taxa de transferência de massa para os modelos M4 e M5, com a variação do diâmetro da partícula.

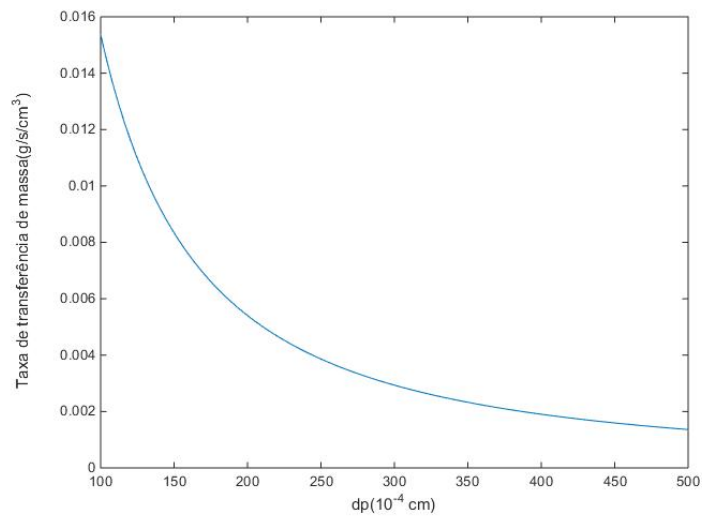
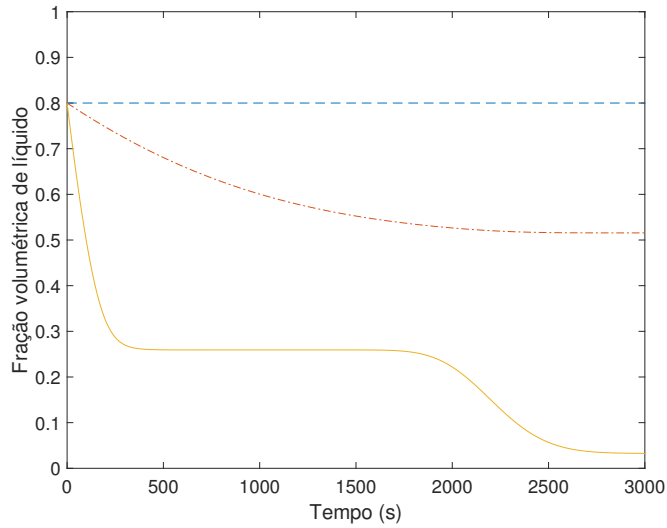
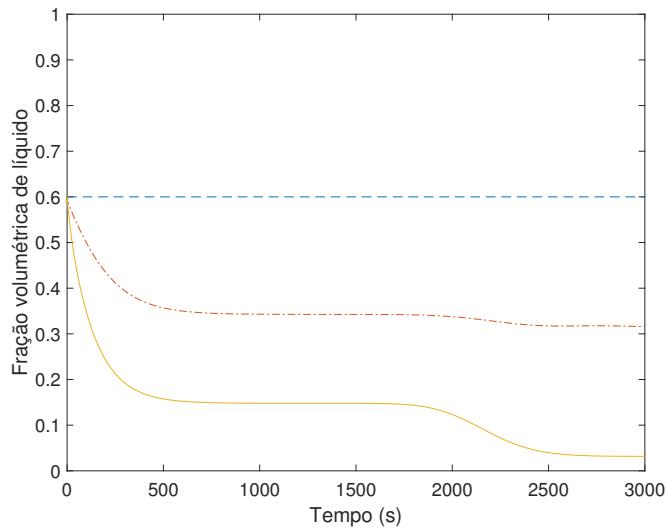


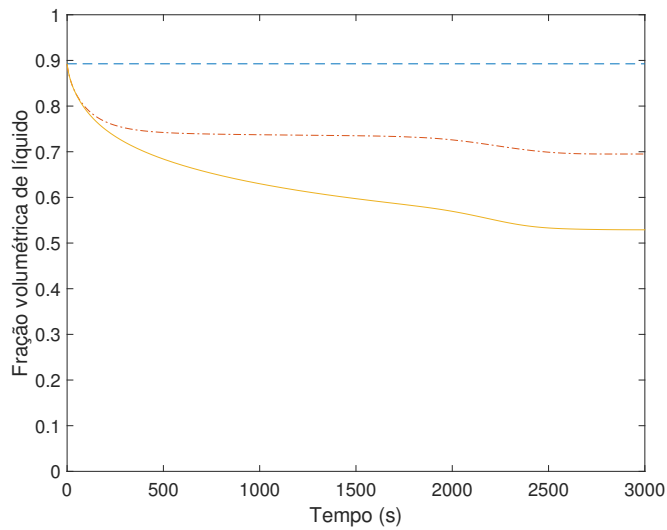
Figura 4.5: Evolução da taxa de transferência de massa para os modelos M1 a M3, com a variação do diâmetro da partícula.



(a)



(b)



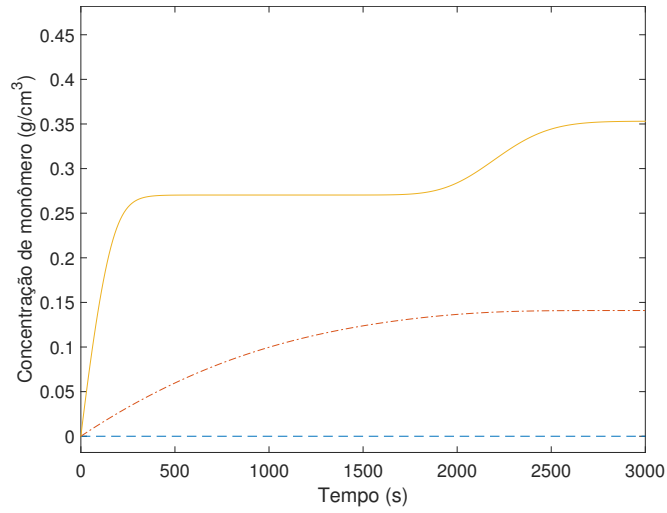
(c)

Figura 4.6: Perfil temporal da fração volumétrica da fase líquida para a saída do reator. Linha tracejada: transferência de massa entre as fases nula ( $r_m=0$ ); Linha cheia:  $d_P = 100 \cdot 10^{-4}cm$ ; Linha traço-ponto:  $d_P = 500 \cdot 10^{-4}cm$ . Modelo M1: Figura 4.6a, Modelo M2: Figura 4.6b, Modelo M3: Figura 4.6c

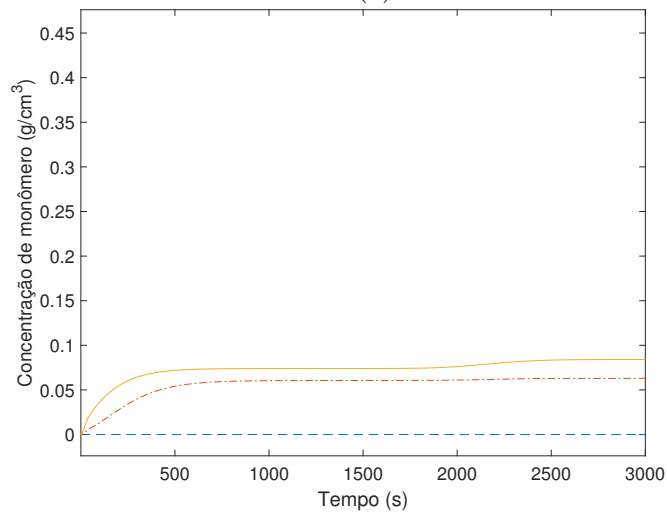
É importante ressaltar que, em um cenário de altas taxas de transferência de massa, presume-se que as taxas de reação também sejam elevadas, uma vez que a quantidade de monômero na fase sólida é maior. Sendo assim, a etapa de avaliação também deve julgar esse fato. Para isso, comparou-se a conversão e a quantidade de polímero produzido para cada valor de taxa de transferência de massa nos modelos M2 e M3. As Figuras 4.7, 4.8 e 4.9 apresentam, respectivamente, o perfil temporal de concentração de monômero na fase sólida, de conversão de monômero e de concentração de polímero gerado na saída do reator para diferentes valores de taxas de transferência de massa em cada modelo. A partir dessas figuras, verifica-se a compatibilidade dos resultados com o exposto anteriormente; ou seja, as maiores conversões de monômero e taxas de produção de polímero estão associadas a elevadas taxas de transferência de massa. A partir do exposto nas Figuras 4.7, 4.8 e 4.9, comprova-se que os modelos M1 a M3 seguem o comportamento esperado frente aos casos limites de transferência de massa.

Para os outros dois modelos (M4 e M5), a avaliação foi feita apenas para dois casos (com e sem transferência de massa), pois a condição máxima de transferência é desconhecida. Tendo em vista que esses modelos consideram a equação do balanço populacional (Equação 3.29), espera-se que as partículas cresçam à medida que a transferência de massa ocorre. Esse crescimento é verificado na DTP. Sendo assim, os resultados dessa avaliação devem mostrar que, para o cenário de transferência de massa nula, a DTP final permanece igual à inicial. No contexto em que há transferência de massa, a DTP final é diferente da inicial.

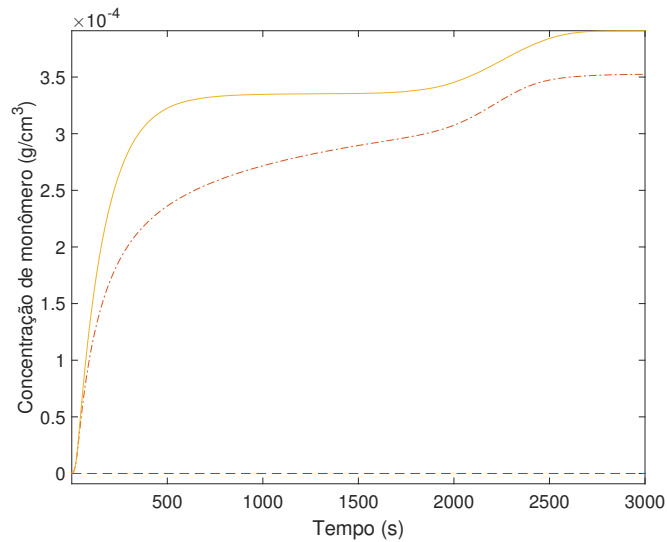
As Figuras 4.10 e 4.11 expõem, respectivamente, a evolução da DTP com o diâmetro das partículas e o perfil temporal da fração volumétrica da fase líquida na saída do reator para cada modelo nos casos especificados. Nota-se que os resultados estão condizentes com o esperado. Em relação à produção de polímero e conversão de monômero, o mesmo comportamento comentado para os modelos anteriores é esperado; ou seja, para elevadas taxas de transferência de massa, maior será a conversão final de monômero e a quantidade de polímero produzido. As Figuras 4.12 e 4.13 ilustram esse comportamento.



(a)

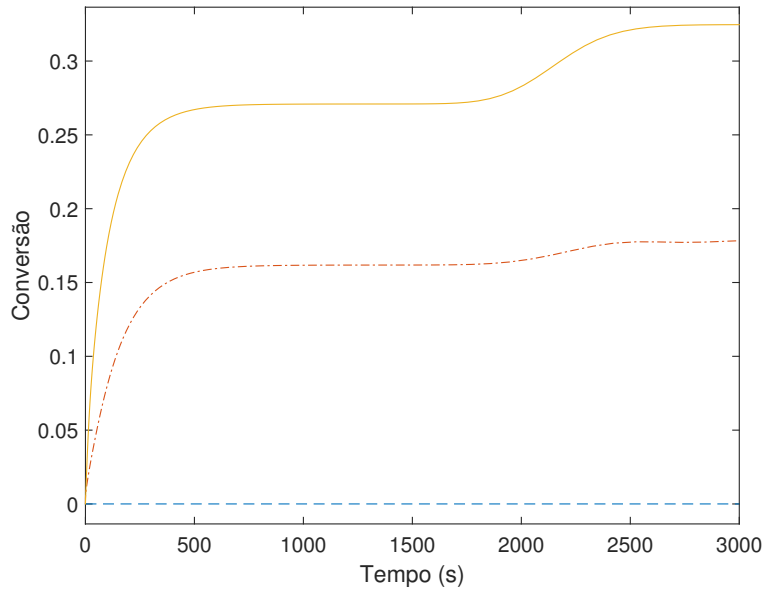


(b)

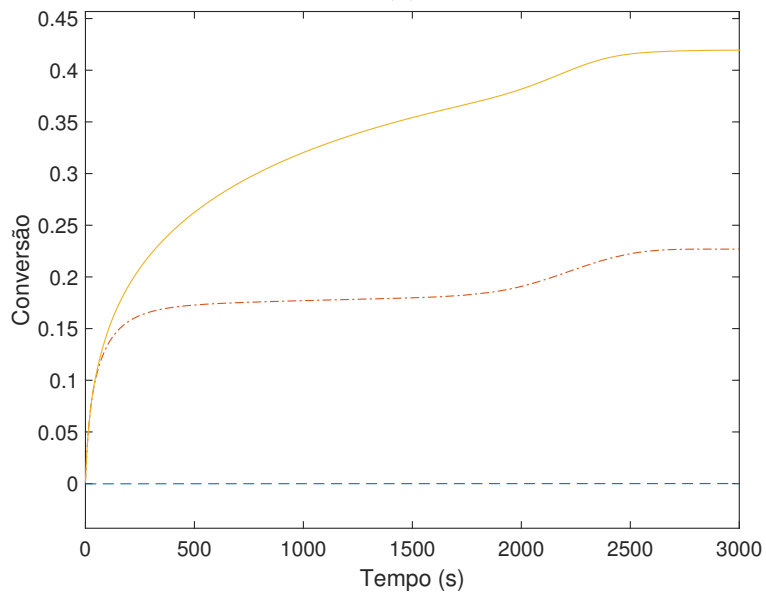


(c)

Figura 4.7: Perfil temporal da concentração de monômero na fase sólida para a saída do reator. Linha tracejada: transferência de massa entre as fases nula ( $r_m=0$ ); Linha cheia:  $d_P = 100 \cdot 10^{-4} \text{cm}$ ; Linha traço-ponto:  $d_P = 500 \cdot 10^{-4} \text{cm}$ . Modelo M1: Figura 4.7a, Modelo M2: Figura 4.7b, Modelo M3: Figura 4.7c

