



MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE UM REATOR DE LEITO FLUIDIZADO PARA POLIMERIZAÇÃO DE POLIETILENO

Marília Caroline Cavalcante de Sá

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.

Orientador(es): José Carlos Costa da Silva Pinto
Príamo Albuquerque Melo Junior

Rio de Janeiro

Maio de 2016

MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE UM REATOR DE LEITO FLUIDIZADO PARA
POLIMERIZAÇÃO DE POLIETILENO

Marília Caroline Cavalcante de Sá

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 Júnior, D.Sc.

Profa. Verônica Maria de A. Calado, D.Sc.

Jorge Guimarães França dos Santos Júnior, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL
MAIO DE 2016

Sá, Marília Caroline Cavalcante de

Modelagem e Simulação de Um Reator de Leito Fluidizado para Polimerização de Polietileno / Marília Caroline Cavalcante de Sá. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2016.

XXI, 170 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador(es): José Carlos Costa da Silva Pinto

Príamo Albuquerque Melo Junior

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

Referências Bibliográficas: p. 159-170.

1. Leito Fluidizado. 2. Polietileno. 3. Polimerização. I. Pinto, José Carlos Costa da Silva *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

“Era a última coisa que ia ficando de um passado cujo aniquilamento não se consumava, porque continuava se aniquilando indefinidamente, consumindo-se dentro de si mesmo, se acabando a cada minuto mas sem acabar de se acabar nunca.”

Gabriel García Marquez

Agradecimentos

Gostaria de agradecer, primeiramente, a Deus, por ter me guiado e sido o meu suporte em todos os momentos da minha vida, especialmente por não ter permitido nunca eu me sentir sozinha.

Agradeço à minha mãe, Maura, pelo suporte e pelo amor incondicionais, sem os quais eu, certamente, não teria chegado até aqui. Agradeço a sua compreensão, seu ombro amigo, sua paciência, sua correção e até suas broncas. Um livro inteiro não seria suficiente para a minha gratidão a ela. Portanto, agradeço, enfim, por ser mais do que uma mãe, ser o motivo e a inspiração para tudo que eu busco ser.

Agradeço ao meu pai, Chico Léo, pelo exemplo de trabalho e de força, sem medidas, dos quais eu lembro toda manhã, quando levanto e enfrento o que vier para ter uma vida melhor; para poder dar uma vida melhor.

Agradeço aos meus irmãos: Haline, Diana e Artur, por serem meus melhores amigos, desde sempre zelando pela irmã mais nova. Durante esse período em que ficamos mais distantes, agradeço as palavras de estímulo para que eu ficasse e também para que eu voltasse para perto de vocês. Cada palavra foi a ideal em cada instante.

Agradeço, com muito carinho, aos meus sobrinhos: Isadora, Estêvão, Olívia e Miguel, por serem a alegria da nossa casa e os amores das nossas vidas. Mal sabem eles que cada história divertida que me contavam e cada conversinha com aquelas vozes estridentes foram motivos para melhorar meu dia enormemente, e simplesmente.

Agradeço ao meu namorado, Wladimir, que foi minha família aqui no Rio, me apoiando, ouvindo, estimulando e me desafiando. Obrigada por todos os momentos, que me fizeram crescer muito como pessoa.

Quero fazer um agradecimento especial aos meus queridos orientadores, Zé Carlos e Príamo, por terem sido pacientes, atenciosos e, principalmente, solidários comigo. Foi muito bom conviver com pessoas tão inteligentes e ao mesmo tempo tão simples. Com vocês aprendi mais do que lições da Engenharia Química, aprendi sobre a vida. Obrigada por terem me mostrado os problemas, as broncas e a luz que há no final do túnel.

Em nome desses mestres, agradeço a todos os professores que passaram pela minha vida. Como já disse Rubem Alves, “Ensinar é um exercício de imortalidade. De

alguma forma continuamos a viver naqueles cujos olhos aprenderam a ver o mundo pela magia da nossa palavra. O professor, assim, não morre jamais”.

Agradeço a todos os colegas da turma de Mestrado PEQ 2014.1, em especial a: Afrânio, Letícia e Fellipe, por serem mais amigos que quero levar para o resto da vida. Agradeço também a: Bruna, Pedro Henrique, Pedro Glauto, Tahyná, Neto, Gizele, Felipe Chicralla, Débora, Raiana e Mayara, pelos estudos, desabafos e ajudas que dividimos durante esses dois anos árduos da nossa vida, especialmente no período das disciplinas.

Agradeço a: Cauê, Gobério, Rafael Marinho, Feital, Maurício, Alessandra, Felipe Gomide, Hudson e Tiago Lemos, em nome dos quais agradeço a toda a G130, dos mais novos integrantes aos mais velhos, pelos vários dias de risadas e de conversas sérias que compartilhamos, além dos projetos e das reuniões para marcarmos novas reuniões. Nesse ambiente se forma a primeira amostra da sociedade acadêmica.

Finalmente, agradeço a todos que, de alguma maneira, se fizeram presentes na minha vida durante esse tempo e me ajudaram para que eu chegasse até aqui. Merecem destaque meus amigos Diego Volpato, Thiago Carneiro (MT), Polyana e Jairo César, e Sr. Ênio, que foi como um pai para mim, durante a minha estadia no Rio de Janeiro.

Agradeço a todos os funcionários do PEQ/COPPE e à CAPES, pelo apoio financeiro.

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

MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE UM REATOR DE LEITO FLUIDIZADO PARA POLIMERIZAÇÃO DE POLIETILENO

Marília Caroline Cavalcante de Sá

Maio/2016

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

Programa: Engenharia Química

Este trabalho desenvolve um novo modelo matemático dinâmico, que descreve o processo de polimerização de polietileno em leito fluidizado, levando em consideração as interações entre as três fases heterogêneas presentes no leito: bolha, emulsão e sólida. O modelo proposto é constituído de um modelo fluidodinâmico, de um modelo cinético e de balanços de massa e energia; além de contar com um sistema proporcional de controle de nível do reator. De acordo com os resultados obtidos, o método *Upwind Scheme* se mostrou um método de discretização mais aplicável para este processo, e o coeficiente de transferência de massa entre as fases bolha e emulsão se mostrou pouco influenciado pelo aumento do diâmetro da bolha, sendo, portanto, considerado constante. Ainda, o modelo representou o processo real de maneira satisfatória, com comportamento dinâmico semelhante ao encontrado na literatura e em dados industriais. Para isso, o controlador ponderado por uma taxa de controle proporcional se mostrou mais eficiente neste processo.

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

MODELLING AND SIMULATION OF FLUIDIZED BED REACTOR TO
POLYETHYLENE POLYMERIZATION

Marília Caroline Cavalcante de Sá

May/2016

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

Department: Chemical Engineering

This paper develops a new dynamic mathematical model, which describes the polyethylene polymerization process in fluidized bed, taking into account the interactions among the three heterogeneous phases: bubble, emulsion and solid. The proposed model consists of a fluid dynamic model, a kinetic model, and mass and energy balances; in addition to having a proportional system to control the reactor level. According to the results, the Upwind Scheme method proved to be a more applicable discretization method for this process, and the mass transfer coefficient between the bubble and emulsion phases suffered little influence by the increase of the bubble diameter, and it is therefore considered constant. Further, the model represented satisfactorily the actual process with a dynamic behavior similar to that found in the literature and industrial data. For this, the controller weighted by a proportional rate control proved to be more efficient in this process.

Sumário

Introdução	1
1.1. Apresentação da dissertação	4
Fundamentos Teóricos	6
2.1. O Polietileno	6
2.1.1. Polietileno de Baixa Densidade (PEBD ou LDPE)	7
2.1.2. Polietileno de Alta Densidade (PEAD ou HDPE)	8
2.1.3. Polietileno Linear de Baixa Densidade (PELBD ou LLDPE)	8
2.1.4. Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular (PEUAPM ou UHMWPE)	9
2.1.5. Polietileno de Ultra Baixa Densidade (PEUBD ou ULDPE)	10
2.2. Polimerização.....	11
2.2.1. Polimerização via adição (Poliadição).....	11
2.2.2. Polimerização via condensação (Policondensação).....	14
2.3. Processos de polimerização	15
2.3.1. Polimerização em massa (Bulk)	15
2.3.2. Polimerização em solução	16
2.3.3. Polimerização por precipitação.....	17
2.3.4. Polimerização em suspensão.....	18
2.3.5. Polimerização em emulsão	19
2.3.6. Polimerização em fase gasosa.....	20
2.4. Processos de obtenção de polietileno em fase gasosa.....	21
2.4.1. Processo UNIPOL [®] – Union Carbide	21
2.4.2. Processo UNIPOL [®] Modificado	24
2.4.3. Processo BP – British Petroleum Chemical.....	25
2.4.4. Processo BASF	26
2.4.5. Processo AMOCO	27

2.5.	Catalisadores	28
2.5.1.	Catalisadores Ziegler-Natta	29
2.5.2.	Catalisadores Phillips.....	33
2.6.	Leito fluidizado.....	34
2.6.1.	Formação da bolha no leito fluidizado.....	40
2.7.	Comentários finais	42
	Modelo Fluidodinâmico	43
3.1.	Velocidade mínima de fluidização.....	44
3.2.	Porosidade de mínima fluidização	49
3.3.	Diâmetro da bolha.....	50
3.4.	Velocidade incipiente de gás	52
3.5.	Velocidade da bolha.....	57
3.6.	Velocidade da emulsão	58
3.7.	Fração de volume das fases.....	60
3.7.1.	Fase bolha	60
3.7.2.	Fase emulsão.....	61
3.7.3.	Fase sólida.....	62
3.8.	Transferência de massa entre as fases.....	63
3.9.	Comentários finais	66
	Modelo Cinético	67
4.1.	Ativação	69
4.2.	Iniciação de cadeia.....	70
4.3.	Propagação de cadeia.....	70
4.4.	Transferência de cadeia.....	70
4.5.	Desativação	71
4.6.	Equações de taxas de reação	71
4.7.	Método dos momentos.....	74

4.8.	Comentários finais	78
Modelo Matemático		79
5.1.	Configuração do reator	87
5.2.	Balanços de massa	92
5.3.	Condições iniciais e de contorno	95
5.4.	Mudança de variável	97
5.5.	Discretização do modelo	99
5.5.1.	Análise de convergência da malha	106
5.6.	Método computacional	107
5.7.	Controlador	109
Resultados e Discussão		112
6.1.	Parâmetros e condições constantes do modelo	112
6.2.	Escolha do método de discretização	114
6.3.	Análise da fluidodinâmica	119
6.3.1.	Dispersão axial	121
6.3.2.	Transferência de massa	126
6.3.3.	Reação de polimerização	132
6.4.	Análise do controlador	146
Conclusões		155
7.1.	Sugestões para trabalhos futuros	158
Referências Bibliográficas		159

Lista de Figuras

Figura 2.1: Reação de poliadição de polipropileno.	11
Figura 2.2: Reação de policondensação do PET.	14
Figura 2.3: Esquema do processo UNIPOL [®] de produção de polietileno.	22
Figura 2.4: Esquema simplificado da alimentadora de catalisador do processo UNIPOL [®]	23
Figura 2.5: Esquema do processo UNIPOL [®] modificado para produção de polietileno.	25
Figura 2.6: Esquema do processo BP de produção de polietileno.	26
Figura 2.7: Esquema do processo BASF de produção de polietileno.	26
Figura 2.8: Esquema do processo AMOCO de produção de polietileno.	28
Figura 2.9: Mecanismo básico de polimerização de eteno utilizando catalisador Ziegler-Natta (adaptado de PEACOCK, 2000).	30
Figura 2.10: (a) Processo de formação do catalisador, (b) redução para uma valência mais baixa e (c) proposta de mecanismo da realização de polimerização para reação com catalisadores Phillips (adaptado de PEACOCK, 2000).	33
Figura 2.11: Curvas típicas de leito fluidizado gasoso com partículas de tamanho aproximadamente uniforme (adaptado de DAVIDSON et al., 1985).	35
Figura 2.12: Regimes de fluxo no sistema fluidizado agregativo (adaptado de DAVIDSON e HARRISON, 1963).	36
Figura 3.1: Representação das forças presentes no leito.	44
Figura 3.2: Representação do escoamento no leito (adaptado de DAVIDSON e HARRISON, 1963).	53
Figura 3.3: Esquema de representação das fases do leito.	59
Figura 3.4: Esquema simplificado da transferência de massa entre as fases bolha e emulsão, passando pela nuvem (adaptado de IBREHEM et al., 2009).	63
Figura 5.1: Esquema do modelo.	87
Figura 5.2: Esquema simplificado do reator descontínuo.	89
Figura 5.3: Esquema simplificado do reator CSTR.	90
Figura 5.4: Esquema simplificado do reator PFR.	91
Figura 5.5: Esquema de representação dos fluxos no reator.	95

Figura 5.6: Esquema de discretização do reator.	100
Figura 5.7: Representação do <i>upwind scheme</i> de discretização (adaptado de KOLDITZ, 2002).	101
Figura 6. 1: Perfil de yMs ao longo do tempo com o sistema discretizado pelo método da “diferença para trás”.	115
Figura 6.2: Perfil de yMs ao longo do tempo com o sistema discretizado pelo método da “diferença para trás”, exceto os pontos internos, em que há discretização <i>upwind</i> da fase sólida.	115
Figura 6.3: Perfil de yMs ao longo do tempo com o sistema discretizado pelo método <i>upwind</i> nos pontos internos e na entrada do reator, para a fase sólida.	116
Figura 6.4: Perfil de yMs ao longo do tempo com o sistema discretizado pelo método <i>upwind</i>	116
Figura 6.5: Perfil do diâmetro da bolha ao longo do comprimento do leito.	119
Figura 6.6: Perfil da velocidade ascendente da bolha ao longo do comprimento do leito.	120
Figura 6.7: Perfil do coeficiente de transferência de massa entre as fases bolha e emulsão ao longo do comprimento do leito.	120
Figura 6.8: Perfil da fração de bolha para o caso sem dispersão axial, sem transferência de massa e sem reação.	121
Figura 6.9: Perfil da fração de bolha para o caso com dispersão axial, sem transferência de massa e sem reação.	122
Figura 6.10: Perfil da fração de emulsão para o caso sem dispersão axial, sem transferência de massa e sem reação.	123
Figura 6.11: Perfil da fração de emulsão para o caso com dispersão axial, sem transferência de massa e sem reação.	123
Figura 6.12: Perfil da fração de sólido para o caso sem dispersão axial, sem transferência de massa e sem reação.	124
Figura 6.13: Perfis de concentração de monômero e hidrogênio na fase sólida para o caso sem dispersão axial, sem transferência de massa e sem reação.	125
Figura 6.14: Perfis de concentração de cocatalisador, sítio ativo e catalisador para o caso sem dispersão axial, sem transferência de massa e sem reação.	125
Figura 6.15: Comparação entre os perfis da fração de bolha para o caso com Kbe variando (acima) e Kbe constante (abaixo).	127

Figura 6.16: Comparação entre os perfis da fração de emulsão para o caso com Kbe variando (acima) e Kbe constante (abaixo).....	128
Figura 6.17: Perfil da fração de sólido para o caso com transferência de massa.	129
Figura 6. 18: Perfil da concentração de monômero nas fases bolha e emulsão na saída do reator, para o caso com transferência de massa.....	129
Figura 6.19: Perfil da concentração de hidrogênio nas fases bolha e emulsão na saída do reator, para o caso com transferência de massa.....	130
Figura 6.20: Perfil da concentração de monômero na fase sólida na saída do reator, para o caso com transferência de massa.	130
Figura 6.21: Perfil da concentração de hidrogênio na fase sólida na saída do reator, para o caso com transferência de massa.	131
Figura 6.22: Perfil da concentração de cocatalisador na fase sólida na saída do reator, para o caso com transferência de massa.	131
Figura 6.23: Perfil da concentração de catalisador na fase sólida na saída do reator, para o caso com transferência de massa.	132
Figura 6.24: Perfil da concentração de polímero morto na fase sólida na saída do reator, para o caso com transferência de massa.	132
Figura 6.25: Perfil da concentração de cocatalisador na fase sólida na saída do reator, para a etapa de ativação.	134
Figura 6.26: Perfil da concentração de catalisador na fase sólida na saída do reator, para a etapa de ativação.....	134
Figura 6.27: Perfil da concentração de sítio ativo na fase sólida na saída do reator, para a etapa de ativação.....	135
Figura 6.28: Perfil da concentração de monômero na fase sólida na saída do reator, para a etapa de iniciação.....	135
Figura 6.29: Perfil da concentração de sítio ativo na fase sólida na saída do reator, para a etapa de iniciação.....	136
Figura 6.30: Perfil da concentração de polímero vivo um na fase sólida na saída do reator, para a etapa de iniciação.....	136
Figura 6.31: Perfil da concentração de polímero morto um na fase sólida na saída do reator, para as etapas de transferência de cadeia.	137
Figura 6.32: Perfil da concentração de sítio desativado na fase sólida na saída do reator, para a etapa de desativação.....	138