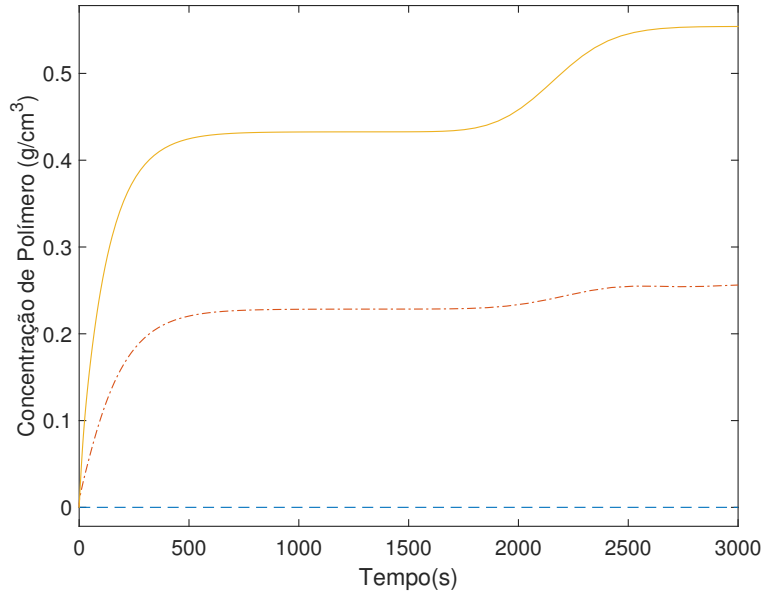


(a)

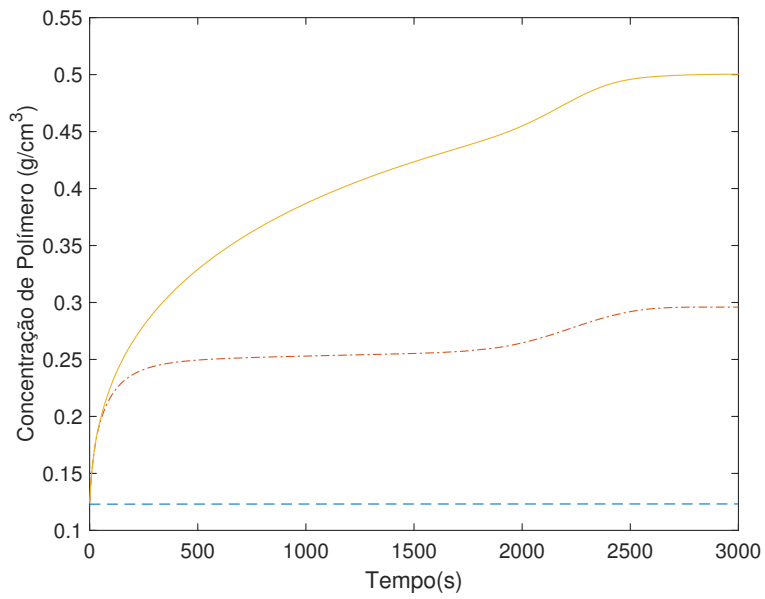


(b)

Figura 4.8: Conversão de monômero ao longo do tempo na saída do reator. Linha tracejada: transferência de massa entre as fases nula ( $r_m=0$ ); Linha cheia:  $d_P = 100 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$ ; Linha traço-ponto:  $d_P = 500 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$ . Modelo M2: Figura 4.8a, Modelo M3: Figura 4.8b

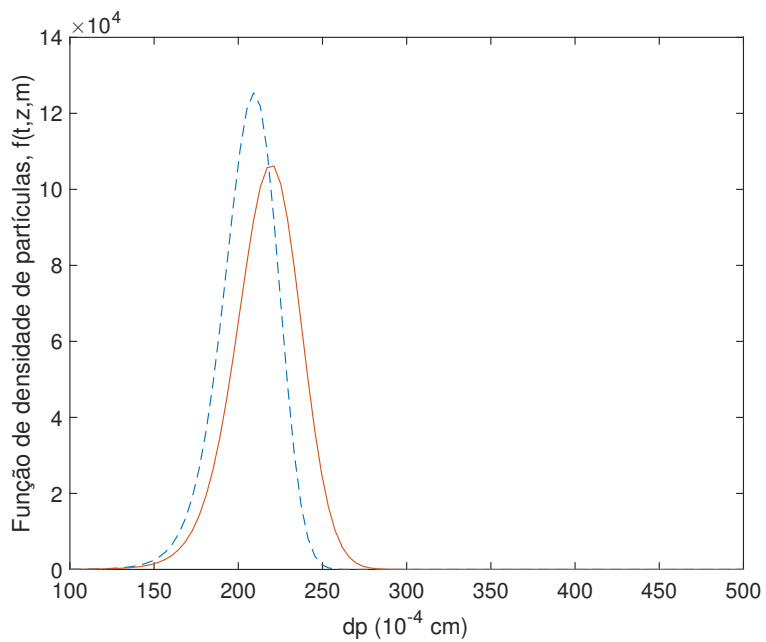


(a)

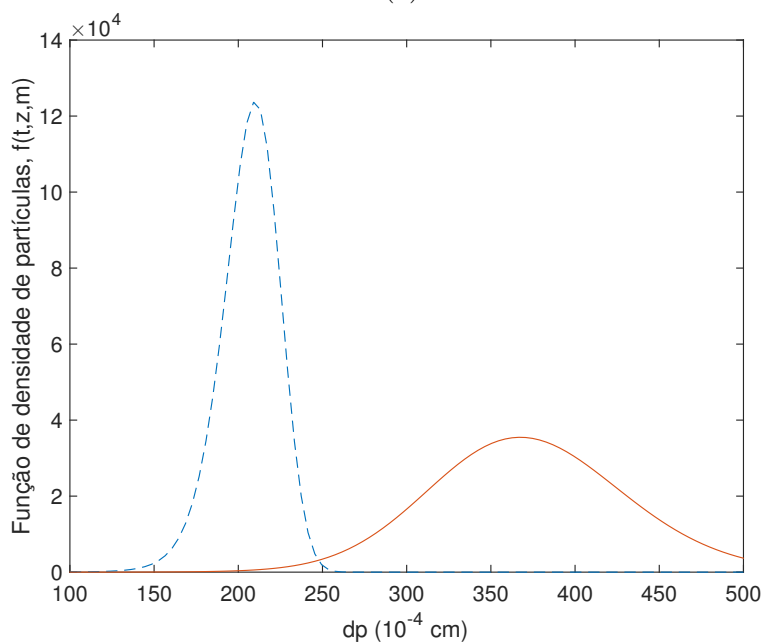


(b)

Figura 4.9: Taxa de produção de PP ao longo do tempo na saída do reator. Linha tracejada: transferência de massa entre as fases nula ( $r_m=0$ ); Linha cheia:  $d_P = 100 \cdot 10^{-4} \text{cm}$ ; Linha traço-ponto:  $d_P = 500 \cdot 10^{-4} \text{cm}$ . Modelo M2: Figura 4.9a, Modelo M3: Figura 4.9b

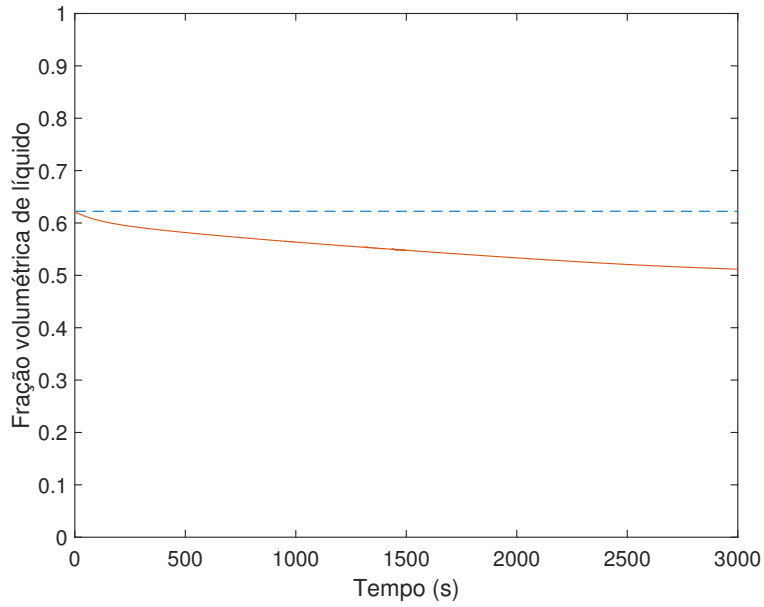


(a)

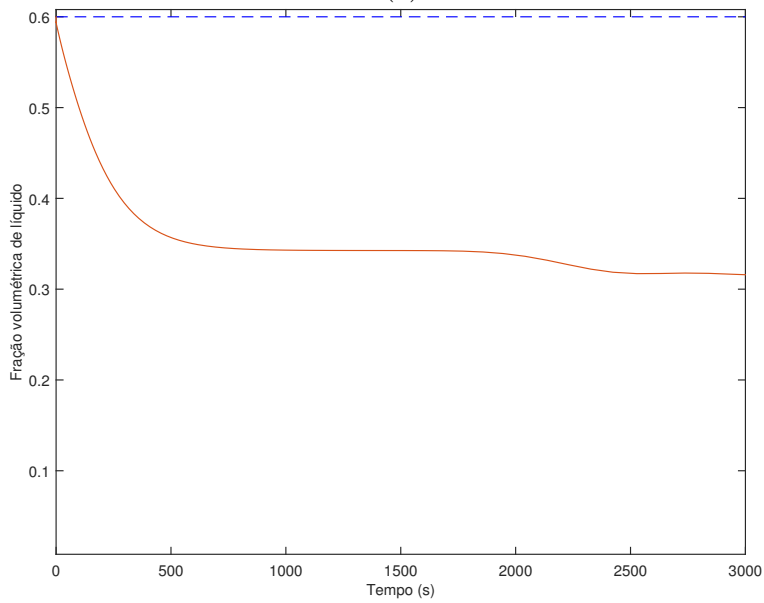


(b)

Figura 4.10: Distribuição do tamanho de partículas. Linha tracejada:  $r_m = 0$ ; Linha cheia:  $r_m \neq 0$ . Modelo M4: Figura 4.10a, Modelo M5: Figura 4.10b



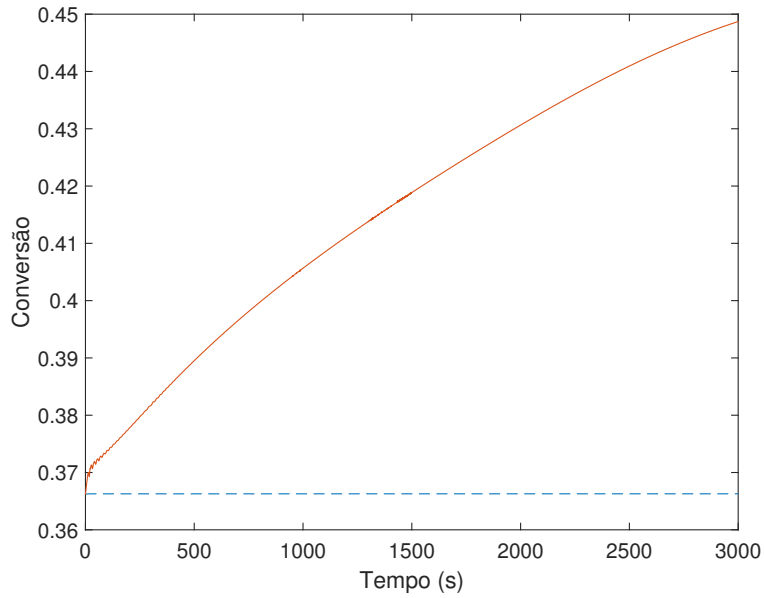
(a)



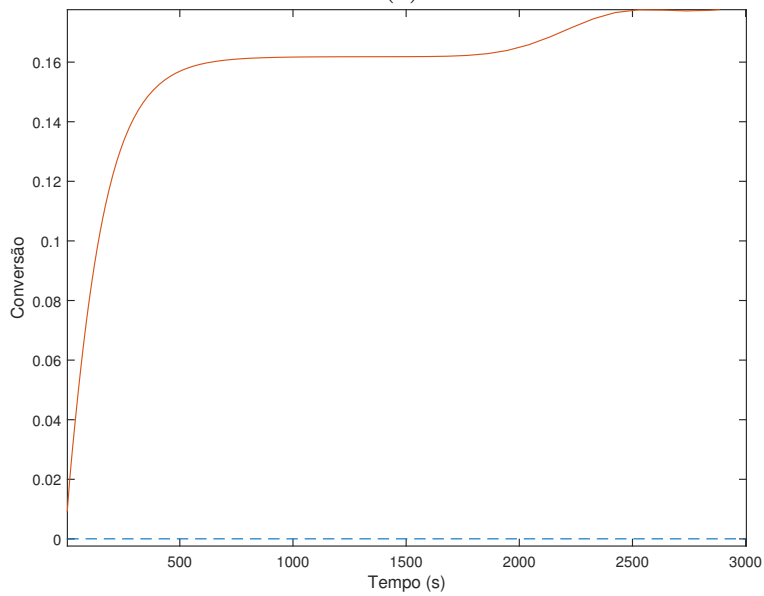
(b)

Figura 4.11: Perfil temporal da fração volumétrica da fase líquida para a saída do reator. Linha tracejada:  $r_m = 0$ ; Linha cheia:  $r_m \neq 0$ . Modelo M4: Figura 4.11a, Modelo M5: Figura 4.11b



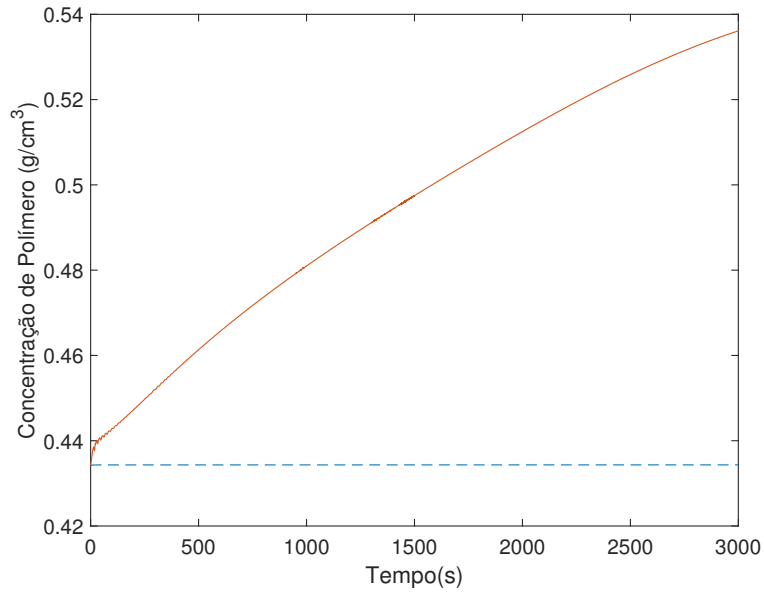


(a)