Figura 6.33: Perfil da concentração de monômero na fase sólida na saída do reator, para a etapa de propagação.....	139
Figura 6.34: Perfil da concentração de polímero vivo um na fase sólida na saída do reator, para a etapa de propagação.....	139
Figura 6.35: Perfil da concentração de polímero morto um na fase sólida na saída do reator, para a etapa de propagação.....	140
Figura 6.36: Perfil de massa molar média numérica ao longo do reator no tempo final.	141
Figura 6.37: Perfil de massa molar média ponderal ao longo do reator no tempo final.	142
Figura 6.38: Perfil do índice de polidispersão ao longo do reator no tempo final.	142
Figura 6.39: Perfil da diferença entre a concentração do sólido total e a concentração pré-estabelecida ao longo do tempo, para todos os pontos do reator.....	143
Figura 6.40: Perfil de velocidade do sólido ao longo do tempo na saída do reator.....	144
Figura 6.41: Variação da soma das frações das fases na saída do reator ao longo do tempo.	145
Figura 6.42: Perfil de velocidade de sólido na saída do reator usando <i>Control1</i> , para o caso de $F_{cat} = 2\text{kg/h}$ e $K = 1$	147
Figura 6.43: Perfil de velocidade de sólido na saída do reator usando <i>Control2</i> , para o caso de $F_{cat} = 2\text{kg/h}$ e $K = 1$	148
Figura 6.44: Perfil de velocidade de sólido na saída do reator usando <i>Control1</i> , para o caso de $F_{cat} = 2\text{kg/h}$ e $K = 10^2$	148
Figura 6.45: Perfil de velocidade de sólido na saída do reator usando <i>Control1</i> , para o caso de $F_{cat} = 2 \cdot 10^4 \text{kg/h}$ e $K = 1$	149
Figura 6.46: Perfil de velocidade de sólido na saída do reator usando <i>Control2</i> , para o caso de $F_{cat} = 2 \cdot 10^4 \text{kg/h}$ e $K = 1$	150
Figura 6.47: Perfil de velocidade de sólido na saída do reator usando <i>Control1</i> , para o caso de $F_{cat} = 2 \cdot 10^4 \text{kg/h}$ e $K = 10$	150
Figura 6.48: Perfil de velocidade de sólido na saída do reator usando <i>Control1</i> , para o caso de $F_{cat} = 2 \cdot 10^4 \text{kg/h}$ e $K = 10$	151
Figura 6.49: Perfil de velocidade de sólido na saída do reator usando <i>Control1</i> , para o caso de $F_{cat} = 2 \cdot 10^4 \text{kg/h}$ e $K = 10^2$	151

Figura 6.50: Perfil do erro entre a variável calculada e o set point na saída do reator usando <i>Control1</i> , para o caso de $F_{cat} = 2 \cdot 10^4 \text{ kg/h}$ e $K = 10^2$	152
Figura 6.51: Perfil de velocidade de sólido na saída do reator usando <i>Control1</i> , para o caso de $F_{cat} = 2 \cdot 10^4 \text{ kg/h}$ e $K = 10^3$	152
Figura 6.52: Perfil do erro entre a variável calculada e o set point na saída do reator usando <i>Control1</i> , para o caso de $F_{cat} = 2 \cdot 10^4 \text{ kg/h}$ e $K = 10^3$	152
Figura 6.53: Perfil de velocidade de sólido na saída do reator usando <i>Control1</i> , para o caso de $F_{cat} = 2 \cdot 10^4 \text{ kg/h}$ e $K = 10^4$	153
Figura 6.54: Perfil do erro entre a variável calculada e o set point na saída do reator usando <i>Control1</i> , para o caso de $F_{cat} = 2 \cdot 10^4 \text{ kg/h}$ e $K = 10^4$	153
Figura 6.55: Perfil de velocidade de sólido na saída do reator usando <i>Control1</i> , para o caso de $F_{cat} = 2 \cdot 10^4 \text{ kg/h}$ e $K = 10^7$	153
Figura 6.56: Perfil do erro entre a variável calculada e o set point na saída do reator usando <i>Control1</i> , para o caso de $F_{cat} = 2 \cdot 10^4 \text{ kg/h}$ e $K = 10^7$	154

Lista de Tabelas

Tabela 3.1: Relação de K_1 e K_2 adotado em outros trabalhos (adaptado de KUNII e LEVENSPIEL, 1991).	48
Tabela 3.2: Relação das velocidades superficiais de outros trabalhos.	57
Tabela 5.1: O efeito da quantidade de elementos de discretização na resposta da quantidade de fração de bolha no reator.	107
Tabela 6.1: Parâmetros e condições constantes do modelo.	112
Tabela 6.2: Parâmetros e condições constantes do modelo.	113
Tabela 6.3: Concentrações de alimentação dos componentes da fase bolha.	117
Tabela 6.4: Concentrações de alimentação dos componentes das fases emulsão e sólida.	118
Tabela 6.5: Parâmetros e condições fluidodinâmicas de alimentação.	118
Tabela 6.6: Constantes cinéticas da reação de polimerização de polietileno (adaptado de HATZANTONIS et al., 2000).	133
Tabela 6.7: Relação da variação do ganho do controlador com a vazão de catalisador.	146

Lista de Símbolos

ΔP	Varição de pressão (g/cm/s), p. 44
Δz	Porções do comprimento do reator (m), p. 100
δ_b	Fração volumétrica da bolha (adimensional), p. 60
δ_e	Fração de volume da fase emulsão (adimensional), p. 62
δ_s	Fração de volume da fase sólida (adimensional), p. 62
ε	Porosidade do leito (adimensional), p. 44
ε_0	Porosidade nas condições incipientes (adimensional), p. 55
ε_g	Fração gasosa da fase emulsão (adimensional), p. 105
ε_{mf}	Porosidade do leito na condição de mínima fluidização (adimensional), p.45
λ	Ângulo de inclinação da direção do fluxo, p. 53
$[\lambda_k]$	Concentração de polímero morto de tamanho k (mol/cm ³), p. 76
μ	Viscosidade dinâmica do fluido (g/cm.s), p. 45
$[\mu_k]$	Concentração de polímero vivo de tamanho k (mol/cm ³), p. 75
ρ_g	Densidade do gás (g/cm ³), p. 44
ρ_{ib}	Concentração do componente i na fase bolha (mol/cm ³), p. 94
ρ_{ie}	Concentração do componente i na fase emulsão (mol/cm ³), p. 94
ρ_{is}	Concentração do componente i na fase sólida (mol/cm ³), p. 94
ρ_s	Densidade do sólido (g/cm ³), p. 44
τ_0	Tensão de cisalhamento da parede (g/cm.s ²), p. 52
Φ_p	Esfericidade da partícula (adimensional), p. 46
a	Área superficial por unidade de volume empacotado (cm ² /cm ³), p. 54
A	Área do reator (cm ²), p. 59
A_e	Área da fase emulsão (cm ²), p. 59
A_m	Área da seção transversal do volume onde estão contidas as partículas (cm ³), p. 53
Ar	Número de Arquimedes (adimensional), p. 47
a_s	Área específica da partícula (cm ²), p. 95
A_t	Área da seção transversal do reator (cm ²), p. 44
C_{ib}	Concentração do componente i na fase bolha (g/cm ³), p. 63

C_{ic}	Concentração do componente i na nuvem (g/cm ³), p. 63
C_{ie}	Concentração do componente i na fase emulsão (g/cm ³), p. 63
c_f	Coefficiente de fricção (adimensional), p. 52
$[Ca]$	Concentração de cocatalisador (mol/cm ³), p. 69
D	Diâmetro do reator (cm), p. 51
\mathcal{D}	Coefficiente de difusão de gás na partícula (cm ² /s), p. 66
d_b	Diâmetro da bolha (cm), p. 51
d_{b0}	Diâmetro mínimo da bolha (cm), p. 51
d_{bm}	Diâmetro máximo da bolha (cm), p. 51
d_c	Diâmetro da nuvem (cm), p. 65
D_e	Diâmetro da esfera que contém a bolha (cm), p. 58
\mathcal{D}_e	Coefficiente efetivo de difusão de gás na emulsão (cm ² /s), p. 66
\mathcal{D}_g	Coefficiente de difusão molecular do gás no meio (cm ² /s), p. 64
d_H	Diâmetro hidráulico (cm), p. 53
$[D_i]$	Concentração de polímero morto de tamanho i (mol/cm ³), p. 71
\mathcal{D}_{ib}	Coefficiente de dispersão do componente i na fase bolha (cm ² /s), p. 94
\mathcal{D}_{ie}	Coefficiente de dispersão do componente i na fase emulsão (cm ² /s), p. 94
\mathcal{D}_{is}	Coefficiente de dispersão do componente i na fase sólida (cm ² /s), p. 95
d_p	Diâmetro da partícula (cm), p. 45
f	Fator de fricção (adimensional), p. 54
F	Força de arrasto sobre a partícula (g.cm/s ²), p. 56
F_{cat}	Vazão de catalisador (g/s), p. 146
F_e	Força de empuxo (g.cm/s ²), p. 44
F_g	Força peso (g.cm/s ²), p. 44
F_p	Força de pressão (g.cm/s ²), p. 44
g	Aceleração da gravidade (cm/s ²), p. 44
$[H_2]$	Concentração de hidrogênio (mol/cm ³), p. 71
IP	Índice de polidispersão (adimensional), p. 143
K	Ganho do controlador (adimensional), p. 110
k_{as}	Constante de reação de ativação (cm ³ /mol/s), p. 69
K_{bc}	Coefficiente de transferência de massa global entre a bolha e a nuvem (s ⁻¹), p. 64

k_{bc}	Coeficiente de transferência de massa entre a bolha e a nuvem em uma bolha esférica com difusão limitada por uma fina camada de interface (s^{-1}), p.64
K_{be}	Coeficiente de transferência de massa a bolha e a emulsão (s^{-1}), p. 64
K_{ce}	Coeficiente de transferência de massa global entre a nuvem e a emulsão (s^{-1}), p. 64
k_{ce}	Coeficiente de transferência de massa entre a nuvem e a emulsão em uma bolha esférica com difusão limitada por uma fina camada de interface (s^{-1}), p.65
k_{d0}	Coeficiente de desativação do sítio ativo (s^{-1}), p. 71
k_{di}	Constante de reação de desativação da espécie ativa (s^{-1}), p. 71
k_i	Constante de reação de iniciação ($cm^3/mol/s$), p. 70
k_p	Constante de reação de propagação ($cm^3/mol/s$), p. 70
k_{te}	Constante de reação de transferência de cadeia espontânea (s^{-1}), p. 71
k_{th}	Constante de reação de transferência de cadeia para o hidrogênio ($cm^3/mol/s$), p. 71
k_{tm}	Constante de reação de transferência de cadeia para o monômero ($cm^3/mol/s$), p. 71
k_{tx}	Constante de reação de transferência de cadeia para o catalisador ($cm^3/mol/s$), p. 71
K_s	Coeficiente de transferência de massa entre a emulsão e o sólido (s^{-1}), p.66
l	Perímetro de passagem (cm), p. 54
L	Comprimento do reator (cm), p. 44
L_{mf}	Comprimento do leito nas condições de mínima fluidização (cm), p. 45
$[M]$	Concentração de monômero (mol/cm^3), p. 70
$m_{deslocado}$	Massa de fluido deslocada (g), p. 44
MM_i	Massa molar de i (g/mol), p. 113
M_n	Massa molar média numérica (g/mol), p. 141
m_p	Massa da partícula (g), p. 44
\dot{m}_{pol}	Vazão de polímero (g/s), p. 143
M_w	Massa molar média ponderal (g/mol), p. 141
n	Número de moles do gás (adimensional), p. 61

N	Número de elementos de discretização (adimensional), p.
nd	Número de orifícios (adimensional), p. 51
N_i	Número de mols do componente i (adimensional), p. 63
P	Pressão do reator (atm), p. 61
$[P_0]$	Concentração de sítio ativo (mol/cm ³), p. 69
$[P_1]$	Concentração de polímero vivo de tamanho 1 (mol/cm ³), p. 70
$[P_i]$	Concentração de polímero vivo de tamanho i (mol/cm ³), p. 70
$[P_{i+1}]$	Concentração de polímero vivo de tamanho $i + 1$ (mol/cm ³), p. 70
q	Fluxo de gás que entra ou sai da bolha (cm ³ /s), p. 64
q_e	Vazão volumétrica na emulsão (cm ³ /s), p. 59
q_{mf}	Vazão volumétrica na fluidização (cm ³ /s), p. 59
R	Constante universal dos gases (mol.cm ³ /mol/K), p. 61
R_i	Taxa de reação do componente i (mol/cm/s), p. 94
Re	Número de Reynolds (adimensional), p. 53
Re_0	Número de Reynolds na condição incipiente (adimensional), p. 56
Re_{mf}	Número de Reynolds na condição de mínima fluidização (adimensional), p.47
Sc	Número de Schmidt (adimensional) p. 66
S_{bc}	Área específica de transferência entre a bolha e a nuvem (cm ²), p. 64
S_{ce}	Área específica de transferência entre a nuvem e a emulsão (cm ²), p. 65
t	Tempo (s), p. 63
T	Temperatura do reator (K), p. 61
U	Velocidade superficial (cm/s), p. 54
U_0	Velocidade incipiente do gás (cm/s), p. 55
U_b	Velocidade da bolha (cm/s), p. 58
U_{br}	Velocidade de ascensão da bolha (cm/s), p. 57
U_e	Velocidade de emulsão (cm/s), p. 59
U_m	Velocidade na abertura (cm/s), p. 52
U_{mf}	Velocidade mínima de fluidização (cm/s), p. 44
U_s	Velocidade do sólido (cm/s), p. 95
V	Volume do reator (cm ³), p. 60
V_b	Volume da fase bolha (cm ³), p. 60
V_e	Volume da fase emulsão (cm ³), p. 62

V_s	Volume da fase sólida (cm ³), p. 62
$[X]$	Concentração de catalisador (mol/cm ³), p. 69
$[X_d]$	Concentração de sítio desativado (mol/cm ³), p. 71
y_{ij}	Concentração do componente i na fase j em todo o reator (mol/cm ³), p.97
z	Posição axial no reator (adimensional), p. 51

Lista de Abreviaturas

BDF	<i>Backward Differentiation Formula</i> (Fórmula de Diferenças para Trás), p. 107
CBE	Companhia Brasileira de Estireno, p. 2
CNP	Conselho Nacional do Petróleo, p. 2
COPEBRÁS	Companhia Petroquímica Brasileira, p. 2
CSTR	<i>Constante Stirred Tank Reactor</i> (Reator de Mistura Perfeita), p. 25
DEAC	Cloreto de dietil-alumínio, p. 30
EDO	Equação Diferencial Ordinária, p. 99
EDP	Equação Diferencial Parcial, p. 99
EVA	Acetato de Vinila, p. 20
FAFEN	Fábrica de Amônia e Fertilizantes Nitrogenados da Petrobras, p. 2
HDPE/ PEAD	Polietileno de Alta Densidade, p. 6
ICI	<i>Imperial Chemical Industries Limited</i> , p. 6
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i> (União Internacional de Química Pura e Aplicada), p. 4
LDPE/PEBD	Polietileno Etileno de Baixa Densidade, p. 6
LLDPE/PELBD	Polietileno Linear de Baixa Densidade, p. 6
MAO	Metil-aluminoxano, p. 32
MATLAB [®]	<i>Matrix Laboratory</i> , p. 86
PET	Poli(tereftalato de etileno), p. 14
PEUAPM/UHMWPE	Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular, p. 7
PEUBD/ULDPE	Polietileno de Ultra Baixa Densidade, p. 7
PFR	<i>Plug Flow Reactor</i> (Reator de Fluxo Pistonado), p. 90
RBPC	Refinaria Presidente Bernardes, p. 2
TEAL	Trietil-alumínio, p. 30

Capítulo 1

Introdução

No ano de 1839, Charles Goodyear, adicionando enxofre à borracha bruta e aplicando sobre a massa calor e pressão suficientes para deformá-la, criou o sistema de vulcanização, que viria a constituir um acontecimento propício para a descoberta do plástico. Alguns anos depois, em 1846, a criação da nitrocelulose por meio da adição de ácido sulfúrico e ácido nítrico ao algodão, feita por Christian Schönbein, gerou a primeira matéria-prima ou polímero semi-sintético, que anos mais tarde, permitiria a produção de um dos principais materiais plásticos, a celuloide (CANEVAROLO JR., 2002). A celuloide foi sintetizada pelo tipógrafo americano John Wesle Hyatt, no ano de 1872, por meio da adição de cânfora, piroxilina, álcool, polpa de papel e serragem, em uma máquina de moldagem de termoplástico por injeção, também criada por ele. A origem da celuloide foi inspirada pelo concurso lançado pela empresa *Phelan and Collander*, cujo objetivo era encontrar um material que pudesse substituir o marfim na fabricação das bolas de bilhar, pois este material estava ficando cada vez mais raro (TADMOR e GOGOS, 2006). A invenção de Hyatt contribuiu para que Leo Baekeland desenvolvesse o primeiro polímero sintético, reconhecido hoje por baquelite, cuja obtenção foi proveniente da reação entre fenol e formaldeído, gerando uma resina fenólica, em 1912 (CANEVAROLO JR., 2002).