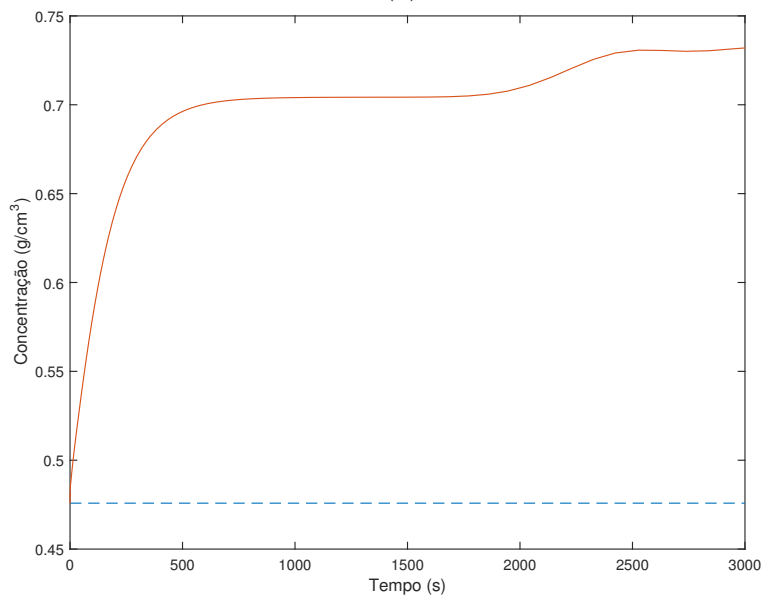


(b)

Figura 4.12: Conversão de monômero ao longo do tempo na saída do reator. Linha tracejada:  $r_m = 0$ ; Linha cheia:  $r_m \neq 0$ . Modelo M4: Figura 4.12a, Modelo M5: Figura 4.12b



(a)



(b)

Figura 4.13: Taxa de produção de PP ao longo do tempo na saída do reator. Linha tracejada:  $r_m = 0$ ; Linha cheia:  $r_m \neq 0$ . Modelo M4: Figura 4.13a, Modelo M5: Figura 4.13b

## Balço de energia

Considerando o balanço de energia, três fenômenos foram considerado na avaliação dos modelos. O primeiro desses fenômenos é a transferência de calor entre as fases que, de acordo com a Equação 3.61, depende do diâmetro da partícula e da força motriz gerada pela diferença de temperatura entre as fases. A Figura 4.14 mostra a evolução da taxa de transferência de calor para uma única partícula ao longo do seu diâmetro.

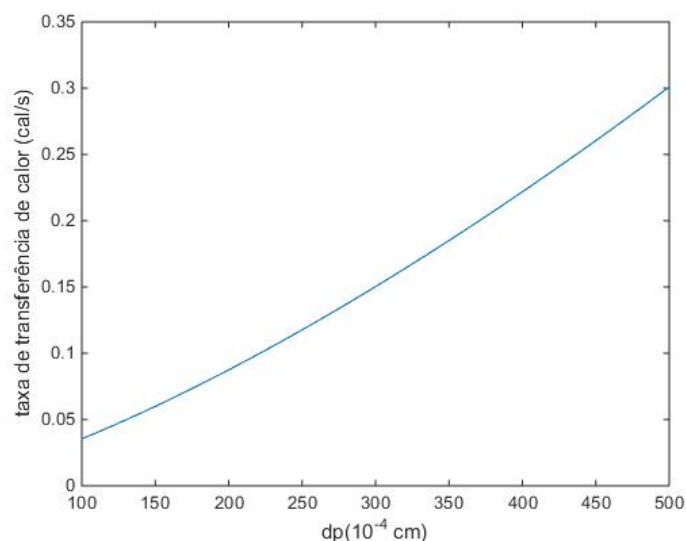
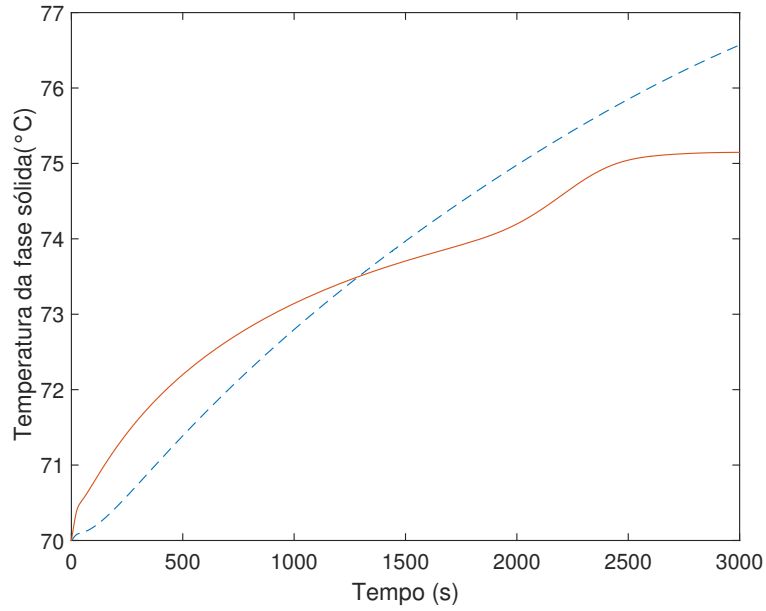
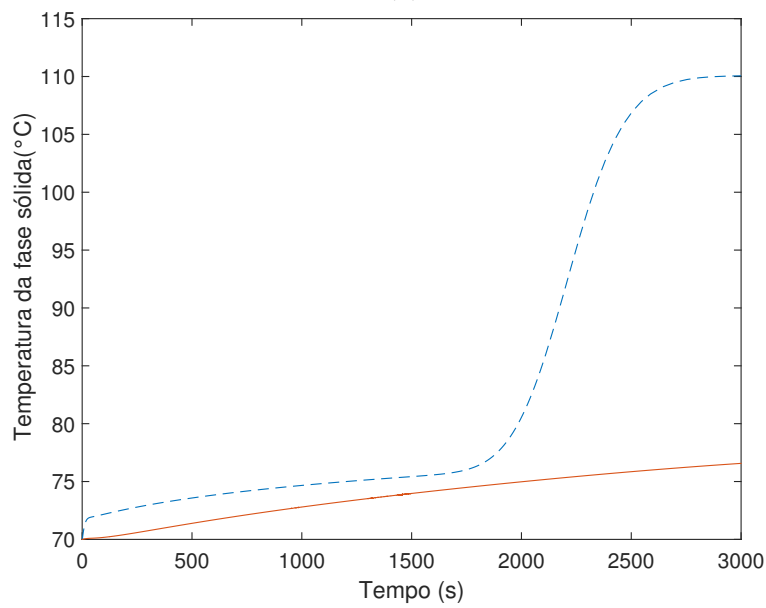


Figura 4.14: Evolução da taxa de transferência de calor para os modelos M4 e M5 com a variação do diâmetro da partícula.

De acordo com a Figura 4.14, espera-se que os modelos que consideram a variação de tamanho de partículas (M4 e M5) tenham a taxa de transferência de calor aumentada à medida que as partículas crescem. Isso pode ser observado nas Figuras 4.15 e 4.16, que apresenta os perfis de temperatura de cada fase, sólida e líquida, respectivamente, nos diversos valores de taxa de transferência de calor para cada modelo. Além disso, a Figura 4.17 apresenta as DTPs finais obtidas nesse estudo.

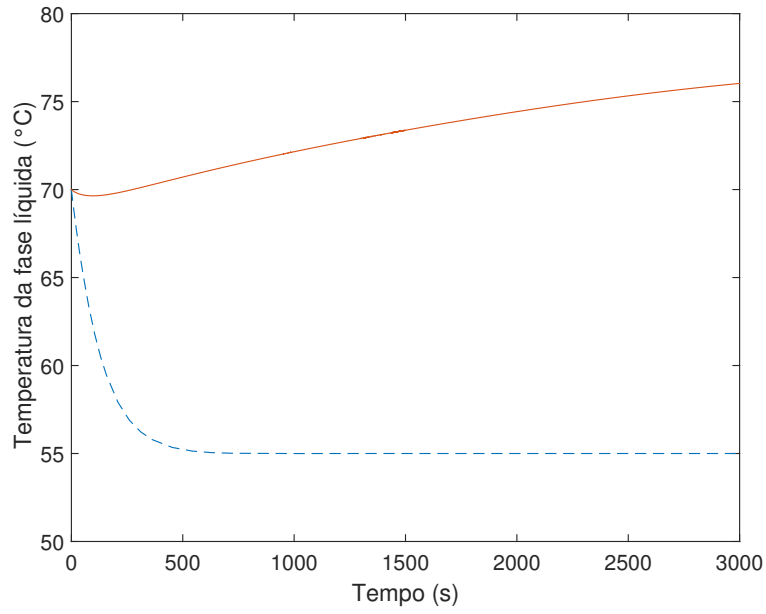


(a)

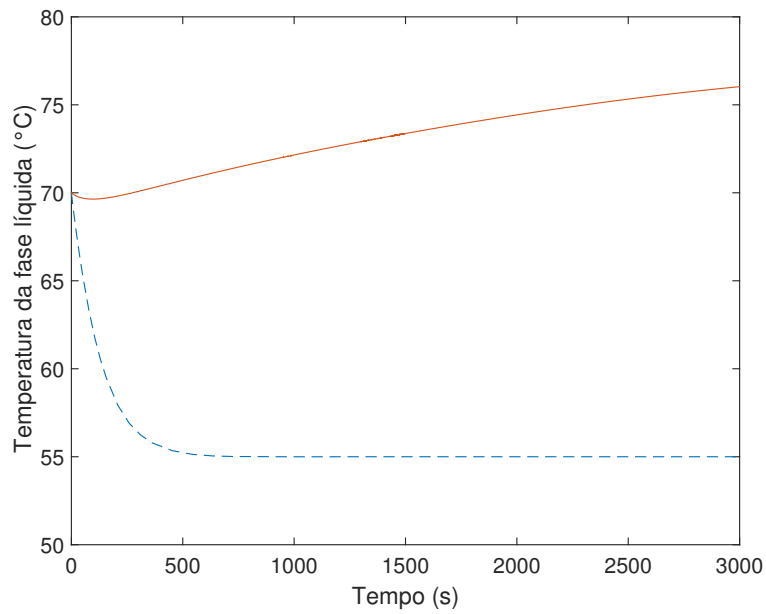


(b)

Figura 4.15: Perfil temporal de temperatura na saída do reator. Linha tracejada:  $r_c = 0$ ; Linha cheia:  $r_c \neq 0$ . Modelo M4: Figura 4.15a, Modelo M5: Figura 4.15b

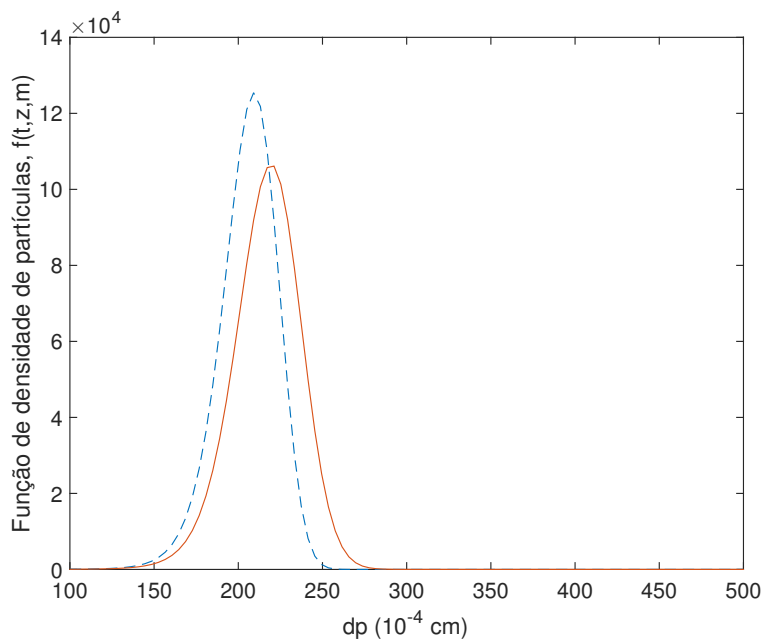


(a)

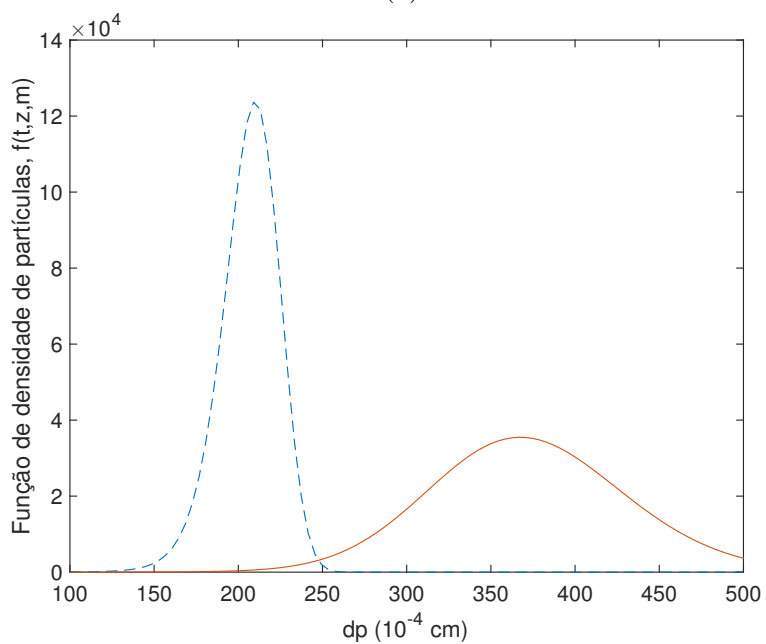


(b)

Figura 4.16: Perfil temporal de temperatura na saída do reator. Linha tracejada:  $r_c = 0$ ; Linha cheia:  $r_c \neq 0$ . Modelo M4: Figura 4.16a, Modelo M5: Figura 4.16b



(a)



(b)

Figura 4.17: Distribuição do tamanho de partículas. Linha tracejada:  $r_c = 0$ ; Linha cheia:  $r_c \neq 0$ . Modelo M4: Figura 4.17a, Modelo M5: Figura 4.17b

Em relação à avaliação do modelo M3<sup>1</sup>, o comportamento esperado é que a taxa de transferência de calor reduza com o aumento do tamanho, pois, de acordo com a Equação 3.63, a taxa também depende do número de partículas dentro do reator. A Figura 4.18 ilustra a diminuição da taxa de transferência de calor em função do diâmetro da partícula.