Seja por estímulo financeiro, seja por motivação de cunho eminentemente científico, o surgimento do plástico foi inevitavelmente necessário na época, por conta das limitações dos materiais então existentes, necessidade de flexibilidade de aplicação dos produtos (que estavam cada vez mais versáteis) e principalmente, necessidade de durabilidade, economia e lucro em uma época de ascensão industrial, que viria a culminar com a Segunda Guerra Mundial (TADMOR e GOGOS, 2006).

Nesse contexto, foram realizados vários estudos sobre esses materiais recentemente descobertos e com potencial de uso à época, a fim de aumentar o conhecimento acumulado, e conseqüentemente a confiabilidade e controle dos processos de produção. Merece destaque o grande químico alemão Hermann Staudinger, ganhador

do prêmio Nobel de Química de 1953 no campo da Química Macromolecular, em cuja tese afirmava que os polímeros eram constituídos por longas cadeias formadas a partir da polimerização de moléculas menores. Essa teoria gerou a base para os processos de polimerização, de maneira que pouco tempo depois os plásticos já estavam presentes nas casas das pessoas, tomando o lugar do aço, mudando conceitos de forma, ergonomia e aplicabilidade; independentemente da classe social a que essas pessoas pertenciam (CANEVAROLO JR., 2002). Isto ocorreu porque esses materiais leves, resistentes, de alta durabilidade e ao mesmo tempo com baixo custo, se mostraram capazes de substituir, com vantagens, vários materiais utilizados pelo homem por milhares de anos, como a lã, o couro, o vidro, o algodão, a madeira, a celulose e os metais, permitindo o acesso a bens de consumo pela população de baixa renda. Devido suas propriedades peculiares, o plástico gerou novas demandas no mercado mundial, como na área de eletroeletrônicos, de produtos descartáveis, moldáveis, adaptáveis e recicláveis, cuja produção só cresce, ao longo dos últimos anos (EBEWELE, 2000).

No Brasil, a atividade petroquímica se desenvolveu de forma similar à observada em outros lugares do mundo, tendo sido estabelecidas as primeiras fábricas de polímero em São Paulo, no ano de 1949. Essas fábricas foram: a Bakol S.A. e a Plásticos Kopers, cujas unidades deram início à produção comercial de poliestireno de alto impacto usando estireno importado. Três anos depois, foi dado um grande passo na indústria petroquímica brasileira com a construção da Refinaria Presidente Bernardes (RBPC), em Cubatão (São Paulo). Junto à refinaria, foi construída a Fábrica de Amônia e Fertilizantes Nitrogenados da Petrobras (FAFEN), seguida da unidade de produção de estireno da Companhia Brasileira de Estireno (CBE), em 1955 e 1957, respectivamente. Em 1958, foram fundadas várias unidades de produção de polímeros e insumos químicos diferentes: polietileno de baixa densidade, a partir de eteno, pela Union Carbide do Brasil; negro fumo, a partir de resíduo aromático, pela Companhia Petroquímica Brasileira (COPEBRÁS); metanol, a partir de óleo combustível, pela Alba S.A.; isopropanol e acetona produzidas pela Rhodia. Com o decreto estabelecido pelo Conselho Nacional do Petróleo (CNP), em 1954, a partir do qual a petroquímica brasileira passou a ser regida pelo regime tripartite, a Petrobras ampliou a sua participação na indústria petroquímica, construindo unidades de pirólise de nafta, reforma catalítica e extração de aromáticos (benzeno, tolueno e xileno), que propiciaram o aumento da quantidade de unidades de separação e purificação de eteno existentes. Além disso, a Petrobras patrocinou a abertura de unidades petroquímicas em outras regiões do Brasil, diferentes do eixo Rio-São Paulo,

como no caso do Polo Petroquímico do Nordeste, na Bahia, e do Terceiro Polo Petroquímico Brasileiro, no Rio Grande do Sul (TORRES, 1997). A Braskem, em particular, foi fundada a partir da integração de várias empresas nacionais, em 2002, iniciando as suas atividades com 13 unidades industriais, escritórios e bases espalhados pelo Brasil, Estados Unidos e Argentina, já sendo reconhecida como líder petroquímico da América Latina, por apresentar uma produção de resinas poliméricas de 4 milhões de toneladas por ano (BRASKEM, 2014).

Atualmente, as atividades de petroquímica estão mais concentradas em países do Oriente Médio e da Ásia em função, basicamente, da abundante disponibilidade de matérias-primas (nafta e gás natural) e do enorme potencial do mercado consumidor, respectivamente. No entanto, também no Brasil essa é uma atividade muito representativa, gerando lucros mesmo em contextos de recessão, como ocorre no quadro atual. Tal fato pode ser ilustrado pelo aumento do lucro líquido da Braskem, que encerrou o ano de 2015 com lucro de R\$ 2,899 bilhões, aproximadamente 300% acima do lucro líquido do ano anterior, que foi de R\$ 726 milhões (MAGNABOSCO e SATO, 2016).

Dentre os plásticos produzidos mundialmente, o polietileno se destaca por corresponder a 37% de toda a demanda mundial por polímero no ano de 2012 (SAGEL, 2012). A previsão nesse mesmo ano era de que a produção de polietileno crescesse 3,5% ao ano até 2017, quando atingiria o valor de produção de cerca de US\$ 148,1 bilhões (RETO, 2012). Apesar disso, observou-se, no Brasil, queda geral do consumo aparente de termoplástico de 3,2% e redução na produção de 4% no decorrer de 2014. Esse desempenho ruim pode ser atribuído à difícil situação que a indústria nacional vem enfrentando, além dos problemas econômicos com escala mundial, que afetaram a demanda por resinas em setores primários importantes, como na indústria automobilística e na construção civil. Contudo, apesar do contexto desfavorável, o mercado de polietileno se manteve estável em 2014 no Brasil. Embora o consumo interno tenha caído quase 7%, a exportação compensou as perdas com aumento de 10% (SANTOMAURO, 2015).

Em termos de consumo por tipo de polietileno, RETO (2012) destaca uma estimativa de consumo brasileiro anual de 680 mil toneladas de Polietileno de Alta Densidade (PEAD), 387 mil toneladas de Polietileno de Baixa Densidade (PEBD) e 663 mil toneladas de Polietileno Linear de Baixa Densidade (PELBD). A maior parte é proveniente da Braskem, empresa líder das Américas na produção de resinas termoplásticas, com capacidade de produção instalada de 16 milhões de toneladas por

ano. Essa empresa também se destaca por ser a pioneira na produção de polietileno verde, desde 2007, explorando a rota de produção de eteno a partir do álcool (BRASKEM, 2015).

Assim, o polietileno é um produto altamente rentável, mesmo em épocas de recessão, cujas inúmeras aplicações e versatilidade fazem dele um material presente no dia-a-dia das pessoas, e insumo importante para o desenvolvimento industrial. Por isso, há muito tempo o polietileno vem sendo estudado intensamente por pesquisadores; o que faz com que hoje já se tenha um bom domínio sobre o seu processo de produção. Não obstante, ainda existem muitos aspectos a serem investigados, especialmente a respeito do processo de produção em fase gasosa, que tem se mostrado mais vantajoso para a produção de polietileno devido ao uso de temperaturas e pressões moderadas, que resultam em menor custo de produção (FERNANDES, 1999).

Neste contexto, o presente trabalho visa estudar o reator de leito fluidizado para a polimerização de polietileno, desenvolvendo um modelo matemático que descreve os principais fenômenos presentes, a partir do qual é possível fazer simulações em ambiente computacional, a fim de avaliar e estabelecer as melhores condições para produção, de maneira a produzir polietileno com a melhor qualidade possível e com maior lucro. Os resultados dessas simulações podem ser comparados com dados disponíveis na literatura, para que o modelo seja validado e o desenvolvimento desta pesquisa seja justificado.

1.1. Apresentação da dissertação

O presente trabalho tem como principal objetivo desenvolver um modelo fenomenológico novo para descrever o reator de leito fluidizado para produção de polietileno, operando em modo não-estacionário. O modelo é constituído por 3 partes principais: o modelo fluidodinâmico, que descreve o comportamento do leito fluidizado; o modelo cinético, que propõe um mecanismo de reação para a polimerização de etileno; e os balanços de massa de das espécies presentes no reator. Para fins de apresentação, esta dissertação está dividida em sete capítulos, incluindo a breve introdução já apresentada. É importante deixar claro que a *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) define o composto como poli(eteno), mas, neste trabalho, será

adotado o termo comercial de polietileno para fins de aplicabilidade, mesmo mantendo respeito à nomenclatura formal.

No Capítulo 2, serão apresentados conceitos básicos sobre o polietileno e as reações de polimerização, a forma como podem ser classificados e quais são as principais aplicações. Além disso, são apresentados os processos industriais de produção de polietileno em fase gasosa, os tipos de catalisadores utilizados e alguns conceitos básicos sobre como se dá a formação do leito fluidizado. No Capítulo 3, são aprofundados os conceitos sobre o leito fluidizado, sendo feita uma revisão bibliográfica sobre o tema e apresentando-se as equações que compõem o modelo fluidodinâmico deste trabalho. Da mesma forma, no Capítulo 4, é feita uma revisão bibliográfica a partir da qual é desenvolvido o modelo cinético da polimerização de etileno, mostrando também as constantes cinéticas adotadas. No Capítulo 5, a revisão bibliográfica é aprofundada, contemplando alguns dos principais trabalhos desenvolvidos nessa área, os quais embasam a formulação do modelo matemático do reator. São ainda apresentados os balanços de massa dos componentes para cada uma das três fases que constituem o sistema físico, e apresentado, também, o método numérico utilizado para a resolução do sistema de equações não-lineares e a forma de implementação no ambiente computacional. No Capítulo 6, alguns resultados das simulações são apresentados e discutidos, assim como outros aspectos relacionados à formulação do modelo. Finalmente, no Capítulo 7 são apresentadas algumas conclusões e sugestões para o desenvolvimento de outros trabalhos futuros.

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

Capítulo 2

Fundamentos Teóricos

2.1. O Polietileno

O polietileno é um composto formado basicamente de carbono e hidrogênio, ligados por ligações covalentes, cujas combinações geram diferentes moléculas com larga distribuição de tamanhos de cadeia. Em 27 de março de 1933, Reginald Gibson e Eric Fawcett, que trabalhavam para o laboratório da *Imperial Chemical Industries Ltd.* (ICI), na Inglaterra, sintetizaram o polietileno na forma como conhecemos hoje (STROM e RASMUSSEN, 2011).

O polietileno é um composto parcialmente cristalino e amorfo, apresentando propriedades altamente influenciadas pela quantidade relativa de cristalitos. As unidades cristalinas são planares e constituídas por arranjos perpendiculares ao plano da cadeia principal, dobrados em zigue-zague para cada 5 a 15 nm (DOAK, 1986). O polietileno é um plástico inerte em relação a produtos químicos comuns; porém, pode sofrer interações com solventes (inchamento, dissolução parcial, aparecimento de cor ou completa degradação) e com agentes tensoativos (tenso-fissuramento superficial). Em condições normais, é um produto não tóxico, podendo ser utilizado como embalagem para produtos alimentícios e farmacêuticos, por exemplo. Além disso, o polietileno é flexível, leve, transparente, impermeável e de baixo custo de produção, o que justifica a sua alta demanda e aplicabilidade (COUTINHO *et al.*, 2003).

Dependendo das condições operacionais e do catalisador aplicado, vários tipos de polietileno são produzidos, apresentando diferentes ramificações pendentes na cadeia principal que modificam a natureza do material (como a cristalinidade e densidade); consequentemente, afetando as propriedades do plástico formado (COUTINHO *et al.*, 2003). Por isso, comercialmente, o polietileno pode ser classificado em cinco tipos: Polietileno de Baixa densidade (PEBD ou LDPE); Polietileno de Alta Densidade (PEAD ou HDPE); Polietileno Linear de Baixa Densidade (PELBD ou LLDPE); Polietileno de

Ultra Alto Peso Molecular (PEUAPM ou UHMWPE) e Polietileno de Ultra Baixa Densidade (PEUBD ou ULDPE).

2.1.1. Polietileno de Baixa Densidade (PEBD ou LDPE)

O processo de produção de PEBD é feito sob pressão entre 100 e 300 MPa e temperatura entre 100 e 300 °C. Acima disso, o polímero tende a se degradar. Sua densidade varia com a temperatura na faixa de 0,912 a 0,925 g/cm³. Existem vários iniciadores que podem ser utilizados na produção do PEBD (como os peróxidos orgânicos), mas o mais utilizado é o oxigênio. Por ser uma reação altamente exotérmica, a remoção do calor de reação constitui uma tarefa de grande dificuldade enfrentada no processo. Se não for totalmente contornada, o aumento de temperatura implica na maior quantidade de ramificações na cadeia polimérica (COUTINHO *et al.*, 2003).

As ramificações ocorrem devido a dois tipos de fenômenos de transferência de cadeia: intermolecular e intramolecular. No primeiro caso, as ramificações chegam a ser tão longas quanto a cadeia principal da molécula, de modo que provocam um aumento na viscosidade, afetam o grau de cristalização e as temperaturas de transição, bem como os parâmetros cristalográficos. No segundo caso, as ramificações são mais curtas e tipicamente formadas por seis carbonos (BILLMEYER, 1984).

Em termos de cristalinidade, o PEBD apresenta baixa cristalinidade (50-60%), quando comparada com a do polímero de cadeia linear, e maior desordem, pelo fato das ramificações longas não se acomodarem na rede cristalina. O PEBD apresenta alta resistência ao impacto, alta flexibilidade, boa estabilidade, alta tenacidade e boas propriedades de isolamento elétrico (COUTINHO *et al.*, 2003).

O PEBD pode ser processado por moldagem ou extrusão, encontrando várias aplicações, incluindo desde filmes para embalagens até brinquedos e utilidades domésticas, revestimentos, tubos e mangueiras (COUTINHO *et al.*, 2003).

2.1.2. Polietileno de Alta Densidade (PEAD ou HDPE)

O PEAD, também chamado de polietileno linear, apresenta poucas ramificações ou defeitos e, por isso apresenta alto grau de cristalinidade (acima de 90%). A temperatura de fusão cristalina do PEAD é de 132 °C e sua densidade está entre 0,95 e 0,97 g/cm³. A massa molar média numérica fica na faixa entre 50.000 e 250.000 g/mol. O processo de produção do PEAD utiliza catalisadores Ziegler-Natta e, por isso, é conduzido sob baixas pressões (de 10 a 15 atm) e temperaturas na faixa de 20 a 80 °C (COUTINHO *et al.*, 2003). Existem outros processos de síntese de PEAD que utilizam outros tipos de catalisadores; a saber: o processo Philips, cujo catalisador é à base de óxido de cromo suportado em sílica ou alumina, e o processo da *Standard Oil of Indian*, cujo catalisador é à base de óxido de níquel suportado em carvão (MILES e BRISTON, 1965).

Além de apresentar maior cristalinidade, o PEAD pode ser mais frágil ou mais resistente, a depender da massa molar (mais frágil para baixa massa molar média e mais resistente para maiores massas molares médias) (DOAK, 1986). O PEAD não é solúvel em solventes usuais, mas pode se dissolver em alguns hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos à alta temperatura. Além disso, o PEAD é relativamente resistente ao calor, é ligeiramente permeável a compostos orgânicos e é mais rígido do que o PEBD (COUTINHO *et al.*, 2003).

Em se tratando de aplicação, o PEAD também apresenta alta aplicabilidade, podendo ser utilizado para fabricação de baldes, brinquedos, jarros, potes, dentre muitos outros utensílios, quando é processado por moldagem por injeção; bombonas, tambores e outros objetos que requerem maior resistência, quando é processado por moldagem por sopro; e em isolamentos de fios elétricos, sacos, revestimentos, quando é processado por extrusão (COUTINHO *et al.*, 2003).

2.1.3. Polietileno Linear de Baixa Densidade (PELBD ou LLDPE)

PELBD é um copolímero de etileno com uma α -olefina (1-hexeno, 1-buteno, 1-octeno ou propeno), cuja estrutura molecular é composta por cadeias lineares com

ramificações curtas (oriunda da α -olefina) e estreita distribuição de massa molar (INOUE, 1999; SHIRAYAMA *et al.*, 1972).

A estrutura da cadeia de PELBD, a cristalinidade e a morfologia dependem muito do tipo e da estrutura do comonômero utilizado, além do peso molar e do teor de ramificações, que influenciam as propriedades físicas do produto final (SCHOUTERDEN *et al.*, 1987). Por apresentar baixo teor de ramificações curtas e nenhuma ramificação longa, o PELBD é mais cristalino do que o PEBD (ATTALA e BERTINOTTI, 1983), além de se formar em lamelas cristalinas mais ordenadas e espessas, o que confere melhores propriedades mecânicas e maior temperatura de fusão (INOUE, 1999). Em contrapartida, a maior resistência ao cisalhamento e maior suscetibilidade à fratura tornam o processamento do PELBD mais trabalhoso do que o do PEBD. Comparando ao PEAD, o PELBD apresenta menor resistência à tração e dureza, e maior resistência ao impacto e ao rasgamento (COUTINHO *et al.*, 2003).

Por ser um termoplástico com alta capacidade de selagem a quente, o PELBD é muito utilizado para confecção de embalagens de gêneros de primeira necessidade, filmes, fraldas, lonas, artigos hospitalares, entre outros. A extrusão em filmes pode ser usada para produzir embalagens para ração, ao passo que a moldagem por injeção pode ser usada para fabricação de recipientes, artigos flexíveis e peças de uso geral (COUTINHO *et al.*, 2003).

2.1.4. Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular (PEUAPM ou UHMWPE)

O PEUAPM é um polímero branco e opaco, que apresenta estrutura de cadeia essencialmente linear, assim como o PEAD. É um polietileno de alta densidade (0,93-0,94 g/cm³), com temperatura de transição vítrea que varia entre -100 °C e -125 °C e temperatura de fusão de 135 °C. O seu processo de fabricação é normalmente conduzido em um reator batelada ou contínuo em leito de lama, sob pressão de 30 kgf/cm² e temperatura de 200 °C. Usa-se para isso, um solvente inerte do tipo hidrocarboneto, empregando catalisador do tipo Ziegler-Natta similar ao utilizado no processo de PEAD (COUTINHO *et al.*, 2003).

Como consequência da longa cadeia, alta densidade e ausência de ramificações, o PEUAPM é resistente à abrasão, à corrosão, à fadiga, à fratura, ao tenso-fissuramento, além de ser duro e ter baixo coeficiente de atrito (DOAK, 1986). O PEUAPM é um material quase totalmente inerte, pois, mesmo a altas temperaturas, apenas solventes aromáticos ou halogenados fortes conseguem solubilizá-lo. Isso faz com que o PEUAPM encontre larga aplicação em ambientes agressivos ou corrosivos, tais como na mineração (revestimentos, mancais, raspadores), na indústria química (tubos, válvulas, bombas, misturadores), na indústria alimentícia e de bebidas (transportadores, roletes, bicos de enchimento), na indústria de papel e celulose, têxtil, entre outras aplicações (COUTINHO *et al.*, 2003)

2.1.5. Polietileno de Ultra Baixa Densidade (PEUBD ou ULDPE)

O PEUBD é um polietileno sintetizado com catalisador metallocênico e copolimerizado com comonômeros similares ao 1-octeno (20% em massa), cuja estrutura com ramificações longas torna a densidade do produto muito baixa (aproximadamente igual a 0,865 g/cm³). Isso confere a esse material uma maior resistência ao impacto, maior flexibilidade e transparência (COUTINHO *et al.*, 2003).

A principal aplicação do PEUBD é como resina modificadora, pois, se adicionado aos demais tipos de polietileno ou ao polipropileno, melhora a resistência ao impacto, ao rasgamento, bem como a flexibilidade desses polímeros (SILVA *et al.*, 2000; SILVA, *et al.*, 2001). O PEUBD pode ser aplicado em filmes plásticos ou em embalagens de líquidos, já que, além de apresentar alta resistência, evita infiltrações e derramamentos (COUTINHO *et al.*, 2003).

2.2. Polimerização

A palavra polímero tem origem grega e significa “muitas partes”, como no caso das macromoléculas que o termo denomina. As cadeias poliméricas são formadas por unidades menores denominadas meros e oriundas de compostos químicos chamados de monômero. A reação de polimerização é a reação química que combina essas pequenas moléculas (monômeros) para formar as macromoléculas que constituem o polímero. Esse tipo de reação pode acontecer tipicamente por adição ou por condensação (FERNANDES, 1999).

2.2.1. Polimerização via adição (Poliadição)

A polimerização por adição acontece normalmente com a abertura de uma ligação insaturada presente na molécula de monômero, originando reações em cadeia e com crescimento ordenado. Nesse caso, as moléculas de monômero são adicionadas uma por vez, como representado no esquema de poliadição do polipropileno à cadeia na forma da Figura 2.1 (FERNANDES E LONA, 2004):

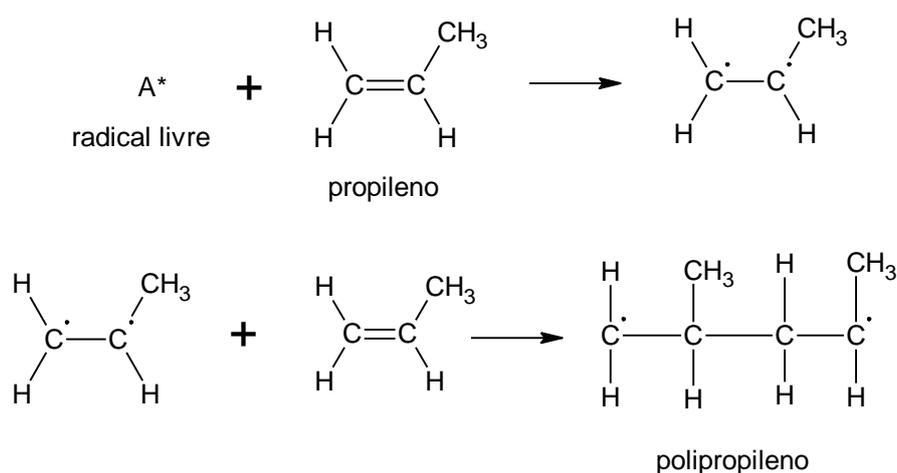


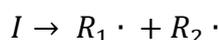
Figura 2.1: Reação de poliadição de polipropileno.

As reações de poliadição podem ser normalmente classificadas em quatro grupos mais importantes: (i) polimerização via radicais livres, (ii) polimerização catiônica, (iii) polimerização aniônica e (iv) polimerização por coordenação (FERNANDES, 1999).

2.2.1.1. Polimerização via Radicais Livres

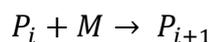
A polimerização via radicais livres acontece quando uma espécie química sofre degradação homolítica e forma radicais muito reativos, com elétrons livres desemparelhados (GARCIA, 2005). Esse tipo de polimerização é governado por três etapas principais:

- **Iniciação:** Alguns monômeros que apresentam alta reatividade formam radicais livres por aquecimento. No entanto, a maioria dos sistemas requer a adição de um iniciador (os mais comuns são peróxidos, hidroperóxidos e azo-compostos), que atua como agente gerador de radicais livres. Essa etapa de reação é usualmente lenta e requer a adição de energia para formar o radical monomérico (GARCIA, 2005)



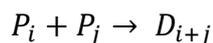
em que I é a espécie iniciadora e $R_1 \cdot$ e $R_2 \cdot$ são as espécies radicalares geradas.

- **Propagação:** Nesta etapa, um macrorradical previamente existente reage com uma molécula de monômero dando sequência ao crescimento da cadeia polimérica (FERNANDES, 1999)



em que P_i é um macrorradical de tamanho i e M é a molécula de monômero.

- **Terminação:** Quando ocorre algum tipo de acoplamento entre os radicais que leva à interrupção do crescimento de cadeia, como no caso da terminação por combinação (FERNANDES, 1999)



em que D_i é uma cadeia morta ou inativa de tamanho i .

O polietileno pode ser produzido comercialmente por polimerização radicalar sob alta pressão e altas ou baixas temperaturas, por meio de processos de polimerização em massa, suspensão, solução, precipitação ou emulsão. (FERNANDES, 1999).

2.2.1.2. Polimerização Catiônica

A polimerização catiônica do etileno ocorre quando a reação de polimerização é catalisada por ácido (geralmente ácido sulfúrico e ácido clorídrico) e forma íons carbônicos intermediários, com baixa estabilidade. O etileno é o menos estável dos alcenos e, portanto, o mais reativo. Essa reação é normalmente iniciada sob baixa temperatura, para evitar a natureza explosiva da reação e a terminação antecipada das cadeias. Ao mesmo tempo, a baixa temperatura favorece a formação de polímeros com alta massa molar. Os iniciadores mais comuns para esse tipo de reação são os catalisadores do tipo Friedel-Craft, os ácidos protônicos ou a radiação ionizante (FERNANDES, 1999). A polimerização catiônica do etileno não tem importância industrial e estudada apenas em ambiente acadêmico.

2.2.1.3. Polimerização Aniônica

Assim como no caso de reação catiônica, a reação aniônica do etileno forma um intermediário iônico, dessa vez com carga negativa. Para que a reação ocorra, o carbânion deve se ligar a grupos eletrófilos ou grupos insaturados da cadeia polimérica. Quanto mais forte for essa interação com o par iônico, mais lenta será a propagação. A atividade do carbânion também é afetada pelo tamanho do par iônico, de forma que quanto maior é o seu par, menos forte é a interação entre eles e, conseqüentemente, maior é a velocidade de reação (MORTON, 1983). A polimerização aniônica do etileno também não tem importância comercial é estudada apenas em ambiente acadêmico.

2.2.1.4. Polimerização por Coordenação

Apesar de ainda não se ter conhecimento suficientemente detalhado sobre o mecanismo desse tipo de reação, admite-se que na polimerização por coordenação o monômero é pré-complexado com um catalisador, que promove o crescimento da espécie ativada por meio de múltiplas inserções de monômero ao centro de coordenação. Catalisadores comerciais são complexos de haletos de metais de transição dos grupos IV a VIII, ativados com compostos alquilados de metais dos grupos I a III. Nesse tipo de reação, o polietileno formado é muito linear, diferentemente das cadeias curtas e com ramificações que se produzem na polimerização por radical livre (FERNANDES, 1999). Estes sistemas constituem a base dos sistemas comerciais mais importantes para a produção de polietileno.

2.2.2. Polimerização via condensação (Policondensação)

A polimerização por policondensação acontece quando moléculas multifuncionais (como diálcoois, diois, glicóis) reagem por meio de uma reação orgânica de condensação, formando, como subproduto, um composto de baixa massa molar (geralmente a água) e, como produto principal, uma molécula também multifuncional que permite a continuidade da reação, levando à formação de molécula de polímero (FERNANDES e LONA, 2004). Tal reação pode ser representada esquematicamente pela policondensação de formação do poli(tereftalato de etileno) (PET), mostrado na Figura 2.2.

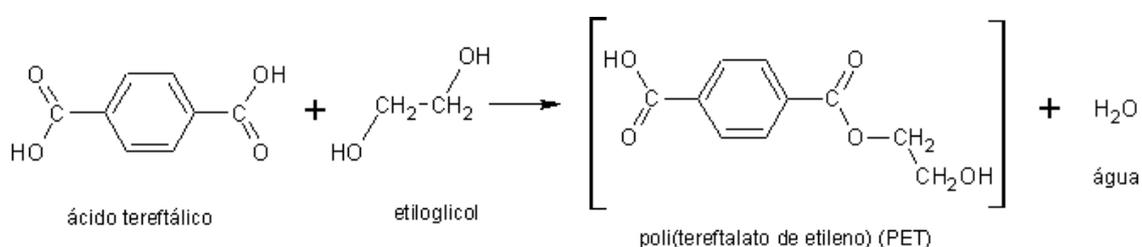


Figura 2.2: Reação de policondensação do PET.

2.3. Processos de polimerização

São muitas as formas por meio das quais a polimerização pode ocorrer (ODIAN, 2003). Alguns dos processos comuns de polimerização são discutidos a seguir.

2.3.1. Polimerização em massa (*Bulk*)

A polimerização em massa é o método mais simples de polimerização, pois consiste, basicamente, em aquecer uma mistura que contém o monômero, o catalisador ou iniciador e, em alguns casos, aditivos usados para controlar o andamento da reação ou a qualidade do produto final. O catalisador ou iniciador e os aditivos devem ser solúveis no monômero, não sendo necessário utilizar solvente (FERNANDES, 1999). Esse processo tem como principais vantagens:

- A produção de um polímero com alto grau de pureza, uma vez que poucos constituintes são adicionados ao processo;
- O processo permite que a reação ocorra no próprio molde em que se deseja produzir o objeto, que funciona como reator;
- O reator pode ser usado de forma mais eficiente para conduzir a reação, já que não há material inerte adicionado ao meio.

Contudo, a polimerização em massa apresenta problemas associados ao fato de o polímero estar dissolvido na massa reacional que, por isso, apresenta alta viscosidade. A viscosidade elevada limita a capacidade do reator e as conversões atingidas (FERNANDES, 1999). Além disso, a alta viscosidade também reduz a taxa de transferência de calor por convecção, o que, junto aos baixos coeficientes de troca térmica dos polímeros e à alta exotermicidade da reação, torna o controle de temperatura mais difícil e torna possível o aumento descontrolado da taxa de reação, levando ao *runaway* e à perda de produção ou do reator.