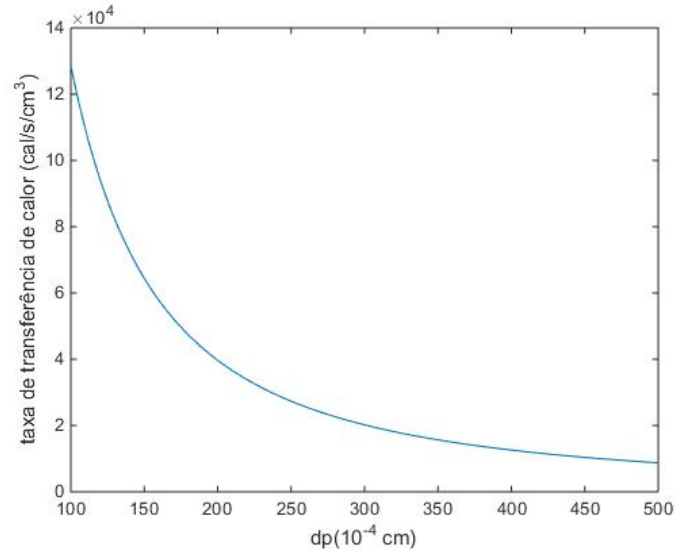
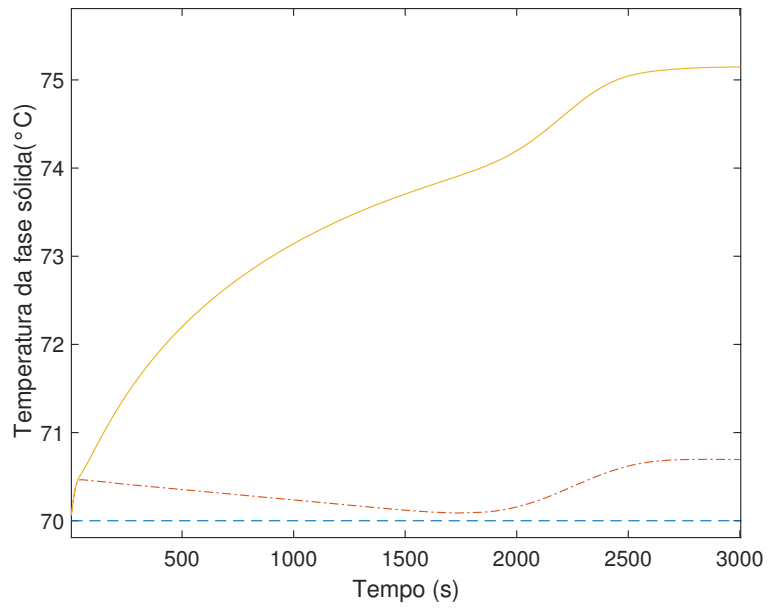


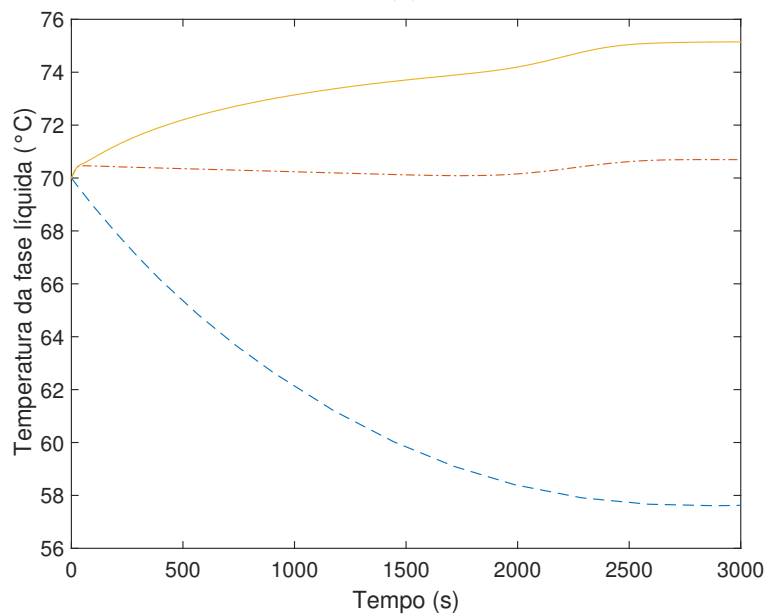
Figura 4.18: Evolução da taxa de transferência de calor para o modelo M3 com a variação do diâmetro da partícula.

Sendo assim, o modelo foi avaliado para três tamanhos de partículas diferentes. A Figura 4.19 apresenta os perfis temporais das temperaturas para cada fase, obtidos a partir das simulações do modelo M3. Verifica-se que os perfis obtidos estão de acordo com o esperado.

<sup>1</sup>Para essa análise, apenas o modelo M3, entre os modelos que assumem um tamanho médio de partículas, foi considerado, pois é o único que apresenta o balanço de energia em suas equações.



(a)



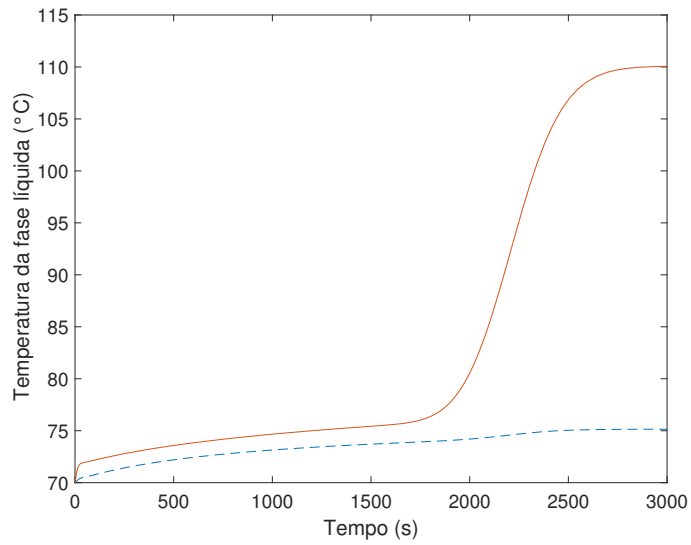
(b)

Figura 4.19: Perfil temporal de temperatura nas fases sólida (Figura 4.19a) e líquida (Figura 4.19b) na saída do reator. Linha tracejada: transferência de calor entre as fases nula ( $r_c = 0$ ); Linha cheia:  $d_P = 100 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$ ; Linha traço-ponto:  $d_P = 500 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$ .

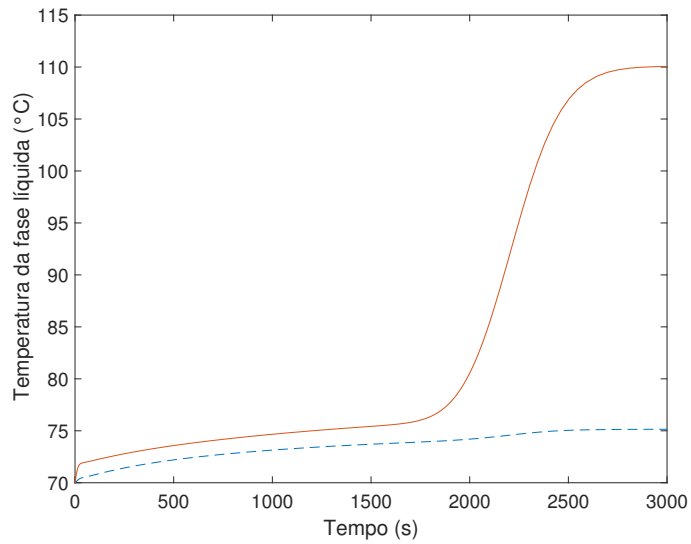


Acoplado à transferência de calor entre as fases, observa-se também a troca térmica com a camisa, que ocorre apenas através da fase líquida. Essa troca serve para controlar a temperatura da reação. Quando a reação é iniciada, a temperatura da fase sólida aumenta. Simultaneamente, essa fase cede calor para a fase líquida, que está a uma temperatura menor, pois está em contato constante com a camisa, cuja temperatura é ainda menor. Esse mecanismo de ganho e perda de calor é que garante que a temperatura do reator não ultrapasse as condições ótimas de operação, em torno de  $\approx 80^{\circ}C$ .

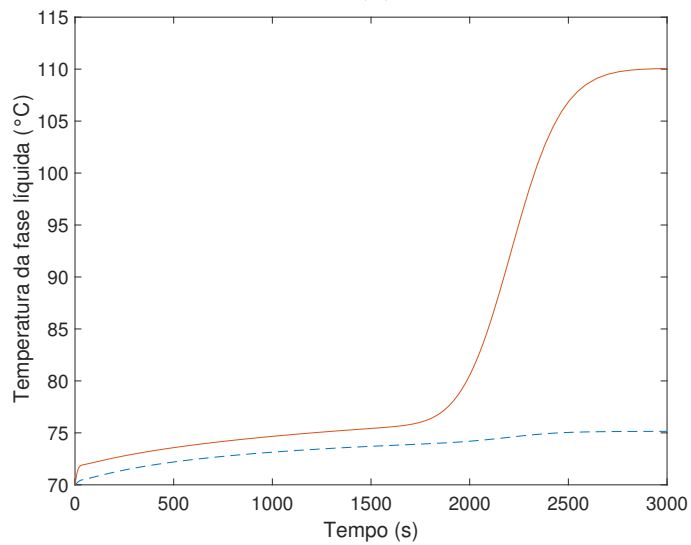
Um teste de adiabaticidade foi feito para avaliar o fenômeno de troca térmica com a camisa. Neste teste, dois cenários foram considerados: (i) reator adiabático ( $U \approx 0$ ) e (ii) reator não adiabático ( $U > 0$ ). Para o primeiro caso, espera-se que a temperatura de equilíbrio entre as fases ultrapasse a temperatura da reação ( $\approx 80^{\circ}C$ ), pois não há troca térmica com a camisa de resfriamento (reator adiabático). Considerando-se o segundo cenário, espera-se que a temperatura de equilíbrio atingida seja a temperatura da camisa ( $\approx 55^{\circ}C$ ). O desempenho dos modelos M3, M4 e M5 para esse cenário é apresentado nas Figuras 4.20 e 4.21, as quais ilustram os perfis de temperatura da fase líquida e da fase sólida, respectivamente, na saída do reator, confirmando as expectativas.



(a)

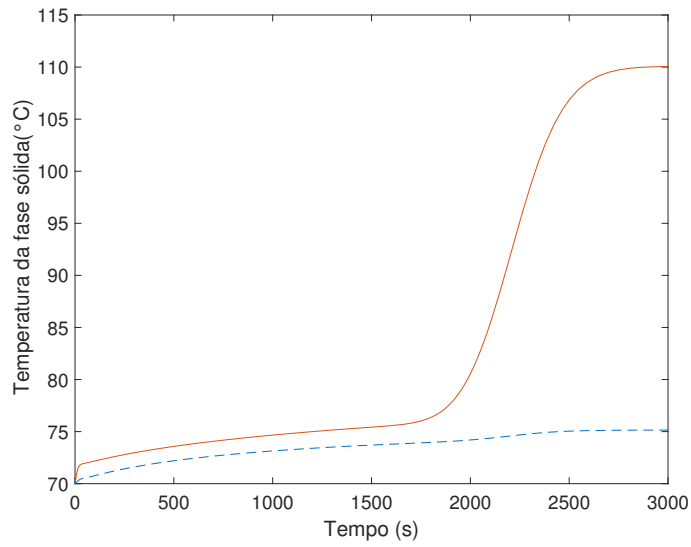


(b)

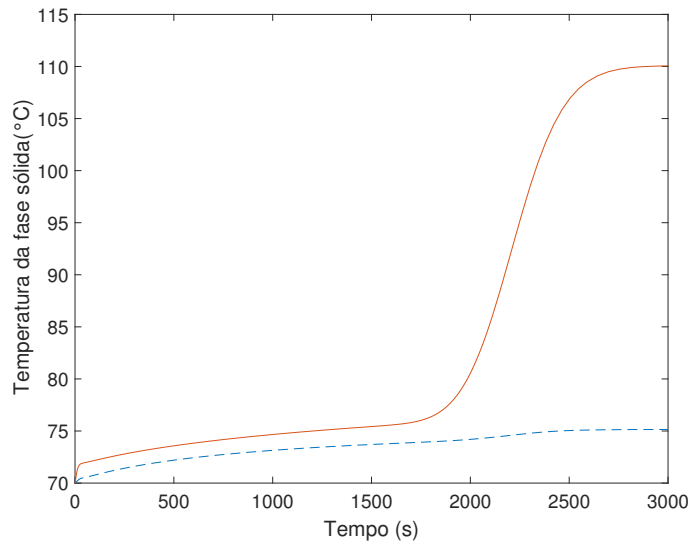


(c)

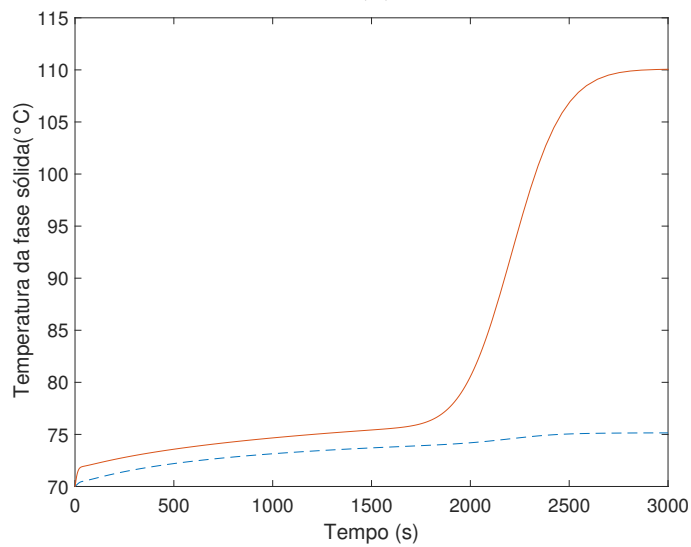
Figura 4.20: Perfil temporal de temperatura na fase líquida na saída do reator. Linha cheia:  $U \approx 0$ ; Linha tracejada:  $U > 0$ . Modelo M3: Figura 4.20a, Modelo M4: Figura 4.20b e Modelo M5: Figura 4.20c



(a)



(b)



(c)

Figura 4.21: Perfil temporal de temperatura na fase líquida na saída do reator. Linha cheia:  $U \approx 0$ ; Linha tracejada:  $U > 0$ . Modelo M3: Figura 4.21a, Modelo M4: Figura 4.21b e Modelo M5: Figura 4.21c

## 4.4 Análise do nível de mistura

Com base no exposto no Capítulo 2, sabe-se que as condições de operação podem influenciar consideravelmente o andamento da reação. De acordo com ZACCA (1995), diferentes valores de razão de reciclo podem gerar gradientes de temperatura e concentração ao longo da direção axial. O autor afirma que, quando a razão de reciclo diminui, o grau de uniformidade e mistura no reator, também é reduzido. A respeito da influência das condições de operação, segundo MERQUIOR *et al.* (2003), na pré-polimerização condições brandas de polimerização favorecem o desenvolvimento de uma fragmentação uniforme, enquanto condições mais severas levam à fragmentação abrupta da partícula. LUO *et al.* (2009) mostraram que em reatores tubulares do tipo *loop*, a DTP final é afetada pela DTP inicial do catalisador. Entender como as condições de operação influenciam o processo pode ser vital para o bom desempenho do mesmo. A julgar por isso, fez-se um estudo a respeito do nível de mistura do reator *loop*, uma vez que o grau de uniformidade é responsável pela qualidade do polímero obtido.