Outro problema importante é a remoção de polímero, que pode ser dificultada nessas condições, mas que pode ser contornada, se tomadas as seguintes medidas (FERNANDES, 1999):

- Diminuição na temperatura e na concentração de catalisador para manter a taxa de reação baixa; o que implica, em contrapartida, em maior tempo de reação e, portanto, maiores custos de produção;
- Uso de polímero já formado na linha de alimentação, a fim de reduzir a taxa de produção de calor e reduzir o efeito de encolhimento de volume, provocado pelo fato do polímero ter densidade entre 20 a 30% menor do que o monômero. Contudo, a estratégia compromete a produtividade do reator e aumenta os custos de produção;
- Condução da reação em um reator com elevada superfície de troca térmica, possibilitando melhor controle de temperatura, o que pode ser conseguido com o uso de reatores tubulares do tipo loop (ROSA, 2013).

2.3.2. Polimerização em solução

A polimerização em solução é similar à polimerização em massa, mas faz também uso de um solvente, que geralmente é um composto inerte capaz de dissolver o monômero e o polímero totalmente (FERNANDES, 1999). As principais vantagens desse processo são (FERNANDES, 1999):

- A viscosidade do sistema é menor; por isso os problemas associados à alta viscosidade são minimizados;
- Devido também às mais baixas viscosidades e ao aumento do coeficiente de transferência de calor pela presença do solvente, a remoção do calor de reação é facilitada nesse processo. A troca de calor pode ser também facilitada pelo refluxo do solvente vaporizado, por meio de jaquetas resfriantes ou pelo

bombeamento da solução para trocadores de calor externos (facilitados pelas menores viscosidades);

- Em função das menores viscosidades, o projeto do reator pode ser simplificado e direcionado prioritariamente ao atendimento das relações cinéticas.

Contudo, mesmo apresentando vantagens consideráveis, a presença do solvente pode acarretar algumas desvantagens, como (FERNANDES, 1999):

- Por usar um solvente tóxico ou inflamável que deve ser recuperado e reciclado, os cuidados com a segurança durante a operação desse processo devem ser redobrados;
- Algumas vezes, os solventes podem participar da reação e atuar como agente de transferência de cadeia, provocando a diminuição da massa molar média do produto;
- Faz-se necessário adicionar etapas de separação e recuperação do solvente no processo, aumentando os custos. Além disso, é necessário remover totalmente o solvente do polímero, o que pode limitar a aplicação do produto plástico obtido, se resíduos de solvente contaminarem o produto final;
- A produção de polímero por volume de reator é menor neste processo, por conta de adição de material inerte, o que compromete a produtividade do reator.

2.3.3. Polimerização por precipitação

A polimerização por precipitação é semelhante em vários aspectos à polimerização em solução, mas com a diferença de que o polímero formado é insolúvel no solvente e precipita, formando uma pasta (*slurry*) ao invés de uma solução homogênea.

O monômero não reagido e o solvente podem ser separados da pasta por meio de volatilização com auxílio de calor, água quente ou vapor de água. Em seguida, monômero e solvente devem ser recuperados para reuso. A lama de produto, contendo possivelmente polímero e água, deve ser submetida a um processo de secagem, a partir do qual se obtém o polímero puro e seco, que pode ser peletizado, extrudado ou compactado, a depender da aplicação (FERNANDES, 1999).

2.3.4. Polimerização em suspensão

A polimerização em suspensão ocorre em um sistema heterogêneo, na presença de uma fase externa conhecida como diluente (normalmente água) e uma fase dispersa onde ocorre a reação e dá origem a partículas sólidas insolúveis. Uma suspensão polimérica é composta tipicamente por gotas de monômero (depois partículas poliméricas) com 0,01 a 1 mm de diâmetro (FERNANDES, 1999). Nesse caso, cada gota de monômero pode ser considerada um reator em massa, onde acontece a reação, com alta taxa de remoção de calor, por conta das pequenas dimensões da gota e da presença do meio inerte e pouco viscoso, que facilita a troca térmica. Entretanto, manter o meio reacional na forma de uma suspensão estável requer esforço mecânico de agitação e uso de agentes químicos de suspensão, já que esse tipo de sistema é termodinamicamente instável (FERNANDES, 1999).

Na ausência de agitação, as gotas podem coalescer e o polímero se aglomerar, formando blocos, que podem provocar a parada do reator. Da mesma maneira, na ausência de agentes de suspensão (normalmente um polímero polar ou um óxido inorgânico), as gotas de monômero tendem a coalescer. O agente de suspensão se fixa na interface água-gota, evitando a coalescência das gotas quando elas colidem, por conta do filme ou de uma barreira eletrostática de proteção. A adição de sal ao diluente aumenta a viscosidade da fase e ajuda a impedir a coalescência (FERNANDES, 1999). As vantagens desse tipo de processo são:

- Facilidade de remoção do calor gerado na reação;
- Fácil manuseio do polímero formado.

Como em outros casos, o processo de polimerização em suspensão também apresenta algumas desvantagens, como (FERNANDES, 1999):

- A necessidade de remover resquícios de agentes de suspensão presentes na superfície da partícula polimérica, que compromete a pureza do polímero;
- A possibilidade de ocorrer aglomeração de polímero impede a operação do reator de maneira contínua, resultando em baixa produção por volume de reator.

O polietileno não é produzido, em escala comercial, por processos de polimerização por suspensão.

2.3.5. Polimerização em emulsão

Emulsão é o nome que se dá à mistura estável de dois líquidos imiscíveis, em que um deles se encontra usualmente disperso no seio do outro líquido (fase contínua). Assim como no caso da suspensão, a emulsão não é estável termodinamicamente e não se forma espontaneamente. Para que exista uma emulsão estável, é necessário que agentes surfactantes sejam adicionados à mistura, a fim prevenir a floculação e a coalescência das gotas (CALDERON *et al.*, 2007).

No caso de polimerização em emulsão, o sistema é inicialmente constituído por água (fase contínua), surfactante (1 a 3% em massa) e o monômero. Nessa concentração, o surfactante tende a formar micelas organizadas, em que a parte hidrofílica da molécula de surfactante fica voltada para o meio aquoso e a parte hidrofóbica orgânica fica voltada para dentro da mistura micelar. Quando o monômero é adicionado ao reator (em modo batelada, semibatelada ou contínuo), difunde-se em parte para as micelas, inchando-as. Na presença de iniciador, radicais livres podem ser gerados na água e nuclear as micelas inchadas, de maneira que a polimerização ocorre dentro das micelas e não nas gotas de monômero eventualmente dispersas. Por isso, formam-se partículas poliméricas com diâmetro da ordem de 10^{-6} e 10^{-5} mm. O crescimento da partícula de polímero é mantido constante, enquanto a concentração de monômero dentro da micela puder ser

mantida constante por gotas de monômero em suspensão (FERNANDES, 1999). A formação de polímero com tamanhos de cadeia elevados e altas taxas de produção são as principais vantagens deste processo. Como no caso de polimerização em suspensão, a remoção do agente emulsificante pode constituir um sério problema de processo para a purificação do polímero (FERNANDES, 1999). Copolímeros de eteno com acetato de vinila (EVA) são produzidos comercialmente por essa técnica.

2.3.6. Polimerização em fase gasosa

Diferentemente dos demais processos, na polimerização em fase gasosa não há presença de uma fase líquida na reação. O monômero é adicionado no reator de leito fluidizado na forma gasosa, entrando em contato com as partículas poliméricas sólidas e reagindo por conta da presença de um catalisador. Alguns gases inertes podem ser adicionados para controlar a concentração do meio e auxiliar a remoção do calor gerado pela reação. Portanto, o gás tem como funções principais: fornecer monômero para a reação, manter o leito fluidizado estável e facilitar a troca térmica (REGINATO, 2001).

A ausência de solvente, a elevada atividade do catalisador e as condições moderadas de operação são as principais vantagens desse processo, fazendo com que ele seja reconhecido como um dos processos de polimerização de poliolefinas mais eficientes (CHATZIDOUKAS *et al.*, 2003). Por outro lado, como principal desvantagem, a polimerização em fase gasosa apresenta a necessidade de manter a temperatura da zona de reação do leito fluidizado acima do ponto de orvalho dos reagentes e abaixo do ponto de fusão do polímero, visando evitar a condensação e a fusão das partículas, respectivamente (WAGNER *et al.*, 1981). Mais detalhes sobre esse processo serão abordados nos próximos tópicos.

2.4. Processos de obtenção de polietileno em fase gasosa

Como frisado anteriormente, o polietileno pode ser produzido de diferentes maneiras, sendo a polimerização em fase gasosa, na presença de um catalisador sólido, um dos processos de produção mais eficientes. Isto ocorre porque o processo se dá em condições operacionais moderadas, sem a presença de solvente e com alta atividade do catalisador (FERNANDES, 1999).

O princípio básico de funcionamento de todos os processos de polimerização catalítica de olefinas em fase gasosa consiste na alimentação distribuída e contínua de gás na base do reator. Em um ponto superior do reator são alimentadas as partículas de catalisador (usualmente pré-polimerizadas e diluídas em uma massa polimérica) para reagir ao longo do leito (FERNANDES, 1999). O produto sólido é removido também continuamente, em um ponto próximo à base do reator, enquanto que o gás não reagido é recuperado, tratado e reciclado na corrente de alimentação fresca (SALAU, 2004). Contudo, vários processos são conhecidos comercialmente, apresentando características distintas, que são abordadas nas próximas seções.

2.4.1. Processo UNIPOL[®] – Union Carbide

O processo UNIPOL[®] foi o primeiro processo de polimerização em fase gasosa a ser utilizado comercialmente, em 1968. Por ser um processo que requeria investimento cerca de 15% menor que em plantas convencionais da época para a produção de PEAD, além de apresentar um custo operacional 10% menor, a primeira aplicação foi estendida para a produção de PEBDL, em 1975 (GAMBETTA, 2001).

Nesse processo, o monômero é alimentado no fundo do reator, passando pela zona de reação, onde entra em contato com as partículas sólidas que contêm uma mistura de polímero e catalisador, e reage. O monômero não consumido flui até a zona de desacoplamento, onde as partículas carregadas pelo gás são recuperadas em um ciclone. Em seguida, a mistura de gás e algum sólido arrastado passa por um filtro (para garantir que a corrente gasosa não contenha partícula) e depois por um trocador de calor (para ser resfriada) e por um compressor, sendo injetada novamente no reator. A eventual presença

de sólido pode gerar incrustações na superfície do trocador de calor e nas pás do compressor (FERNANDES, 1999).

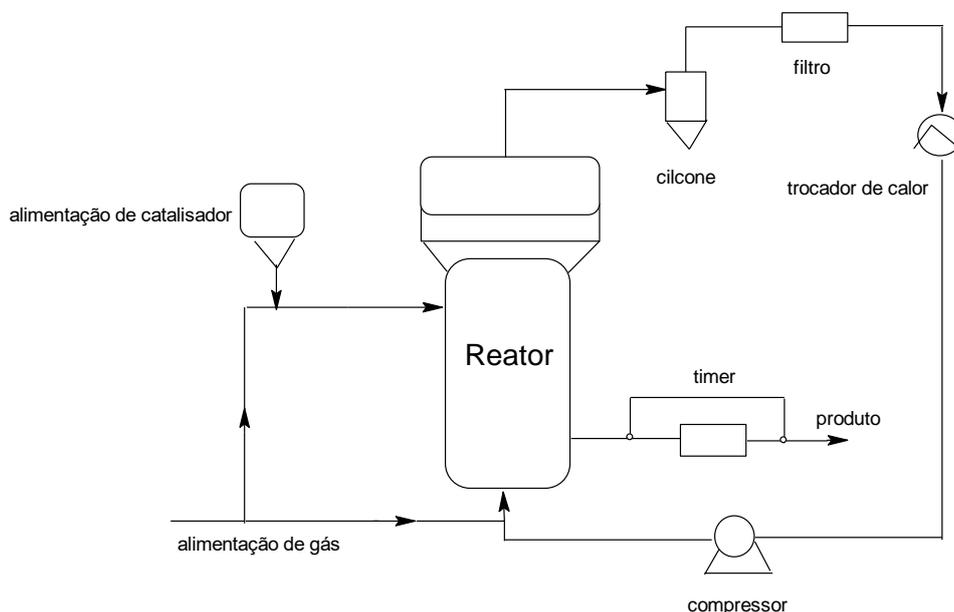


Figura 2.3: Esquema do processo UNIPOL® de produção de polietileno.

Para manter o leito fluidizado, a taxa de alimentação de monômero deve estar de 1,5 a 10 vezes acima da vazão mínima requerida de fluidização. Dessa maneira, é garantida a mistura adequada das partículas poliméricas no leito, evitando a formação de pontos quentes, que podem gerar aglomerados de polímero e provocar o entupimento e a consequente parada do processo para limpeza (SALAU, 2004).

Os gases e os insumos sólidos do processo são alimentados por um distribuidor, para que não haja aglomeração. Os distribuidores são constituídos por placas planas ou perfuradas para a alimentação dos gases, e placas alimentadoras giratórias para o catalisador, conforme mostrado na Figura 2.4. Pela placa alimentadora é alimentada a mistura que contém o catalisador em pó, com a ajuda de uma corrente de nitrogênio de alta pressão (SALAU, 2004).

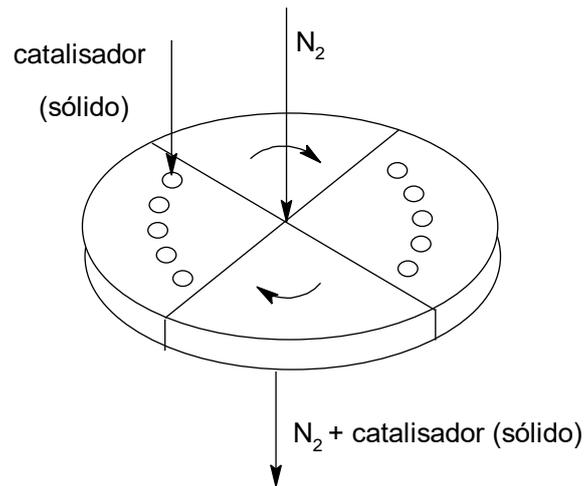


Figura 2.4: Esquema simplificado da alimentadora de catalisador do processo UNIPOL®.

As correntes de alimentação do processo são compostas por: eteno (monômero), buteno ou hexeno (comonômero), hidrogênio (controlador do tamanho da cadeia), isopentano (agente trocador de calor), nitrogênio (mantenedor da pressão e diluição), oxigênio (iniciador) e catalisador. Para que sejam alimentados ao reator nas melhores condições, esses insumos passam antes por um processo de estocagem e purificação, com auxílio de peneiras moleculares ou leitos catalíticos, os quais servem para retirar qualquer impureza que venha a prejudicar o desempenho do catalisador, tais como água, monóxido e dióxido de carbono, entre outras. Tal medida se faz necessária, por causa da grande sensibilidade do catalisador a impurezas (SALAU, 2004).

Uma vez purificados, os insumos são alimentados na zona de reação do reator, que compreende a região onde as partículas poliméricas são formadas, em conjunto com uma quantidade pequena de catalisador. O leito é mantido fluidizado por que a taxa de conversão de gás a polímero é semelhante à de retirada de produto polimérico. Os insumos não convertidos seguem para um circuito de recirculação, passando por um filtro projetado especialmente para que as partículas arrastadas não entrem em contato com as pás do compressor nem com a superfície do trocador de calor. No trocador de calor, que é do tipo casco e tubos (o gás de reciclo passa pelos tubos e a água de resfriamento passa pelo casco), com passo simples e fluxo em contracorrente, o gás é resfriado até a temperatura de alimentação e adicionado à corrente de alimentação continuamente, a uma vazão cerca de 50 vezes maior do que a de corrente de alimentação de *make-up*, mantendo

a conversão por passe muito baixa (2 a 5%). Conseqüentemente, a composição gasosa na zona de reação ocorre em modo praticamente estacionário (MCAULEY *et al.*,1994). Além disso, a contínua recirculação de gás e a constante remoção de calor de reação pelo gás diluente fazem com que não haja gradiente de temperatura notável entre a base do reator e o topo, o que é garantido também pelo elevado grau de mistura no leito. (SALAU, 2004). Assim, a conversão de monômero é quase total (aproximadamente 98%), e a composição gasosa e temperatura são praticamente uniformes em todo o leito.