Neste estudo, pretende-se entender como a razão de reciclo afeta a transferência de calor e massa entre as fases e, por sua vez, como ela afeta a DTP do produto final. O estudo consiste em avaliar o perfil da DTP para diferentes valores de razão de reciclo. Para cada valor de Rec é possível obter informações sobre a DTP, a transferência de calor e massa e os gradientes de temperatura e concentração e suas relações.

### 4.4.1 Influência da velocidade de escoamento

Inicialmente, fez-se uma análise da influência da razão de reciclo na velocidade de escoamento para cada fase. Para isso, utilizou-se uma nova abordagem para o cálculo das velocidades. Supôs-se inicialmente que a vazão mássica de alimentação ( $F$ ) é dada pela soma das vazões mássicas de cada fase, como é apresentado na Equação 4.5, na qual  $v^j$ ,  $\rho^j$  e  $\varepsilon^j$  são, respectivamente, velocidade, densidade e fração volumétrica da fase  $j$ , e  $A_t$  é a área de seção transversal do tubo. Admitiu-se, ainda, que a velocidade de escoamento da fase sólida pode ser obtida pela Equação 4.6, em que  $v_t$  é a velocidade terminal da partícula<sup>2</sup>. Conhecendo a vazão volumétrica de alimentação ( $Q_f$ ) e a densidade da mistura, é possível calcular a vazão mássica da

---

<sup>2</sup>A velocidade terminal de uma partícula de tamanho  $d_p$  em queda livre em um fluido pode ser estimada pela mecânica de fluidos, por meio da expressão:

$$v_t = \left[ \frac{4d_p(\rho_p - \rho_f)g}{3\rho_f C_D} \right]^{1/2} \quad (4.3)$$

corrente de alimentação. Com isso, obtém-se uma expressão para a velocidade de escoamento da fase líquida (Equação 4.7).

$$F = v^s \varepsilon^S A_t \rho^S + v^L \varepsilon^L \rho^L \quad (4.5)$$

$$v^s = v^L - v_t \quad (4.6)$$

$$v^L = \frac{F + v_t \varepsilon^S A_t \rho^S}{\varepsilon^S A_t \rho^S + \varepsilon^L A_t \rho^L} \quad (4.7)$$

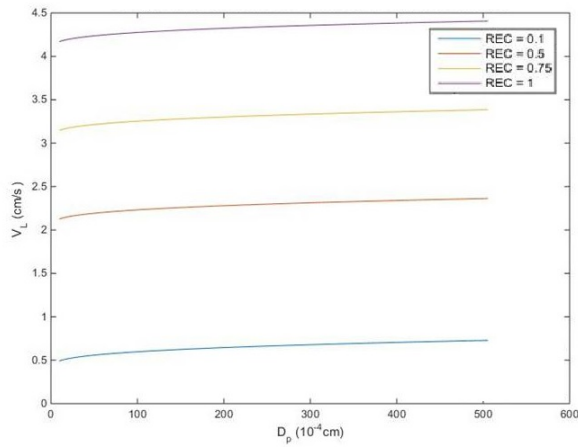
Com essas novas expressões para as velocidades das fases, simulações com diferentes valores de vazão de reciclo foram feitas. A Figura 4.22 apresenta a evolução da velocidade de cada fase com o diâmetro da partícula. Nota-se que, para vazões pequenas ( $Rec < 5$ ), a velocidade da fase sólida (Figura 4.22c) diminui à medida que o diâmetro da partícula aumenta. Nesse mesmo cenário, na fase líquida a velocidade (Figura 4.22a) é aproximadamente constante. Além disso, verifica-se que em termos quantitativos, os valores das velocidades são diferentes, sendo a velocidade da fase líquida maior. Isso pode indicar um possível cenário de sedimentação das partículas e existência de zonas de estagnação, que levaria a ocorrência de incrustações na parede do reator, como também, à problemas de má formação da partícula. Entretanto, para valores de  $Rec \geq 5$ , verifica-se que as velocidades das duas fases são aproximadamente constantes e iguais (Figuras 4.22b e 4.22d); ou seja, a partícula e o fluido deslocam-se juntos ao longo do reator, eliminando possibilidade acontecer cenários indesejados.

Tendo em vista que as condições de operação do reator *loop* prevêm razões de reciclo superiores a 100; ou seja, velocidade de escoamento acima de  $400\text{cm/s}$ , é razoável admitir que cenários de incrustações causados pela diferença de velocidade entre as fases é improvável. Conclui-se ainda que, para reatores com altas razões de reciclo, a hipótese 6 (velocidade de escoamento é igual e constante para as fases) admitida na modelagem do presente trabalho é aceitável.

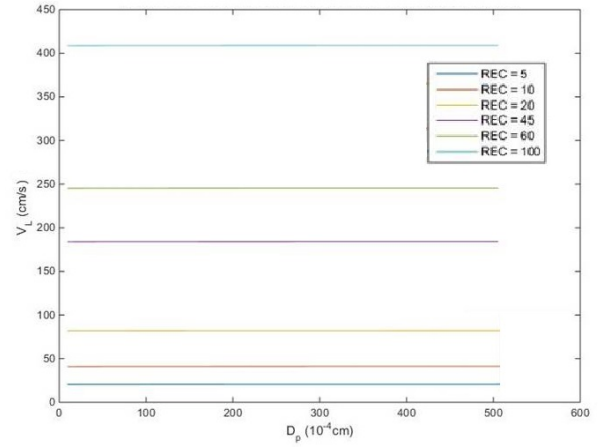
---

em que  $C_D$  é o coeficiente de arraste, que para partículas esféricas é determinado por:

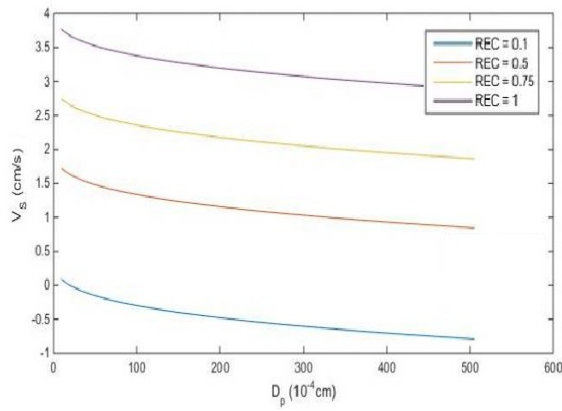
$$C_D = \frac{24}{Re_p} + 3,3646 Re_p^{0,3471} + \frac{0,4607 Re_p}{Re_p + 2682,5} \quad (4.4)$$



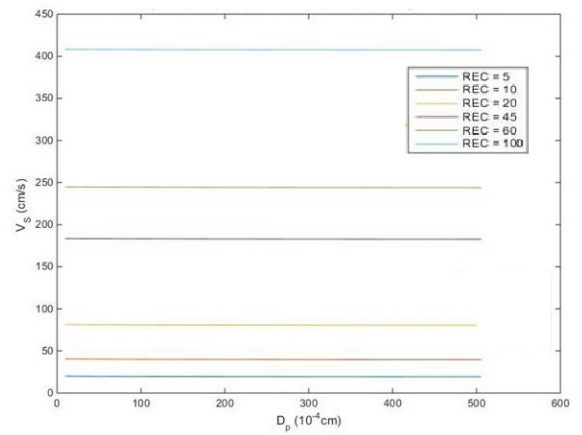
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 4.22: Velocidade de escoamento das fases para diferentes valores de Rec. Líquida Figuras 4.22a e 4.22b, Sólida Figuras 4.22c e 4.22d.

## 4.4.2 Influência na DTP

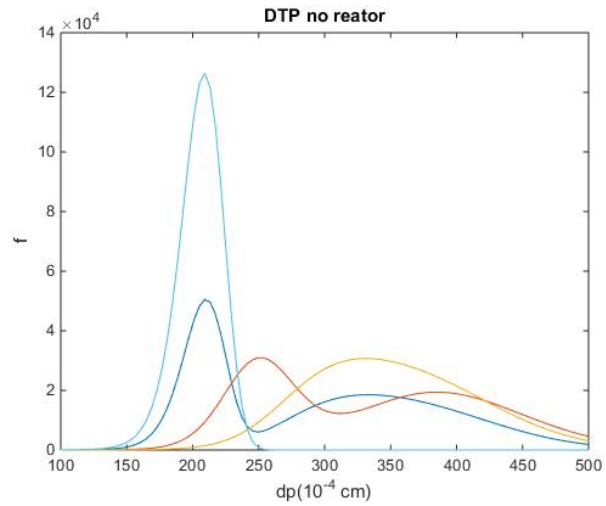
Dando continuidade ao estudo do nível de mistura no reator, pretende-se agora avaliar a DTP do polímero final para diferentes vazões de reciclo. Ressalta-se que as variações na velocidade de recirculação estão intrinsecamente ligadas ao tempo de residência do reator, uma vez que o mesmo é função da velocidade e da vazão volumétrica. Destaca-se ainda que, para reatores tubulares com reciclo, existem dois tempos de residência: um por passe, que é definido pelo tempo em que um elemento de volume permanece dentro do reator; e outro que é o tempo de residência total, o qual se refere ao tempo em que o elemento de volume fica no sistema como um todo (FOGLER, 2004).

Considerando o tempo de residência por passe, verifica-se que baixas vazões de reciclo resultam em um crescimento irregular das partículas (distribuição bimodal). Entretanto, para altas velocidades o crescimento é uniforme com relação ao diâmetro da partícula. Isso pode ser observado na Figura 4.23, que apresenta a evolução da DTP ao longo do diâmetro da partícula para diferentes valores de Rec.

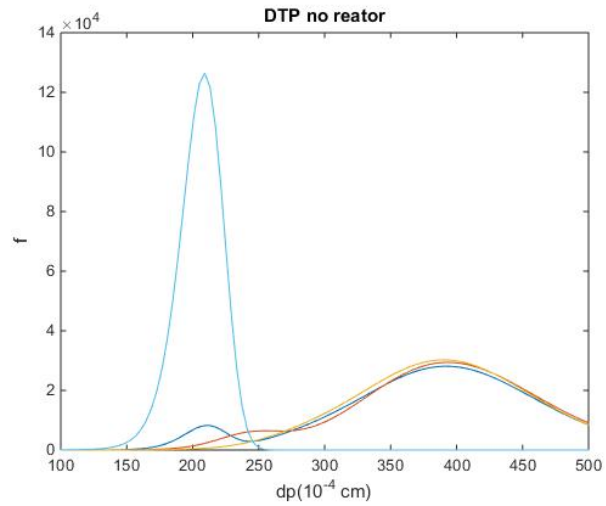
Acredita-se que tal comportamento ocorre devido ao grau de mistura que se estabelece dentro do reator a cada situação. De acordo com o que foi desenvolvido por ZACCA (1995), gradientes axiais de concentração de monômero e temperatura aparecem no reator quando o mesmo é submetido a baixas razões de reciclo. A Figura 4.24 mostra o perfil de concentração de monômero para três valores diferentes de razão de reciclo.

Além dos gráficos de perfil temporal apresentados, com os modelos obtidos, também foi possível a construção dos perfis axiais das variáveis estudadas. A partir das Figuras 4.25 e 4.26 percebe-se que à medida que a razão de reciclo aumenta os gradientes de temperatura e concentração vão reduzindo. Tal comportamento demonstra que o modelo desenvolvido segue os resultados apresentados por ZACCA (1995), evidenciando, mais uma vez, a influência do nível de mistura no reator, além do bom desempenho do modelo em prever comportamentos já encontrados na literatura.

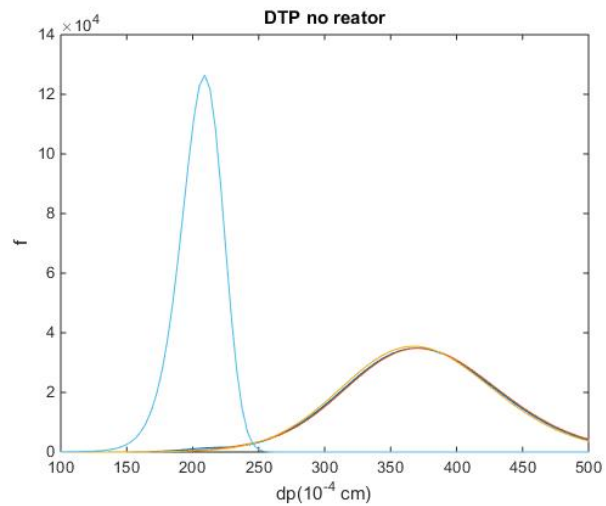
Por fim, apresenta-se a evolução da densidade de partículas ao longo do reator e com o tamanho de partículas no estado estacionário, Figura 4.27. Verifica-se que o perfil axial da função de distribuição é uniforme em todo o reator quando razões de reciclo superiores a 15 são empregadas. Porém, para valores inferiores a 15 o perfil axial torna-se irregular.



(a)



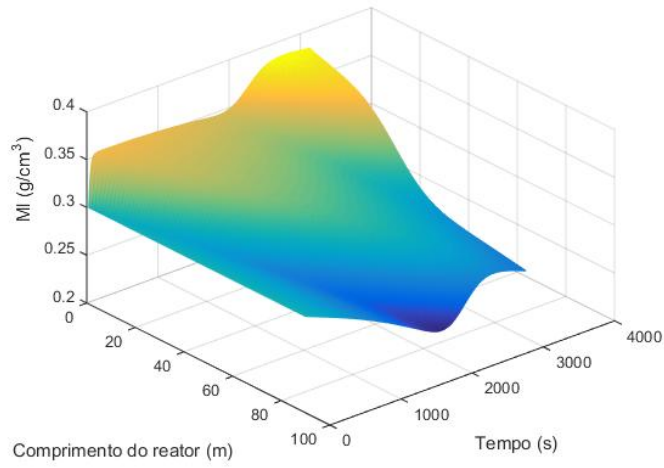
(b)



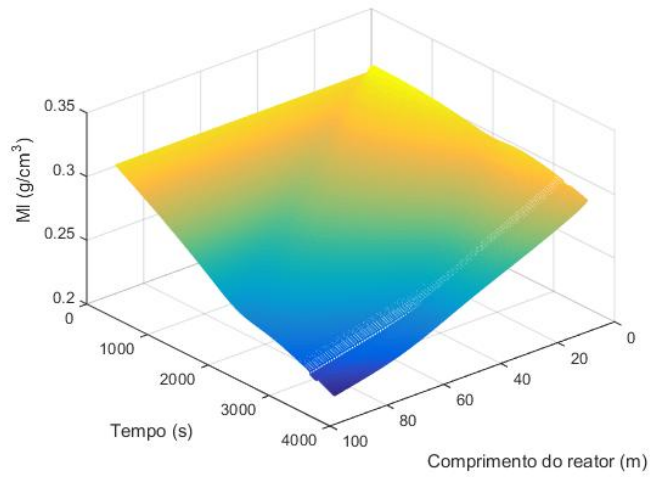
(c)

Figura 4.23: Evolução da DTP ao longo do diâmetro da partícula. Figura 4.23a:  $Rec = 1.5$ ; Figura 4.23b:  $Rec = 15$ ; Figura 4.23c:  $Rec = 150$ .

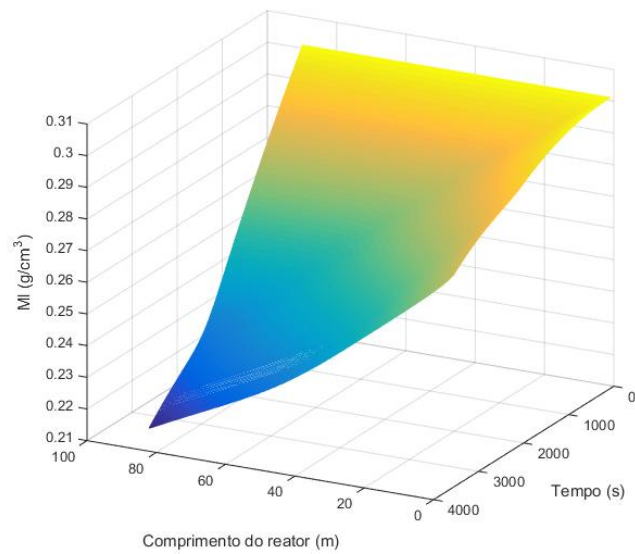




(a)

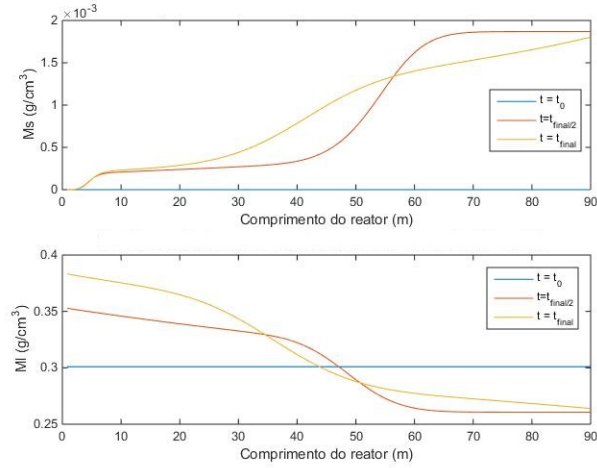


(b)

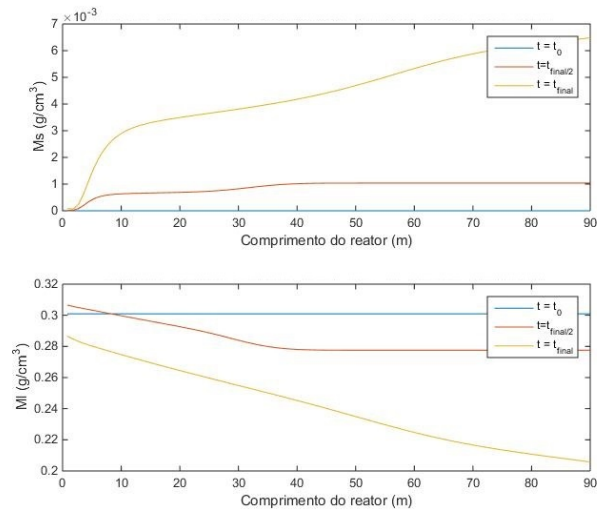


(c)

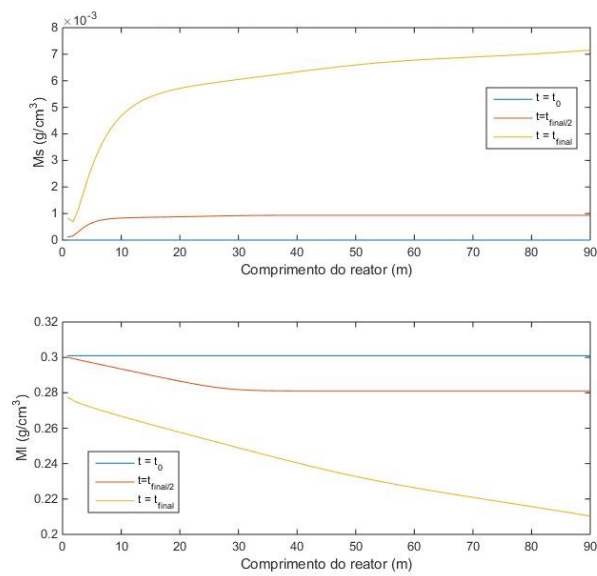
Figura 4.24: Perfil de concentração de monômero. Figura 4.27a:  $Rec = 1.5$ ; Figura 4.27b:  $Rec = 15$ ; Figura 4.27c:  $Rec = 150$ .



(a)

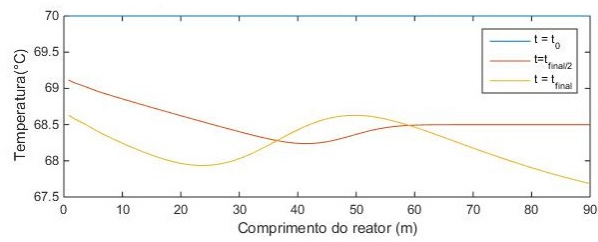


(b)

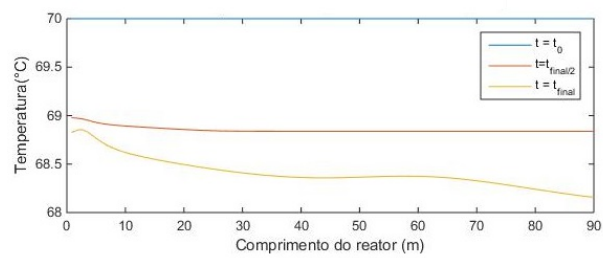


(c)

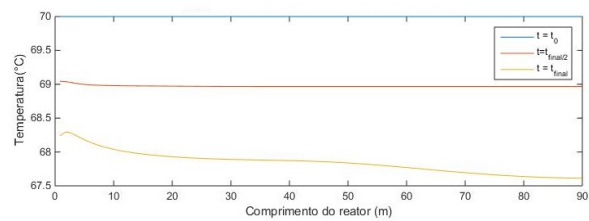
Figura 4.25: Perfil espacial de concentração de monômero nas fases. Figura 4.27a:  $Rec = 1.5$ ; Figura 4.27b:  $Rec = 15$ ; Figura 4.27c:  $Rec = 150$ .



(a)

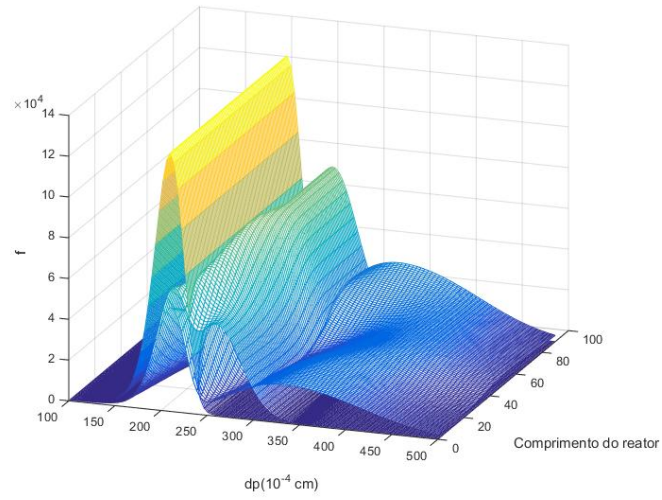


(b)

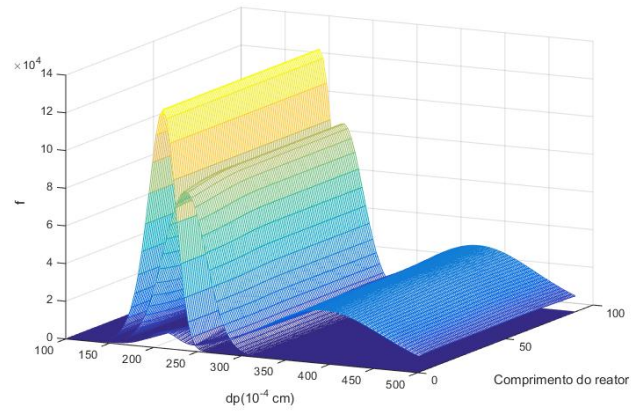


(c)

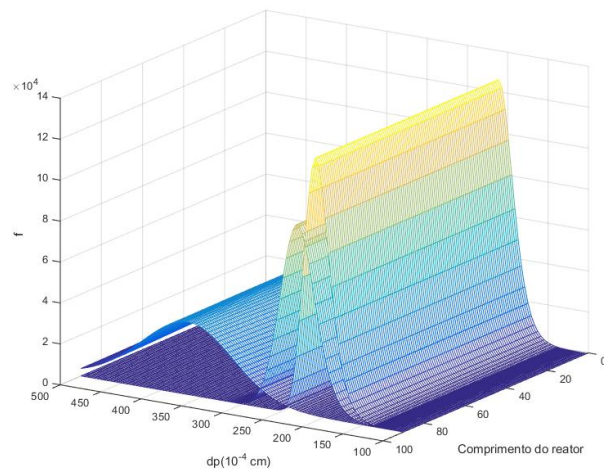
Figura 4.26: Perfil espacial de temperatura na s3lida. Figura 4.27a:  $Rec = 1.5$ ; Figura 4.27b:  $Rec = 15$ ; Figura 4.27c:  $Rec = 150$ .



(a)



(b)



(c)

Figura 4.27: Evolução da DTP ao longo do reator e do tamanho de partículas.  
 Figura 4.27a:  $Rec = 1.5$ ; Figura 4.27b:  $Rec = 15$ ; Figura 4.27c:  $Rec = 150$  .

# Capítulo 5

## Conclusões e sugestões

O principal objetivo deste trabalho foi desenvolver um modelo matemático dinâmico distribuído bifásico para o reator tubular do tipo *loop* para a polimerização em massa do propeno. Esse modelo foi resolvido pelo método das linhas, utilizando a técnica de diferenças finitas para a discretização das coordenadas posição axial e tamanho de partícula do reator. Avaliações do modelo em casos assintóticos foram feitas. Realizou-se, também, análises do nível de mistura do reator.

O processo de avaliação do modelo mostrou que o mesmo é capaz de descrever de forma satisfatória o comportamento do reator *loop*. Ainda nessa etapa, pode-se verificar que problemas na transferência de massa entre as fases podem levar a baixas conversões de monômero e produtividade. Destaca-se, também, que os mecanismos de transferência de calor entre as fases e a parede do reator são de extrema importância para a manutenção do equilíbrio térmico do reator. Além disso, com esse modelo é possível obter informações da DTP ao longo do reator a cada instante de tempo, que é a principal peculiaridade, uma vez que os modelos existentes na literatura para o reator *loop* não possui essa vantagem.

Através da análise do nível de mistura do reator, pode-se verificar que para as condições de operação do reator *loop* a distinção entre fases não é relevante, já que as altas velocidades de escoamento garantem que a mistura reacional comporte-se como um fluido. Porém, para casos em que as velocidades de escoamento são menores que  $5\text{cm/s}$ , concluiu-se que a abordagem bifásica é necessária, pois constatou-se que nessas condições as fases do sistema possuem velocidade diferentes, e, portanto, apresentam comportamentos distintos.

O estudo do nível de mistura também foi utilizado para identificar a influência da vazão de reciclo na DTP do polímero. Resultados das simulações apontaram que altas razões de reciclo estão associadas ao crescimento uniforme das partículas e, que

baixas valores de  $Rec$  geram um crescimento irregular das partículas. Concluiu-se que esse comportamento é proveniente dos gradientes de concentração de monômero existentes no reator em cenários de baixas velocidade de recirculação. Com isso, fica evidente que o controle da vazão de reciclo é fundamental para manter a qualidade do produto.

## 5.1 Sugestões para trabalhos futuros

Para trabalhos futuros, sugere-se que seja feita a estimação de parâmetros seguida pela validação do modelo com dados experimentais.

Recomenda-se ainda estender o estudo do desempenho do modelo para reatores de pré-polimerização e viabilizá-lo para outras cinéticas de polimerização.

Ademais, sugere-se Para trabalhos posteriores, sugere-se estudar a dinâmica e estabilidade do reator através do novo modelo desenvolvido, com o objetivo de determinar a influência da adição de uma nova fase na dinâmica do reator.

# Referências Bibliográficas

- ABIPLAST, 2015. “Perfil AbiPlast 2014”. Disponível em: <[http://file.abiplast.org.br/download/links/2015/perfil\\_abiplast\\_2014\\_web.pdf](http://file.abiplast.org.br/download/links/2015/perfil_abiplast_2014_web.pdf)>. Acessado em 15/12/2015.
- CHEMSYSTEMS CO, 2010. “Relatório 2010”. Disponível em: <[http://www.chemsystems.com/about/cs/news/items/POPS09\\_Executive%20Report.cfm](http://www.chemsystems.com/about/cs/news/items/POPS09_Executive%20Report.cfm)>. Acessado em 15/12/2015.
- CHOI, K. Y., ZHAO, X., TANG, S., 1994, “Population balance modeling for a continuous gas phase olefin polymerization reactor”, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 53, n. 12 (set.), pp. 1589–1597. ISSN: 00218995. doi: 10.1002/app.1994.070531205. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/app.1994.070531205>>.
- CHUM, P. S., SWOGER, K. W., 2008, “Olefin polymer technologies-History and recent progress at The Dow Chemical Company”, *Progress in Polymer Science (Oxford)*, v. 33, pp. 797–819. ISSN: 00796700. doi: 10.1016/j.progpolymsci.2008.05.003.
- CUSSLER, E. L., 2009, *Diffusion Mass Transfer in Fluid Systems*, v. 1. Cambridge University Press. ISBN: 9788578110796. doi: 10.1017/CBO9781107415324.004.
- DANCKWERTS, P. V., 1953, “Continuous flows systems. Distribution of residence times”, *Chemical Engineering Science*, v. 2, n. 8.
- DE FREITAS, M. F., 1998, *Polimerização de etileno em reatores de leito de lama: experimentos, modelagem e simulação*. Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ.
- DE LUCCA, E. A., FILHO, R. M., MELO, P. A., et al., 2008, “Modeling and simulation of liquid phase propylene polymerizations in industrial loop reactors”, *Macromolecular Symposia*, v. 271, pp. 8–14. ISSN: 10221360. doi: 10.1002/masy.200851102.