O polietileno produzido é descarregado periodicamente para o silo de purga, carregando consigo certa quantidade de gás, que pode ser queimado ou direcionado para um sistema de recuperação por resfriamento, de condensação e, por fim, de alimentação para o reator. Finalmente, o polietileno é alimentado em uma extrusora, onde o pó é transformado em *pellets* e alguns aditivos são misturados, se necessários, para modificar as propriedades do produto final, a depender da aplicação pretendida do plástico (SALAU, 2004).

2.4.2. Processo UNIPOL[®] Modificado

Devido à formação de aglomerados de polímeros na zona de desacoplamento do reator, que eventualmente se desgrudam e voltam para o reator, causando o entupimento das vias de entrada e saída, surgiu, então, o projeto de modificação do processo UNIPOL[®] (BROWN *et al.*, 1981), como ilustrado na Figura 2.5. Essa modificação consiste na retirada do ciclone, do filtro externo e do trocador de calor externo, para que a temperatura do reator seja mantida constante, por meio da troca de calor interno com um gás refrigerante. Assim, obtém-se um processo com menor formação de aglomerados na zona de desacoplamento, com troca de calor independente do fluxo mássico de gás, tornando possível também que a altura de leito seja variável. Além disso, é possível operar com menor pressão, pois não é necessário vencer as perdas de carga que ocorrem no trocador de calor. A adição de chicanas nos trocadoras de calor interno serve também para que as bolhas do leito não migrem para o centro do reator (FERNANDES, 1999).

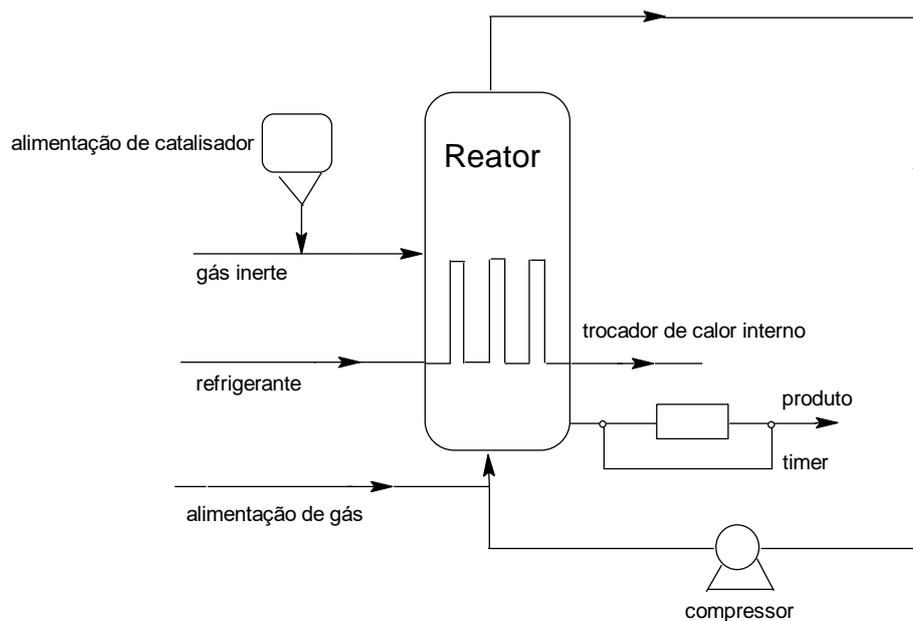


Figura 2.5: Esquema do processo UNIPOL® modificado para produção de polietileno.

2.4.3. Processo BP – *British Petroleum Chemical*

O processo patenteado pela BP diferencia-se do processo UNIPOL® pela presença de um reator do tipo *Constante Stirred Tank Reactor* (Reator Tanque Continuamente Agitado, CSTR) de pré-polimerização, que serve para fornecer ao reator de leito fluidizado partículas de catalisador pré-polimerizado, tornando as partículas mais resistentes aos movimentos do leito (CHINH e DUMAIN, 1990). Além disso, a presença do CSTR antes do leito fluidizado permite uma alimentação mais contínua do catalisador com auxílio de um dosador, com menores flutuações de vazão de catalisadores, conseqüentemente, com temperatura do reator mais bem controlada. Por esse motivo, o reator de pré-polimerização é mais indicado na fase inicial da polimerização, quando há maior risco de formação de pontos quentes (FERNANDES, 1999). O processo pode ser projetado para operar como um reator CSTR em fase gasosa ou líquida. O processo BP está ilustrado na Figura 2.6.

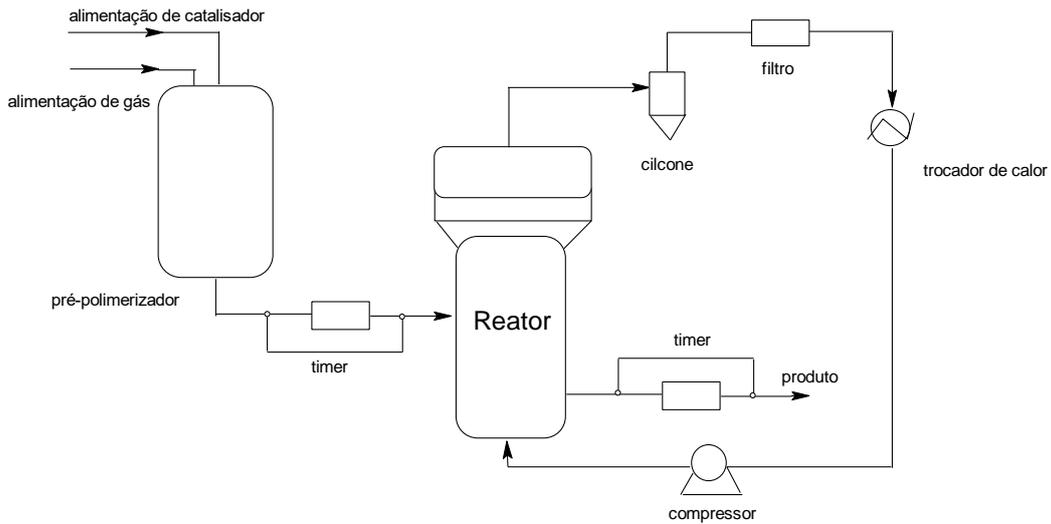


Figura 2.6: Esquema do processo BP de produção de polietileno.

2.4.4. Processo BASF

No caso do processo BASF, ilustrado na Figura 2.7, existem algumas diferenças marcantes em relação aos demais processos, como: a presença de um agitador e de um ciclone no topo do reator, por onde sai o polímero formado. Além disso, o processo exige o uso de maior pressão e temperatura de operação (TRIESCHMAN *et al.*, 1977).

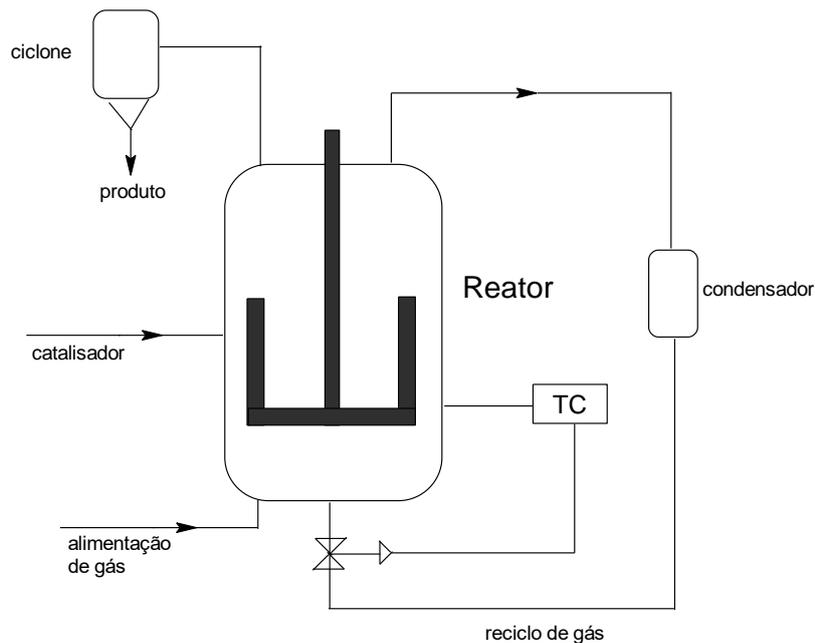


Figura 2.7: Esquema do processo BASF de produção de polietileno.

No processo BASF, a temperatura do reator é controlada pelas taxas de alimentação de monômero e de agente de transferência de calor, o ciclohexano, os quais entram na forma liquefeita na base do reator, vaporizam-se ao longo do leito, e saem no topo na forma de vapor. Os gases não reagidos são liquefeitos no condensador e posteriormente reciclados. O processo BASF é usado somente para a produção de PEAD (FERNANDES, 1999).

2.4.5. Processo AMOCO

Nos anos 1970, a *Standard Oil Company* desenvolveu o processo AMOCO de polimerização de polietileno em fase gasosa, ilustrado na Figura 2.8, cujo reator consiste de um leito fluidizado dividido em vários compartimentos dispostos na forma de vertedouros horizontais, que distribuem na metade superior do reator e garantem a ocupação de mais da metade do volume, garantindo que o polímero chegue à zona de descarga por meio do transbordamento. A alimentação dos gases frescos e de gás de reciclo se dá pelo fundo do reator, enquanto que as partículas catalíticas e o líquido de resfriamento são alimentados pelos aspersores posicionados no topo do reator. Na corrente de reciclo estão contidos o monômero, o hidrogênio e o vapor de resfriamento remanescentes da reação (GAMBETTA, 2001). O produto, por sua vez, é descarregado para uma região aquecida, onde é fundido, com o objetivo de tornar mais fácil o transporte para o tratamento com água e aditivos, se preciso, e por fim, a transformação em *pellets*. Assim como no processo BASF, no processo AMOCO a agitação é realizada por agitadores projetados para diminuir a turbulência do leito na direção do fluxo de polímero (GAMBETTA, 2001).

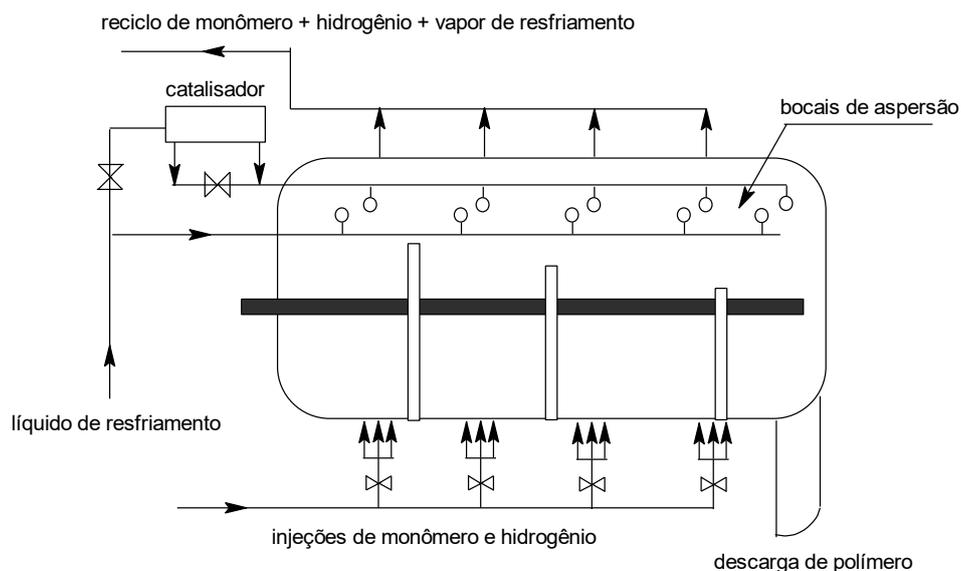


Figura 2.8: Esquema do processo AMOCO de produção de polietileno.

2.5. Catalisadores

Catalisador é a substância química adicionada a uma reação para diminuir a energia de ativação e, assim, aumentar a velocidade da reação, sem fazer parte necessariamente da mesma (AMARAL, 1995). Os catalisadores apresentam amplas aplicações industriais e desempenham papéis muito importantes nos processos de polimerização. Além de acelerarem o processo e tornarem possível a operação em condições brandas, o catalisador é ainda responsável pela grande diversidade e aplicabilidade dos plásticos formados na reação (REGINATO, 2001).

Para que os sítios do catalisador da polimerização de olefinas sejam ativados, deve ocorrer uma interação entre um catalisador sólido e um composto organometálico (cocatalisador), que em altas concentrações diminui a isotaticidade e massa molar do polímero e, em baixas concentrações, diminui a atividade do catalisador. Em excesso, o composto organometálico pode ser utilizado para diminuir as impurezas do meio reacional, já que estes compostos são altamente reativos com moléculas que apresentam oxigênio, nitrogênio, compostos sulfurados e halogenados na sua estrutura. Por isso, é importante definir uma concentração ótima de cocatalisador para que as propriedades do polímero e o rendimento da reação sejam satisfatórios (MATOS *et al.*, 2001). No caso de

catalisador Ziegler-Natta de primeira geração, o ponto ótimo acontece com relações molares Al/Ti menores do que um, ao passo que para no catalisador Ziegler-Natta suportado, o ponto ótimo tem essa relação molar entre 10 e 50 (ROSA, 2013).

O catalisador, por sua vez, deve ser escolhido de modo a atender as condições necessárias destacadas por XIE *et al.* (1994), como alta produtividade, baixo custo e boa reprodutibilidade, boa incorporação de monômero e comonômero, boa morfologia das partículas de polímero, bom controle da qualidade do polímero, facilidade de manuseio e comportamento cinético aplicável ao tipo de reação considerado. Atualmente, os catalisadores mais utilizados industrialmente são os catalisadores Ziegler-Natta, óxidos metálicos à base de cromo e vanádio, metallocenos suportados para processos em fase gás e metallocenos homogêneos para processos em solução (COUTINHO *et al.*, 2003).

2.5.1. Catalisadores Ziegler-Natta

O catalisador Ziegler-Natta é um complexo de base metálica (alquila ou haleto dos grupos I e III da tabela periódica) com um sal metálico de transição (grupos IV e VIII da tabela). Devido às muitas possibilidades de combinação entre esses metais, existem diversos catalisadores que podem ser inseridos nessa categoria e que podem ser utilizados para a produção de homopolímeros e copolímeros, sob condições brandas de temperatura e pressão (GAMBETTA, 2001).

Até que atingissem esse grau de aplicabilidade, os catalisadores Ziegler-Natta passaram por um caminho lento de desenvolvimento. O começo dessa história se deu pela síntese, por Karl Ziegler, em 1953, do primeiro catalisador Ziegler-Natta para etileno. Giulio Natta utilizou catalisadores similares, em 1954, para a síntese de polipropileno. Nesse momento começou a história de sucesso de aplicações de catalisadores Ziegler-Natta. O merecido reconhecimento foi dedicado a Karl Ziegler e Giulio Natta, em 1963, com o Prêmio Nobel de Química. Atualmente, catalisadores Ziegler-Natta são largamente utilizados na produção de polietileno e polipropileno, por meio de mecanismos similares ao representado na Figura 2.9.