- DE LUCCA, E. A., 2007, *Modelagem e simulação de reatores industriais em fase líquida do tipo loop para polimerização de propileno*. Tese de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas.
- FERRERO, A., CHIOVETTA, A., 1990, “Preliminary design of a loop reactor for bulk propylene polymerization”, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*.
- FISCH, A. G., 2004, *Modelagem da Cinética de Polimerização em Lama de Eteno*. Tese de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- FOGLER, H. S., 2004, *Elements of chemical reaction engineering*.
- HARSHE, Y. M., UTIKAR, R. P., RANADE, V. V., 2004, “A computational model for predicting particle size distribution and performance of fluidized bed polypropylene reactor”, *Chemical Engineering Science*, v. 59, pp. 5145–5156. ISSN: 00092509. doi: 10.1016/j.ces.2004.09.005.
- HATZANTONIS, H., GOULAS, A., KIPARISSIDES, C., 1998, “A comprehensive model for the prediction of particle-size distribution in catalyzed olefin polymerization fluidized-bed reactors”, *Chemical Engineering Science*, v. 53, pp. 3251–3267.
- KASHIWA, N., 2004, “The Discovery and Progress of MgCl<sub>2</sub>-Supported TiCl<sub>4</sub> Catalysts”, *Journal of Polymer Science*, v. 42, pp. 1–8.
- KHANG, D. Y., LEE, H. H., 1997, “Particle Size Distribution in Fluidization Beds for Catalytic Polymerization”, *Korea Chemical Engineering Science*, pp. 421–431.
- LATADO, A., EMBIRUCU, M. AND MATTOS NETO, A., 2001, “Modeling of end-use properties of poly(propylene/ethylene) resins”, *Polymer Testing*.
- LEPSKI, D., INKOV, A., 1977, “Mathematical modelling of polymerization of propylene in loop reactors”, *Sb. Tr. Vses. Ob’edin. Neftekhlin*, p. 134.
- LIMA, A., NELE, M., LIBERMAN, S. A., et al., 2011, “Produção de Copolímeros de Olefinas e Diolefinas com Catalisador Ziegler-Natta”. In: 11<sup>o</sup> *CBPol Congresso Brasileiro de Polímeros*, pp. 1–6.
- LUO, Z. H., ZHENG, Y., CAO, Z. K., et al., 2007, “Mathematical Modeling of the Molecular Weight Distribution of Polypropylene Produced in a Loop Reactor”, *Polymer Engineering and Science*, pp. 21–25.



- LUO, Z. H., SU, P. L., YOU, X. Z., et al., 2009, “Steady-state particle size distribution modeling of polypropylene produced in tubular loop reactors”, *Chemical Engineering Journal*, v. 146, pp. 466–476. ISSN: 13858947. doi: 10.1016/j.cej.2008.10.023.
- LUO, Z. H., SU, P. L., WU, W., 2010a, “Industrial loop reactor for catalytic propylene polymerization: Dynamic modeling of emergency accidents”, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 49, pp. 11232–11243. ISSN: 08885885. doi: 10.1021/ie1003784.
- LUO, Z. H., WEN, S. H., SHI, D. P., et al., 2010b, “Coupled single-particle and population balance modeling for particle size distribution of poly(propylene) produced in loop reactors”, *Macromolecular Reaction Engineering*, v. 4, pp. 123–134. ISSN: 1862832X. doi: 10.1002/mren.200900040.
- MACHADO, R. A. F., 2000, *Modelagem e Simulação da Distribuição de Tamanho de Partícula em Sistemas de Polimerização em Suspensão*. Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ.
- MANO, E. B., MENDES, L. C., 1999, *Introdução a Polímeros*. Editora Edgard Blucher, LTDA.
- MARQUES, M. D. F. V., JUNIOR, P. A. A. C., GUIMARÃES, M. J. C., et al., 1998, “Catalisadores Metalocênicos : Aspectos Gerais e Heterogeneização .” *Polímeros: Ciência e Tecnologia*.
- MATTOS NETO, A. G., PINTO, J. C., 2001, “Steady-state modeling of slurry and bulk propylene polymerizations”, *Chemical Engineering Science*, v. 56, pp. 4043–4057. ISSN: 00092509. doi: 10.1016/S0009-2509(01)00076-8.
- MELO, P. A., PINTO, J. C., BISCAIA JR., E. C., 2003, “The bifurcation behavior of continuous free-radical solution loop polymerization reactors”, v. 58, pp. 2805–2821. doi: 10.1016/S0009-2509(03)00132-5.
- MELO JR., P., 2000, *Dinâmica e Estabilidade de Reatores Tubulares de Polimerização com Reciclo*. Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ.
- MERQUIOR, D. M., LIMA, E. L., PINTO, J. C., 2003, “Modeling of Particle Fragmentation in Heterogeneous Olefin Polymerization Reactions”, *Polymer Reaction Engineering*, v. 11, n. 2, pp. 133–154. ISSN: 1054-3414. doi: 10.1081/PRE-120021072.

- MOORE, E. P., 1996, *Polypropylene handbook : polymerization, characterization, properties, processing, applications*. Munich ; New York : Hanser Publishers ; Cincinnati : Hanser/Gardner Publications.
- ODIAN, G., 2004, *PRINCIPLES OF POLYMERIZATION*.
- PINTO, J., LAGE, P., 2001, *Métodos Numéricos em Problemas de Engenharia Química*. E-papers Serviços Editoriais.
- PINTO, J. C., 1999. “Simulpol 3.0”. Software patentado.
- RAMKRISHNA, D., 2000, *Population Balances*. Elsevier. ISBN: 9780125769709. doi: 10.1016/B978-012576970-9/50009-6.
- RANDOLPH, A. D., LARSON, M. A., 1971, *Theory of particulate processes*. 1<sup>a</sup> ed. New York, USA, Academic Press, INC.
- REGINATO, A. S., ZACCA, J. J., SECCHI, A. R., 2003, “Modeling and simulation of propylene polymerization in nonideal loop reactors”, *AIChE Journal*, v. 49, n. 10, pp. 2642–2654. ISSN: 00011541. doi: 10.1002/aic.690491017.
- REGINATO, A. S., 2001, *Modelagem e Simulação dos Reatores de Polimerização em Fase Líquida do Processo Spheripol*. Tese de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- ROSA, I. D. S., MELO, P. A., PINTO, J. C., 2012, “Bifurcation analysis of the bulk propylene polymerization in the LIPP process”, *Macromolecular Symposia*, v. 319, pp. 41–47. ISSN: 10221360. doi: 10.1002/masy.201100246.
- ROSA, S., 2013, *Análise Dinâmica e de estabilidade de Reatores Tubulares de Polimerização de Propeno do tipo LOOP*. Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ.
- SEVERN, J., CHADWICK, J., DUCHATEAU, R., et al., 2005, “Bound but not gagged--immobilizing single-site alpha-olefin polymerization catalysts”, *Chem Rev*.
- SOARES, J.B.P.AND HAMIELEC, A., 1996, “Copolymerization of olefins in series of continuous stirred tank reactors using heterogeneous Ziegler-Natta catalysts. I. General dynamic mathematical model”, *Polymer Reaction Engineering*.
- SOARES, J. B. P., HAMIELEC, A. E., 1995, “Effect of reactor residence time distribution on the size distribution of polymer particles made with heterogeneous Ziegler-Natta and supported metallocene catalysts. A generic mathematical model”, *Macromolecular Theory and Simulations*, v. 4, n. 6,

pp. 1085–1104. ISSN: 1521-3919. doi: 10.1002/mats.1995.040040606. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/mats.1995.040040606>>.

TADEU, R., 2012, *Estudo da fragmentação de catalisadores heterogêneos na pré-polimerização de propeno*. Tese de Mestrado, COPPE/UFRJ.

UVAROV, B., TSEVETKOVA, V., 1974, “Development of a mathematical model for controlling the yield of propylene polymerization in loop reactors”, *Polim. Protsessy Appar.-Teknol*, pp. 165–168.

WEIMIN, Z., WEIDUAN, S., HONGSI, W., 1991, “Modeling and Analysis of Propylene Loop Reactor - Steady State behavior and operable region”, *Chemical Reaction Engineering and technology*, pp. 68–76.

XIE, T., MCAULEY, K. B., HSU, J. C. C., et al., 1994, “Gas Phase Ethylene Polymerization: Production Processes, Polymer Properties, and Reactor Modeling”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 33, n. 3, pp. 449–479.

YIANNOULAKIS, H., YIAGOPOULOS, A., KIPARISSIDES, C., 2001, “Recent developments in the particle size distribution modeling of fluidized-bed olefin polymerization reactors”, *Chemical Engineering Science*, v. 56, n. 3 (fev.), pp. 917–925. ISSN: 00092509. doi: 10.1016/S0009-2509(00)00306-7. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009250900003067>>.

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

ZACCA, J. J., RAY, W., 1993, “Modelling of the liquid phase polymerization of olefins in loop reactors”, *Chemical Engineering Science*, v. 48, n. 22, pp. 3743–3765. ISSN: 00092509. doi: 10.1016/0009-2509(93)80218-F.

ZACCA, J. J., RAY, W., DEBLING, J. A., 1996, “Reactor Residence Time Distribution Effects on the Multistage Polymerization of Olefins—I. Basic Principles and Illustrative Examples, Polypropylene”, *Chemical Engineering Science*, pp. 4859–4886.

ZHENG, Z., SHI, D., SU, P., et al., 2011, “Steady-State and Dynamics Modeling of the Basell Multireactor Olefin Polimerization Process”, *Industrial Engineering Journal*.

# Apêndices

# Apêndice A

## Desenvolvimento dos modelos intermediários

Como já comentado no Capítulo 3, o desenvolvimento do modelo proposto seguiu o procedimento descrito na Figura 3.1. Durante esse desenvolvimento, modelos intermediários foram desenvolvidos. Este apêndice mostrará tais modelos por meio de uma construção detalhada do modelo final.

Inicialmente, supõe-se um reator tubular com dispersão axial preenchido com partículas esféricas de mesmo tamanho  $\bar{d}_p$  submersas em uma fase fluida (Figura A.1). Em uma primeira abordagem, considera-se que o reator é isotérmico e que não há reação de polimerização. Admite-se, também, que existe transferência de massa entre as fases, que é representada pela variável  $r_m$  e calculada pela Equação 3.62<sup>1</sup>.

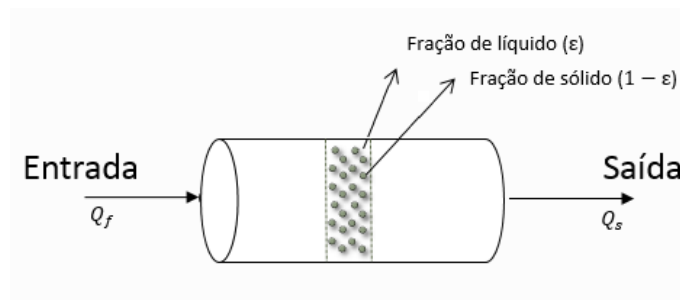


Figura A.1: Representação do reator tubular bifásico

Para descrever o escoamento da mistura partículas-fluido no reator, escreve-se o balanço de massa por componente para um elemento de volume  $\Delta V$  em cada fase.

<sup>1</sup>Detalhes sobre a taxa de transferência de massa entre as fases podem ser encontrados na Seção 3.3.1

Fazendo o balanço na fase líquida, obtém-se:

$$\frac{dm_{i,L}}{dt} = \left( \bar{v}C_i^L - D_M \frac{dC_i^L}{dz} \right) S_L|_z - \left( \bar{v}C_i^L - D_M \frac{dC_i^L}{dz} \right) S_L|_{z+\Delta z} - r_{m,i} \Delta V^L \quad (\text{A.1})$$

em que  $C_i^L$ ,  $\bar{v}$  e  $S_L$  são, respectivamente, a concentração do componente  $i$  na fase líquida, velocidade média de escoamento e área da seção transversal do reator ocupada pelo fluido; ou seja,  $S_L = S\varepsilon^L$ , sendo  $\varepsilon^L$  a fração volumétrica de líquido e  $S$  a área da seção transversal do reator.

O termo  $m_{i,L}$  representa a massa total do componente  $i$  na fase líquida, definida por:  $m_{i,L} = C_i^L \Delta V^L$ . O termo  $\Delta V^L$  representa o volume que a fase líquida ocupa no reator; ou seja,  $\Delta V^L = \varepsilon^L \Delta V$ . O coeficiente de dispersão mássica é representado por  $D_M$ . Considerando o problema em questão, algumas simplificações foram ser feitas. Primeiramente, adotou-se que a fase líquida contém apenas um componente (o monômero) e por isso, sua concentração na fase permanece constante e igual a massa específica; ou seja, os termos  $\frac{\partial C_i^L}{\partial t}$  e  $\frac{\partial C_i^L}{\partial z}$  podem ser desprezados. Supõe-se, também, que a área da seção transversal e o volume total do reator são constantes. Com isso, obtém-se:

$$C^L \Delta V \frac{d\varepsilon^L}{dt} = C^L \bar{v} S (\varepsilon^L|_z - \varepsilon^L|_{z+\Delta z}) - r_m \varepsilon^L \Delta V \quad (\text{A.2})$$

Fazendo os devido algebrismos e tomando o limite para  $\Delta z \rightarrow 0$  chega-se a Equação A.3 que é a equação do balanço de massa para a fase líquida do reator.

$$\frac{\partial \varepsilon^L}{\partial t} = -\bar{v} \frac{\partial \varepsilon^L}{\partial z} - \frac{\varepsilon^L r_m}{C^L} \quad (\text{A.3})$$

De forma análoga, faz-se o balanço de massa por componente na fase sólida:

$$\frac{dm_{i,S}}{dt} = \left( \bar{v}C_i^S - D_M \frac{dC_i^S}{dz} \right) S_S|_z - \left( \bar{v}C_i^S - D_M \frac{dC_i^S}{dz} \right) S_S|_{z+\Delta z} + r_{m,i} \Delta V^S \quad (\text{A.4})$$

em que  $C_i^S$  e  $S_S$  são, respectivamente, a concentração do componente  $i$  na fase sólida e área da seção transversal do reator ocupada pelas partículas; ou seja,  $S_S = S\varepsilon^S$ , sendo  $\varepsilon^S$  a fração volumétrica de da fase sólida. O termo  $m_{i,S}$  representa a massa total do componente  $i$  na fase sólida, calculada da mesma maneira que na fase líquida. Aplicando as devidas obtém-se:

$$\Delta V \frac{d(\varepsilon^S C_i^S)}{dt} = \left( \bar{v}C_i^S - D_M \frac{dC_i^S}{dz} \right) \varepsilon^S S|_z - \left( \bar{v}C_i^S - D_M \frac{dC_i^S}{dz} \right) \varepsilon^S S|_{z+\Delta z} + r_{m,i} \varepsilon^S \Delta V \quad (\text{A.5})$$

Destaca-se que a fração volumétrica da fase sólida pode ser substituída pela Equação A.6, uma vez que considera-se que o sistema é constituído de duas fases. Aponta-se, também, que apesar da fase sólida ser constituída por uma mistura de componentes, considera-se, apenas, a transferência de massa de monômero.

$$\varepsilon^S = 1 - \varepsilon^L \quad (\text{A.6})$$

Substituindo a expressão de  $\varepsilon^S$  e aplicando o limite para  $\Delta z \rightarrow 0$ , obtém-se:

$$\frac{\partial [C_i^S(1 - \varepsilon^L)]}{\partial t} = -\bar{v} \frac{\partial [C_i^S(1 - \varepsilon^L)]}{\partial z} + D_M \frac{\partial}{\partial z} \left[ (1 - \varepsilon^L) \frac{\partial C_i^S}{\partial z} \right] + r_m(1 - \varepsilon^L) \quad (\text{A.7})$$

Aplicando a regra do produto e reorganizando a Equação A.7, chega-se a Equação A.8, que é a equação do balanço de massa por componente para a fase sólida do reator.