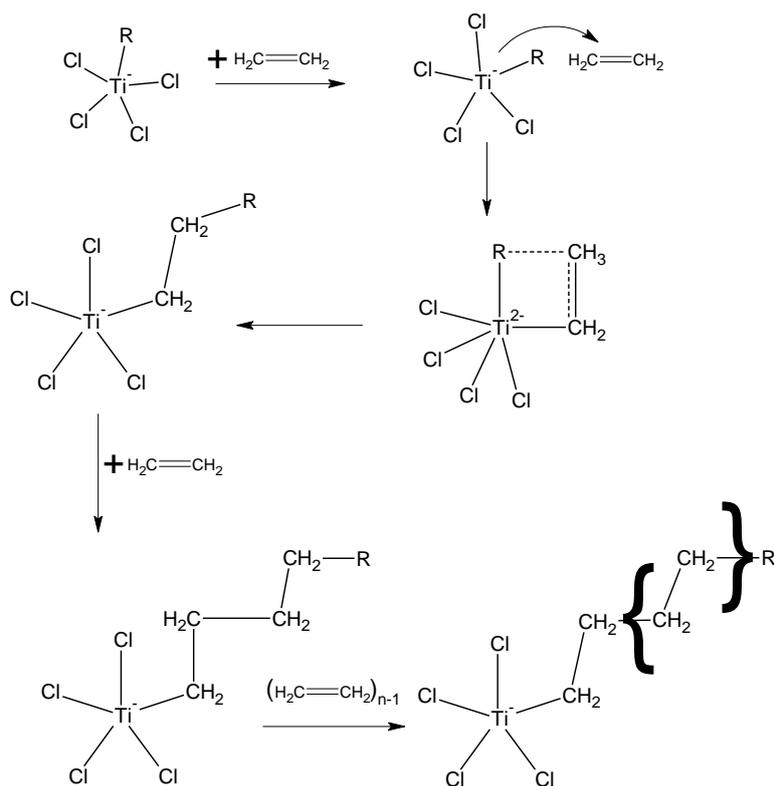


Figura 2.9: Mecanismo básico de polimerização de eteno utilizando catalisador Ziegler-Natta (adaptado de PEACOCK, 2000).

A evolução histórica dos processos baseados em catalisadores Ziegler-Natta está dividida em períodos relacionados à atividade, ao índice de isotaticidade e estereoespecificidade do polímero. Os diversos sistemas catalíticos são divididos em algumas gerações.

2.5.1.1. Catalisadores de Primeira Geração

Também conhecidos como catalisadores convencionais, os catalisadores de primeira geração foram os primeiros a serem utilizados na polimerização estereoespecífica de olefinas. Foram desenvolvidos, em 1955, por K. Ziegler e G. Natta e consistem basicamente em tricloreto de titânio sólido (TiCl_3) cocristalizado com haleto de alumínio (AlCl_3), formados a partir da redução do tetracloreto de titânio (TiCl_4) com um composto organometálico como, por exemplo, o cloreto de dietil-alumínio (DEAC - AlCl_2Et_2) ou o cloreto de trietil-alumínio (TEAL - AlClEt_3) (MOORE, 1996).

Os catalisadores de primeira geração possuem baixa atividade catalítica (0,8 a 1,2 kgPP/g de catalisador) e isotaticidade (70 a 90%). Devido a esse fato, os resíduos catalíticos devem ser removidos do polímero no final do processo, a fim de evitar a corrosão dos equipamentos e o desvio das propriedades mecânicas do produto. Além disso, a falta de controle morfológico da partícula polimérica formada torna mais complexa a etapa de separação do pó e de extrusão (REGINATO, 2001).

A baixa atividade se deve ao fato do alquil-alumínio conseguir atingir somente os átomos da superfície do catalisador para formar sítios ativos, o que representa apenas de 1 a 4% dos sítios potenciais (ZACCA, 1996). O aumento da fração de sítios ativos marcou o início de uma nova geração.

2.5.1.2. Catalisadores de Segunda Geração

No início da década de 1970, vários estudos foram desenvolvidos visando ao melhoramento do desempenho de catalisadores Ziegler-Natta, melhorias foram obtidas submetendo o catalisador a um tratamento químico com doadores de elétrons durante a etapa de moagem, e depositando o catalisador sobre um suporte inerte, como o dióxido de silício (SiO_2), óxido de alumínio (Al_2O_3) e óxido de cálcio (CaO) (REGINATO, 2001). Tais medidas fizeram com que o catalisador aumentasse a atividade (cerca de 6 a 10 vezes), a estereoespecificidade e a isotaticidade (subiu de 90 para 95%) do polímero e o controle sobre a morfologia do pó (REGINATO, 2001). Apesar de diminuir a quantidade de resíduo catalítico no polímero formado, nesta geração de catalisador ainda era necessário executar o processo de separação do resíduo de catalisador, ao final da reação (ROSA, 2013). A melhora na atividade do catalisador se deve à maior acessibilidade aos sítios ativos, aumentando a concentração de sítios ativos disponíveis de 30 a 40 m^2/g para mais de 150 m^2/g (REGINATO, 2001).

2.5.1.3. Catalisadores de Terceira Geração

Também sintetizado na década de 1970, o catalisador de terceira geração teve como principal diferencial a introdução de um doador de elétrons interno e um doador de elétrons externo, além do uso de cloreto de magnésio ($MgCl_2$) como suporte. A principal contribuição prática foi a significativa redução de resquícios catalíticos do polímero final,

permitindo simplificar o processo, além de permitir a obtenção de uma morfologia mais bem controlada do pó por causa da forma regular do suporte e do polímero com maior índice de isotaticidade (REGINATO, 2001).

2.5.1.4. *Catalisadores de Quarta Geração*

Na década de 1980, uma nova combinação de doadores de elétrons (os diésteres como doadores internos e os silanos como doadores externos) melhorou o rendimento e a isotaticidade do polímero, permitindo, finalmente, que as cadeias de polímeros atáticos formadas fossem mantidas nos produtos comercializados, sem prejudicar as propriedades mecânicas do produto (MOORE, 1996). Além disso, houve melhora considerável do controle da morfologia do polímero, apesar do controle ser influenciado pela morfologia do catalisador, por conta do fenômeno conhecido por replicação morfológica (LIMA *et al.*, 2011). Nos catalisadores modernos, alta atividade e regularidade do catalisador faz com que as partículas cresçam de forma homogênea, mantendo a geometria constante.

2.5.1.5. *Catalisadores de Quinta Geração*

Na segunda metade da década de 1980, os catalisadores passaram a receber como doadores de elétrons internos, os diésteres do tipo 1-3, que tornaram possível obter altíssimas isotaticidades, além de alto rendimento, tornando dispensável o uso de um doador de elétrons externo (MOORE, 1996).

2.5.1.6. *Catalisador de Sexta Geração*

Os catalisadores de sexta geração incluem os metallocenos e consistem em catalisadores homogêneos e estereoespecíficos, obtidos da combinação de um complexo orgânico de metais de transição (Hf ou Zr) com um cocatalisador (metil-aluminoxano - MAO) (ROSA, 2013). Com o uso desse tipo de catalisador, foi possível gerar polímeros nunca antes produzidos, como polipropileno sindiotático de alto rendimento. Tal fato gerou grande interesse no estudo dos processos baseados nesses catalisadores, especialmente pelo fato dos metallocenos serem solúveis, requerendo novas técnicas para heterogeneização do sistema (REGINATO, 2001).

2.5.2. Catalisadores Phillips

Os catalisadores à base de óxido de cromo são também conhecidos como catalisadores Phillips e são muito utilizados para a produção de polietileno de alta densidade. Esses catalisadores são provenientes da impregnação de um composto de cromo, geralmente o trióxido de cromo (CrO_3), em sílica porosa. Posteriormente o catalisador é submetido a uma calcinação na presença de oxigênio, quando o cromo se torna hexavalente e se dispersa na superfície da sílica (FLORES, 2006). Na Figura 2.10 estão representados os mecanismos de formação do catalisador e de polimerização propostos por PEACOCK (2000) para reações conduzidas com óxidos de cromo.

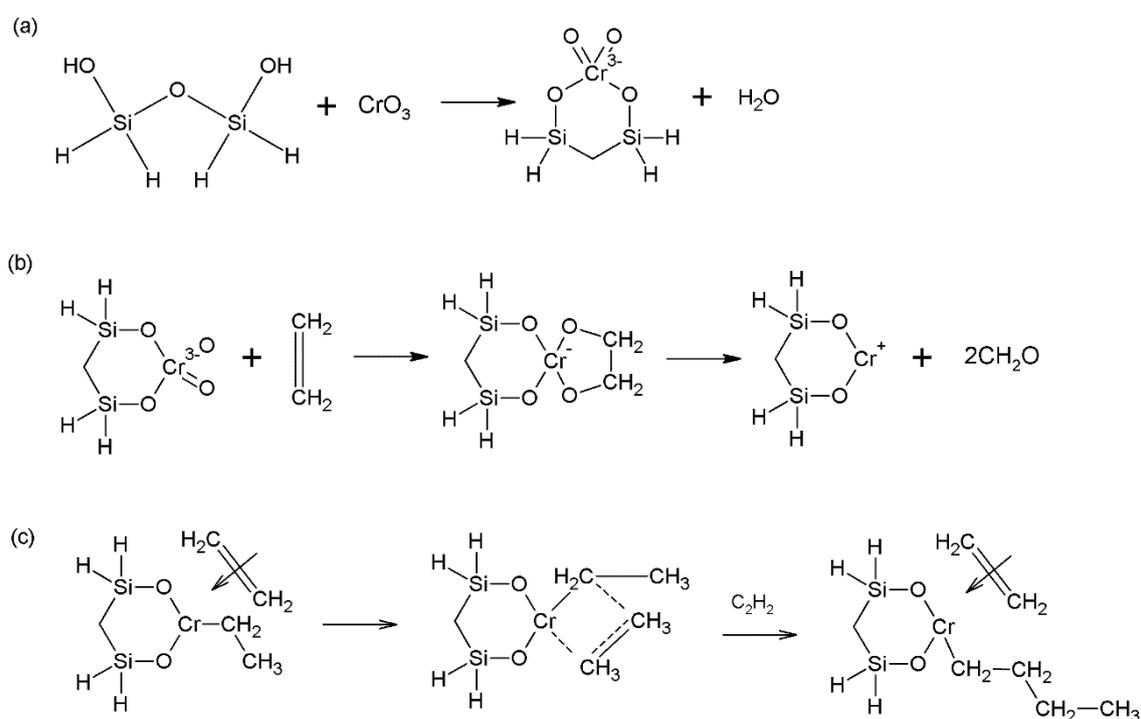


Figura 2.10: (a) Processo de formação do catalisador, (b) redução para uma valência mais baixa e (c) proposta de mecanismo da realização de polimerização para reação com catalisadores Phillips (adaptado de PEACOCK, 2000).

2.6. Leito fluidizado

Fluidização é o nome que se dá ao processo em que um leito de partículas sólidas entra em contato com um fluxo ascendente de fluido, cuja pressão é suficiente para elevar as partículas ao ponto de suportarem seus pesos. (DAVIDSON *et al.*, 1985).

Quando as taxas de alimentação e a velocidade superficial são baixas (entre 0 e a velocidade mínima de fluidização), as partículas se encontram empilhadas umas sobre as outras ou a partir do fundo da coluna, formando um leito fixo. Neste caso, o fluido simplesmente percola os espaços vazios entre as partículas. Uma vez atingida a velocidade mínima de fluidização, cujo valor é grande o suficiente para promover o movimento, cada partícula fica individualmente suspensa no leito, enquanto o leito permanece relativamente imóvel em relação às paredes da coluna, podendo ser chamado, a partir deste ponto, como leito fluidizado (COUDERC e ANGELINO, 1970).

O processo de fluidização do leito está representado na Figura 2.11, na qual se pode ver a variação da queda de pressão no leito ao longo do seu comprimento como função da velocidade superficial do gás. É possível observar uma histerese marcante no sistema, que depende do grau de consolidação do leito original e que só é perdida no momento em que as partículas são desempacotadas (DAVIDSON *et al.*, 1985). A reta representada *AB* corresponde a um leve aumento no fluxo do fluido, que provoca, por sua vez, o aumento na queda de pressão do leito. A curva *DE*, ao contrário, representa o processo inverso de diminuição do fluxo e a conseqüente diminuição na queda de pressão. O ponto *B* corresponde ao ponto em que existe uma queda de pressão levemente acima da pressão necessária para suportar o peso das partículas. Nesse caso, o leve aumento no fluxo de fluido libera o movimento das partículas. Então, a queda de pressão é suficiente para suportar o peso do leito. No ponto *D*, chega-se à *fluidização incipiente*. Para leitos fluidizados com gás, em que a velocidade do gás é maior do que a velocidade incipiente, alguns desses gases formam bolhas que atravessam o leito e explodem ao atingirem o topo da superfície do leito. Nesses casos, o gás promove a fluidização das partículas sólidas. Esse processo corresponde à região *C* do gráfico, mais conhecida por *fluidização agregativa*. Por outro lado, para o caso de leitos fluidizados com líquido, quando a velocidade é maior do que a velocidade incipiente, as partículas se espalham uniformemente ao longo do líquido, sem formação de bolhas no interstício. Conseqüentemente, não ocorrem flutuações no nível, apesar do aumento da velocidade

ao longo do comprimento do leito. Para este tipo de fluidização dá-se o nome de *fluidização particulada* (DAVIDSON *et al.*, 1985).

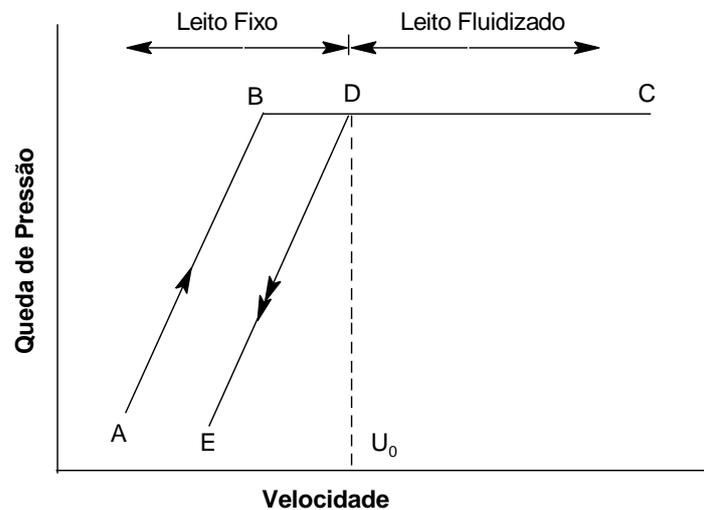


Figura 2.11: Curvas típicas de leito fluidizado gasoso com partículas de tamanho aproximadamente uniforme (adaptado de DAVIDSON *et al.*, 1985).

Existem algumas exceções importantes para essas generalizações, como descritos nos casos clássicos estudados por WILHELM e KWAUK (1948) e, HARRISON e LEUNG (1961), em que foram observados: formação de bolhas de água em um leito líquido (comportamento agregativo), no primeiro caso; e comportamento particulado em um leito gasoso formado por partículas de resina sob pressão de dióxido de carbono, no segundo caso.

O leito fluidizado gasoso pode ainda ter o comportamento agregativo dividido em três tipos, a depender do regime do fluxo, em (ver Figura 2.12) (DAVIDSON e HARRISON, 1963):

- Fluidização incipiente: ocorre quando o leito fixo tem o fluxo aumentado até o ponto em que o sistema atinge a fluidização mínima e as partículas se encontram desagregadas, suspensas e movimentam-se intensamente graças à passagem do fluido;

- Fluidização borbulhante: acontece quando aumenta ainda mais a velocidade superficial e algumas bolhas começam a se formar no leito, provocando a canalização do fluido e uma agitação mais vigorosa das partículas. Esse regime borbulhante pode ser mantido por uma ampla faixa de velocidades, sendo que as bolhas aumentam de tamanho, à medida que a velocidade superficial do gás aumenta;
- *Slugging*: mantendo o aumento na velocidade, as bolhas de gases se tornam cada vez mais frequentes e maiores, até atingirem um diâmetro frontal equivalente ao diâmetro do aparelho em que está contido o leito, configurando o fenômeno conhecido por *slugging*. A partir desse ponto, o regime de fluidização é intermitente e as bolhas percolam o leito, arrastando uma grande quantidade de sólidos e explodindo na superfície.