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_i^S}{\partial t} = \frac{C_i^S}{(1 - \varepsilon^L)} \left( \frac{\partial \varepsilon^L}{\partial t} + \bar{v} \frac{\partial \varepsilon^L}{\partial z} \right) \\ - \frac{\partial C_i^S}{\partial z} \left( \bar{v} + \frac{D_M}{(1 - \varepsilon^L)} \frac{\partial \varepsilon^L}{\partial z} \right) + D_M \frac{\partial^2 C_i^S}{\partial z^2} + r_m \end{aligned} \quad (\text{A.8})$$

Para finalizar o modelo M1 faz-se necessário o acréscimo das condições iniciais e de contorno do sistema. Em relação às condições iniciais, considerou-se que as mesmas são iguais as condições de alimentação<sup>2</sup>. Essas condições são representadas por:

$$\varepsilon^L(t = 0, z) = \varepsilon_0^L(z) = \varepsilon_f^L(z) \quad (\text{A.9})$$

$$C_i^S(t = 0, z) = C_{i,0}^S(z) = C_{i,f}^S(z) \quad (\text{A.10})$$

No que diz respeito às condições de contorno, para a fração volumétrica de líquido considerou-se igualdade de fluxo axiais na entrada do reator (Equação A.11). Em relação às concentrações dos componentes na fase sólida, escolheram-se as condições de contorno de Danckwerts (DANCKWERTS, 1953), definidas pelas Equações A.12 e A.13.

$$\left. \frac{\partial \varepsilon^L(t, z)}{\partial z} \right|_{z=0} = 0 \quad (\text{A.11})$$

Entrada:

$$C_{i,f}^S(t) = C_i^S(t, 0) - \frac{D_M}{\bar{v}} \frac{\partial}{\partial z} C_i^S(t, z) \Big|_{z=0} \quad (\text{A.12})$$

---

<sup>2</sup>As condições de alimentação são representadas pelo subíndice f

Saída:

$$\frac{\partial C_i^S(t, z)}{\partial z} \Big|_{z=L} = 0 \quad (\text{A.13})$$

As condições de contorno da entrada,  $z = 0$ , são do terceiro tipo; ou seja, considera-se dispersão axial e advecção nesse ponto. Para as condições de contorno na saída do reator,  $z = L$ , admitiu a condição do segundo tipo, que desconsidera a dispersão axial mássica e térmica após a saída do reator ( $L^+$ ) e a igualdade dos fluxos axiais advectivo de massa e calor entre  $L^-$  e  $L^+$ .

As Equações A.3 e A.8 somadas às condições iniciais e de contorno constituem o modelo M1, **reator tubular com dispersão axial, bifásico, isotérmico e sem reação**. Passada a etapa de construção do modelo, segue-se para a etapa de avaliação, na qual o modelo é submetido a testes de avaliação em casos assintóticos. Esses testes são apresentados no Capítulo 4. Depois de aprovado na etapa de avaliação, novas hipóteses são adicionados ao modelo. Agora, considera-se que ocorre a reação de polimerização na fase sólida. Essa hipótese é representada pelo termo de reação ( $R_i$ ) acrescentado ao balanço de massa por componente da fase sólida.

O balanço de massa da fase líquida permanece igual, já que a reação ocorre exclusivamente nas partículas. Sendo assim, o modelo M2, **reator tubular com dispersão axial, bifásico, isotérmico e com reação de polimerização**, será:

**Fase líquida:**

$$\frac{\partial \varepsilon^L}{\partial t} = -\bar{v} \frac{\partial \varepsilon^L}{\partial z} - \frac{\varepsilon^L r_m}{C^L} \quad (\text{A.3})$$

**Fase sólida:**

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_i^S}{\partial t} = & \frac{C_i^S}{(1 - \varepsilon^L)} \left( \frac{\partial \varepsilon^L}{\partial t} + \bar{v} \frac{\partial \varepsilon^L}{\partial z} \right) \\ & - \frac{\partial C_i^S}{\partial z} \left( \bar{v} + \frac{D_M}{(1 - \varepsilon^L)} \frac{\partial \varepsilon^L}{\partial z} \right) + D_M \frac{\partial^2 C_i^S}{\partial z^2} + r_m + R_i \quad (\text{A.14}) \end{aligned}$$

As condições iniciais e de contorno do modelo M2 são as mesmas utilizadas no modelo M1.

Após a etapa de avaliação e aprovação do modelo M2, um novo conjunto de hipóteses é definido. Admite-se, agora, que o reator é não-isotérmico e possui uma camisa de resfriamento. A Figura A.2 mostra esse novo arranjo.



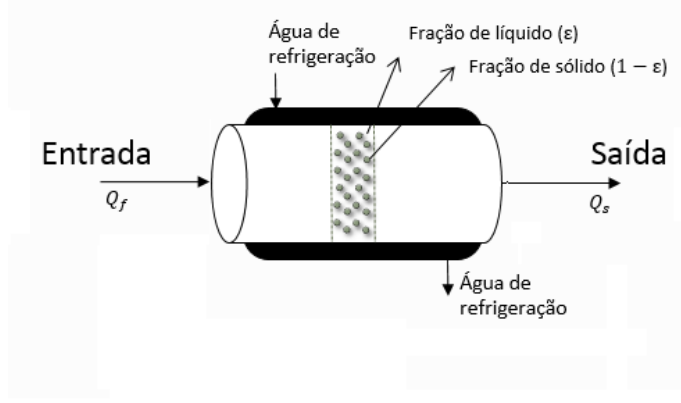


Figura A.2: Representação do reator tubular bifásico não-isotérmico

É evidente que balanços de energia para as fases do sistema são necessários. Assim como foi apresentado na Seção 3.2.4, o balanço de energia engloba cinco tipos fluxos de calor, a saber, (i) convectivo; (ii) difusivo; (iii) de liberação de energia térmica no sistema por conta de transformações química, (iv) de transferência de energia. Partindo-se de um balanço de energia para um pequeno elemento volume  $\Delta V$ , pode-se escrever a Equação A.16

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \left[ \Delta V^j \rho^j C_P^j T^j \right] = & \left( \rho^j C_P^j \bar{v} T^j - D_T \frac{dT^j}{dz} \right) S_j|_z - \left( \rho^j C_P^j \bar{v} T^j - D_T \frac{dT^j}{dz} \right) S_j|_{z+\Delta z} \\ & + \Delta V^j (-\Delta H_P) R_P \pm \Delta V^j r_c + 2\pi r \Delta z \varepsilon^j U_t (T_c - T^j) \quad (\text{A.15}) \end{aligned}$$

Substituindo-se as expressões de  $\Delta V^j$  e  $S_j$ , obtém-se:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \left[ S \Delta z \varepsilon^j \rho^j C_P^j T^j \right] = & \left( \rho^j C_P^j \bar{v} T^j - D_T \frac{dT^j}{dz} \right) S \varepsilon^j|_z - \left( \rho^j C_P^j \bar{v} T^j - D_T \frac{dT^j}{dz} \right) S \varepsilon^j|_{z+\Delta z} \\ & + S \Delta z \varepsilon^j (-\Delta H_P) R_P \pm S \Delta z \varepsilon^j r_c + 2\pi r \Delta z \varepsilon^j U_t (T_c - T^j) \quad (\text{A.16}) \end{aligned}$$

Considerando que as propriedades (massa e calor específicos) são constantes e fazendo  $\Delta z$  tender a zero, chega-se a:

$$\begin{aligned} \rho^j C_P^j \frac{\partial(\varepsilon^j T^j)}{\partial t} = & -\rho^j C_P^j \bar{v} \frac{\partial(\varepsilon^j T^j)}{\partial t} + D_T \frac{\partial}{\partial z} \left( \varepsilon^j \frac{\partial T^j}{\partial z} \right) \\ & + \varepsilon^j (-\Delta H_P) R_P \pm \varepsilon^j r_c + \frac{\varepsilon^j 4U_t}{d} (T_c - T^j) \quad (\text{A.17}) \end{aligned}$$

Reorganizando a equação, obtém-se:

$$\begin{aligned} \frac{\partial T^j}{\partial t} = & -\bar{v} \frac{\partial T^j}{\partial z} + \frac{D_T}{\rho^j C_P^j \varepsilon^j} \frac{\partial}{\partial z} \left( \varepsilon^j \frac{\partial T^j}{\partial z} \right) \\ & + \frac{(-\Delta H_P) R_P}{\rho^j C_P^j} \pm \frac{r_c}{\rho^j C_P^j} + \frac{4U_t}{\rho^j C_P^j d} (T_c - T^j(t, z)) \end{aligned} \quad (\text{A.18})$$

que a é a equação do balanço de energia para a fase j. Para restringir o balanço de energia para cada fase, algumas hipóteses foram feitas. Em relação a fase líquida, destaca-se que o termo de geração de calor proveniente das reações químicas foi retirado, pois a reação de polimerização só ocorre na fase sólida. Levando em consideração a fase sólida, considerou-se a hipótese 3.63, uma vez que supões-se que as partículas não estão em contato direto com a parede do reator. Além disso, admitiu-se que a temperatura da camisa de resfriamento é constante (hipótese 4). Com isso, obtém-se as equações para o balanço de energia para cada fase (Equações A.19 e A.20):

**Fase líquida:**

$$\begin{aligned} \frac{\partial T^L(t, z)}{\partial t} = & -\bar{v} \frac{\partial T^L(t, z)}{\partial z} + \frac{D_T}{\rho^L C_P^L \varepsilon^L(t, z)} \frac{\partial}{\partial z} \left( \varepsilon^L(t, z) \frac{\partial T^L(t, z)}{\partial z} \right) \\ & - \frac{C^S(t, z)}{\rho^L C_P^L} \frac{\int_{m_{min}}^{m_{max}} r_c(t, z, m) f(t, z, m) dm}{\int_{m_{min}}^{m_{max}} m f(t, z, m) dm} + \frac{4U_t}{\rho^L C_P^L d} (T_c - T^L(t, z)) \end{aligned} \quad (\text{A.19})$$

**Fase Sólida:**

$$\begin{aligned} \frac{\partial T^S(t, z)}{\partial t} = & -\bar{v} \frac{\partial T^S(t, z)}{\partial z} + \frac{D_T}{\rho^S C_P^S \varepsilon^S(t, z)} \frac{\partial}{\partial z} \left( \varepsilon^S(t, z) \frac{\partial T^S(t, z)}{\partial z} \right) \\ & + \frac{(-\Delta H_P) R_P(t, z)}{\rho^S C_P^S} + \frac{C^S(t, z)}{\rho^S C_P^S} \frac{\int_{m_{min}}^{m_{max}} r_c(t, z, m) f(t, z, m) dm}{\int_{m_{min}}^{m_{max}} m f(t, z, m) dm} \end{aligned} \quad (\text{A.20})$$

Os balanços de massa desse modelo são iguais aqueles obtidos no modelo M2 (Equações A.3 e A.8). O modelo M3, **reator tubular com dispersão axial, bifásico, não-isotérmico e com reação de polimerização**, é finalizado com a adição das condições iniciais e de contorno para cada equação diferencial.

Com o modelo M3 encerra-se os desenvolvimentos da Classe 1, que considerada partículas de tamanho médio e constante. Tendo em vista que o principal objetivo do presente trabalho é obter informações sobre a DTP do produto final, uma nova classe de modelos foi criada, a classe 2, cuja principal característica é a inclusão da equação do balanço populacional ao modelo para contabilizar a variação do tamanho

de partículas. Particularmente, a principal diferença nas equações dos balanços de massa e energia entre as classes, está no termo de transferência de calor e massa entre as fases.

Nessa nova classe, a taxa de transferência de calor e massa é definida para uma partícula de tamanho  $d_p$ , então as expressões para  $r_m$  e  $r_c$  que aparecem, respectivamente, nos balanços de massa e energia devem ser ponderadas pela densidade de partículas de tal tamanho, representada pela função  $f$ . Sendo por isso, que no modelo M4, **reator tubular com dispersão axial, bifásico, não-isotérmico, com reação de polimerização e com balanço populacional**, o termo de transferência de massa é dado por:

$$C^S \frac{\int_{m_{min}}^{m_{max}} r_m(t, z, m) f(t, z, m) dm}{\int_0^\infty m f(t, z, m) dm} \quad (\text{A.21})$$

em que  $C^S$  é a massa total de sólido no reator e a integral  $\int_{m_{min}}^{m_{max}} m f(t, z, m) dm$  representa a massa média ponderada de partículas entre o maior e o menor tamanho.

O mesmo para a transferência de calor:

$$C^S \frac{\int_{m_{min}}^{m_{max}} r_c(t, z, m) f(t, z, m) dm}{\int_{m_{min}}^{m_{max}} m f(t, z, m) dm} \quad (\text{A.22})$$

Com essa suposição, fez-se necessário a inclusão do balanço populacional ao modelo, para viabilizar o cálculo da função de densidade de partículas,  $f$ . Por fim, acrescentou-se ao modelo M4 uma corrente de reciclo, no intuito de trazer o referido modelo para o mais próximo possível da realidade do reator *loop*, chegando-se ao modelo final, M5, **reator tubular com reciclo e dispersão axial, bifásico, não-isotérmico, com reação de polimerização e com balanço populacional**. Comentários à respeito do modelo final podem ser encontrados no Capítulo 3.