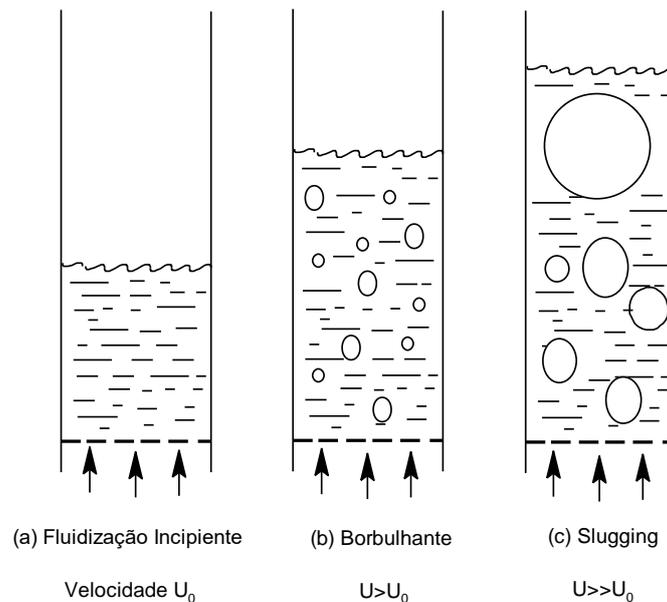


Figura 2.12: Regimes de fluxo no sistema fluidizado agregativo (adaptado de DAVIDSON e HARISSON, 1963).

Nos casos de velocidades superficiais ainda maiores, as partículas são arrastadas pelas bolhas e, com isso, tornam indistintas as regiões do leito. A esse tipo de fluidização dá-se o nome de *fluidização turbulenta*. Nesse caso, as velocidades são tão altas (velocidade superficial maior do que terminal do sólido), que as partículas são

transportadas hidraulicamente ou pneumaticamente para fora da coluna. Neste caso, o leito também pode ser chamado de leito circulante e deve ser acompanhado de processos de separação sólido-gás, para que as partículas sólidas não atrapalhem as etapas subsequentes de reciclo do gás (MIRANDA, 2014). Além desse problema, o leito fluidizado gasoso apresenta outros aspectos, que devem ser tratados com mais detalhes; a saber (DAVIDSON e HARRISON, 1963):

- Canalização e jorro do leito: Este fenômeno ocorre quando partes do fluido seguem por caminhos distintos, com movimentos organizados locais de sólidos para cima ou para baixo, que coincidem na base ou na superfície superior do leito. HANDLEY *et al.* (1966) realizaram estudos que viriam a ser comprovados por COUDERC e ANGELINO (1970), alguns anos depois, em que se chegou à conclusão de que o problema de canalização está ligado à má distribuição do líquido na base do leito, onde as velocidades são baixas e as partículas, em contrapartida, estão em movimento de ascensão. Ao final, os pesquisadores propuseram uma sessão de homogeneização e um distribuidor que gerassem um perfil de velocidades uniforme. Além dessas observações, COUDERC e ANGELINO (1970) constataram que as diferenças locais de queda de pressão ao longo do leito causam esses caminhos de canalização, principalmente se a velocidade do fluido estiver próxima à velocidade mínima de fluidização. Assim como o outro caso, um bom sistema de homogeneização deve sanar esse problema;
- Tipo de distribuidor: Tendo em vista a situação destacada anteriormente, é inegável que o desenho do distribuidor exerce forte influência sobre o comportamento do leito, não somente no instante em que passa por ele, mas ao longo de todo o comprimento. Como prova, ROWE e HENWOOD (1961) estudaram um leito fluidizado gasoso com 12 in de diâmetro, descobrindo que entre os distribuidores cônicos, “*bubble-cap*” e de placa porosa, o distribuidor de placa porosa foi o que apresentou uma expansão de leito mais uniforme em relação aos demais, com mais bolhas de tamanhos menores e, portanto, mais estáveis. Infelizmente esta não é uma solução absoluta para todos os casos. O trabalho de desenho do distribuidor é mais um trabalho artístico do que

científico, baseado em experimentos feitos em condições específicas, gerando relações empíricas propostas por cada autor. Ainda assim, essas são informações importantes para conhecer melhor o comportamento desses leitos;

- Defletores: O uso de defletores dentro do aparato constitui uma boa alternativa à formação de bolhas, pois esse acessório serve para quebrar as bolhas e, assim, promover uma operação mais suave, impedindo a coalescência das bolhas e, conseqüentemente, o indesejado *slugging* do leito.
- *Parvoids*: Este termo foi criado por HASSETT (1961) para nomear os estratos que frequentemente aparecem em leitos fluidizados líquidos. Estratos são zonas de baixa densidade com alta porosidade e um centímetro de largura, que se formam nas imediações do distribuidor, percorrem todo o leito e se desvanecem na superfície superior do leito. A depender da velocidade do fluido, eles podem ocupar toda a secção do leito, ou apenas algumas partes dele. Ainda não se sabe muito sobre as propriedades, mecanismos de formação ou velocidade de propagação dos *parvoids*, mas sabe-se que eles não se formam devido à má distribuição do fluido, mas sim devido a um fenômeno de instabilidade natural do leito fluidizado que não pode ser previsto (LAWSON e HASSETT, 1967). O que se sabe é que muitos estudos já foram desenvolvidos no sentido de estudar a estabilidade do estado de fluidização uniforme. Quando EL KAISSY e HOMSY (1976) desenvolveram um estudo sobre mistura de diferentes sólidos em meio fluidizado líquido, em que puderam observar a propagação dos *parvoids*, viram que, para pequenas velocidades, é gerado um momento de onda planar e as partículas sólidas parecem permanecer paradas em um mesmo nível, apenas oscilando em torno de um ponto fixo. Em altas velocidades, os estratos perdem a estrutura e se quebram em pequenos pacotes que podem coalescer.

Apesar dessas limitações, é possível inferir que o leito, devido à propriedade de fluidez, constitui um ótimo meio para transporte de partículas sólidas em linhas, por ser particularmente simples e econômico, sendo uma alternativa viável aos equipamentos que

fazem esse tipo de trabalho, os quais costumam ser complexos e caros. Além disso, o controle do comprimento do leito é facilmente estabelecido pela passagem das partículas de um leito para outro por meio da gravidade. Contudo, a aplicação vai muito além do simples transporte de partículas. O sistema de fluidização apresenta muitas vantagens úteis, dentre as quais as que mais se destacam são o bom controle de temperatura e as boas taxas de transferência de calor. Além disso, destacam-se a possibilidade de conduzir reações catalíticas e a operação contínua do processo.

O bom controle de temperatura e a boa taxa de transferência de calor são fundamentais para a maioria dos processos. No caso do leito fluidizado, essa temperatura é mantida constante graças à agitação das partículas, que inibe a formação de pontos locais de calor e frio. As taxas de transferência de calor são elevadas graças ao íntimo contato que as partículas sólidas apresentam com o meio. Esse comportamento é fundamental para que o leito fluidizado seja amplamente utilizado em processos que apresentam reações catalíticas. Para esse tipo de reação, devido à fragilidade do catalisador, entre outros fatores, a temperatura deve também ser mantida em uma faixa muito estreita de variação. Além disso, o meio fluidizado é excelente para promover o contato efetivo entre as partículas e o gás da reação catalítica (DAVIDSON e HARRISON, 1963).

O último ponto de vantagens do leito fluidizado, e não menos importante, é o fato dessa conformação ser capaz de tratar partículas sólidas como se fossem líquidos. Na hora da manipulação, esse aspecto facilita o desenho do processo contínuo e a entrada e retirada de partículas (DAVIDSON e HARRISON, 1963).

Esse processo apresenta, contudo, algumas desvantagens para algumas aplicações. Por exemplo, nos casos em que a reação se desenvolve melhor com gradientes de temperatura ao longo do reator, o rápido alcance da temperatura de equilíbrio que o leito fluidizado proporciona faz com que esse processo não seja viável para esse tipo de reação. Nos casos em que as partículas não conseguem fluir livremente ou se aglomeram ao longo do reator, a fluidização é difícil de ser atingida. As características das bolhas de gás podem provocar dificuldades mecânicas e químicas quando algumas bolhas são capazes de carrear partículas consigo, diminuindo a eficiência total do contato de interesse entre as partículas e o gás (DAVIDSON e HARRISON, 1963).

2.6.1. Formação da bolha no leito fluidizado

Vários experimentos realizados ao longo da história têm comprovado que as bolhas formadas no leito fluidizado realizam o movimento de ascensão, como se estivessem em um meio líquido de baixa viscosidade; porém, essa comparação pode ser feita com certa limitação. Para que se forme bolha em um meio líquido, basta que seja soprado ar fortemente por um orifício imerso no meio líquido. Se for mantido um fluxo de ar estável, forma-se uma colônia de bolhas. Uma vez que esse fenômeno é estudado e bastante consolidado, foram feitos experimentos no leito, a partir dos quais ficou comprovado que é necessário fluidizar o leito incipientemente por um fluxo de ar uniforme separado para que o meio tenha propriedades semelhantes às de líquido. Portanto, a formação da bolha do leito é tal que a sua formação se assemelha à um líquido invíscido (DAVIDSON e HARRISON, 1963).

No processo de formação da bolha no meio líquido, a frequência e o tamanho dessa bolha são governados por diferentes aspectos, a depender da intensidade do fluxo de ar. Quando a taxa de alimentação de ar é baixa, essas propriedades são orientadas pelo balanço entre a tensão superficial e as forças flutuantes (empuxo, atrito, amortecimento, *etc.*). Quando a taxa de alimentação de ar é alta, o leito se encontra fluidizado, e, portanto, a tensão superficial é considerada igual a zero. A inércia do líquido deslocado pelo gás é, então, o fator determinante do tamanho e da frequência das bolhas formadas. Para taxas ainda mais altas de alimentação de ar, a própria emissão de ar pelo orifício é capaz de formar como um jato, que se divide em bolhas (DAVIDSON e HARRISON, 1963).

Em líquidos reais, usados em equipamentos reais de engenharia química, o regime de movimentação do meio é tal que a tensão superficial e o momento de emissão do ar são negligenciáveis. Além disso, se o fluxo de ar é garantido, o fenômeno pode ser abordado de uma maneira mais simplificada. Isto ocorre porque a bolha é considerada formada a partir da passagem do ar pelo orifício e expansão homogênea ao longo de todas as direções, formando uma bolha de formato esférico (DAVIDSON e HARRISON, 1963). Partindo desse pressuposto, vários experimentos de formação de bolha de ar em água líquida por um único orifício foram realizados, dos quais foi possível inferir que essa teoria dá uma boa aproximação do que realmente acontece na prática, desviando-se entre si devido aos seguintes aspectos:

- A bolha formada em um líquido de tensão superficial nula deve sofrer distorções, à medida que ela ascende ao longo do líquido, e não necessariamente ser esférica. Isto acontece porque a pressão interna ao longo de toda a superfície da bolha é constante, uma vez que ela está toda preenchida de ar. Os elementos de líquido ao redor da bolha, no entanto, apresentam acelerações diferentes, devido ao movimento inicial de formação da bolha, que separa o fluxo, sendo a parte inferior mais rápida do que a superior (WALTERS e DAVIDSON, 1963);
- Na região logo acima do orifício pelo qual o ar entra, existe uma corrente de circulação do líquido, provocada pelo ar. Por isso, há prejuízos quando se considera que a bolha se forma em um líquido estagnado, como sugerido com frequência. O que acontece, na verdade, é que a bolha é formada em uma corrente ascendente a qual ela promove. Isso acontece porque o líquido deslocado pela bolha, quando ela ascende, não retorna ao seu ponto inicial, mas é deslocado em direção ao movimento da bolha, gerando o *drift* das partículas presentes no leito fluidizado e garantindo a corrente de circulação próxima ao orifício, em especial devido ao arraste de líquido abaixo de cada bolha (DAVIDSON e HARRISON, 1963);
- A teoria proposta não leva em consideração as aglomerações de bolhas que acontecem em leitos com altas taxas de alimentação de ar em que, portanto, o volume de bolhas medido é maior do que o volume esperado (WALTERS, 1962);
- Bolhas são formadas a partir de vários orifícios e não de um único orifício. A presença de um orifício influencia o comportamento dos outros, do mais próximo até o mais distante dos orifícios. Além disso, na operação real existe variação de fluxo de ar na formação da bolha, devido à queda de pressão através do orifício, exceto para o caso de fluxos muito rápidos. Dessa maneira, a teoria prediz valores de volumes de bolhas menores do que o que se observa (DAVIDSON e HARRISON, 1963).

Apesar desses fatores contraditórios, a teoria proposta exprime o que acontece durante a formação de bolhas no leito fluidizado com razoável acurácia de aproximação. Tudo o que foi dito sobre o modelo desenvolvido para um único orifício pode ser aplicado para o caso de placas perfuradas, com orifícios paralelos, mais comuns na indústria. Todo excesso de ar acima do mínimo requerido para fluidizar o leito passa por ele como bolhas (KUNII e LEVENSPIEL, 1991).

2.7. Comentários finais

Os aspectos fundamentais aqui abordados sobre o leito fluidizado, a polimerização e o polímero são importantes para compor o entendimento do processo de polimerização de etileno em leito fluidizado, pois este é constituído por princípios que envolvem esses temas. Embora já se tenha bastante domínio sobre eles e algumas características não tenham sido abordadas, neste capítulo é dado ênfase ao que é mais relevante e influente no sistema estudado no presente trabalho, de maneira a dar suporte ao que se pretende desenvolver.

Capítulo 3

Modelo Fluidodinâmico

Há muito tempo se estuda o leito fluidizado e os fenômenos envolvidos nesse processo, que tem se mostrado muito rentável e eficiente para a secagem de produtos como o cloreto de sódio e bicarbonato de sódio; o tratamento de resíduos industriais; a queima de enxofre, biomassa e carvão mineral; a gaseificação de carvão; além de processos de polimerização. Um dos primeiros estudos realizados sobre esse tema foi o de DAVIDSON e HARRISON (1963), seguido do estudo de KUNII e LEVENSPIEL (1969), a partir dos quais vários outros foram desenvolvidos, avaliando os muitos aspectos que envolvem esse processo, a partir de diferentes considerações e hipóteses.

No presente estudo, que trata o reator de leito fluidizado do tipo borbulhante, admite-se que existem três fases, das quais uma é a fase densa composta por gás e partículas sólidas, chamada emulsão; outra é uma fase gasosa livre de qualquer partícula sólida; e uma outra é correspondente às partículas sólidas suspensas dentro do reator. O gás que é alimentado ao fundo do reator por um distribuidor é separado na fase bolha e na fase emulsão, ao passo que o catalisador alimentado por cima do vaso de reação é também dividido nas fases emulsão e sólida (FERNANDES e LONA, 2001).

Para descrever a fluidodinâmica do processo e caracterizá-la, equações constitutivas bem estabelecidas e reconhecidas devem ser tomadas como base para estudar esse processo, as quais são apresentadas e discutidas neste capítulo. Neste capítulo, também é feita a revisão bibliográfica relacionada à formulação matemática fluidodinâmica do leito. Por tratar de equações muitas vezes empíricas e diferentes entre si, ao final da apresentação devem ser esclarecidas as equações de fato adotadas no presente trabalho.

3.1. Velocidade mínima de fluidização

A velocidade mínima de fluidização é a velocidade a partir da qual o leito deixa de ser estagnado e passa ao estado fluidizado. É, portanto, o estado de transição entre o leito fixo e o leito fluidizado. Nesse momento, a força de arrasto do gás, que passa pelo leito poroso, aumenta ao ponto de ser igual ao peso das partículas sólidas do leito, movimentando essas partículas (KUNII e LEVENSPIEL, 1969).

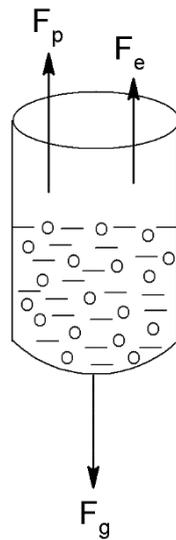


Figura 3.1: Representação das forças presentes no leito.

Para que se atinja a velocidade mínima de fluidização (U_{mf}), a soma da força de pressão (F_p) e do empuxo (F_e) se igualam à força peso das partículas (F_g) (ver Figura 3.1):

$$F_g = F_p + F_e \quad (3.1)$$

em que

$$F_p = (\Delta P)A_t \quad (3.2)$$

$$F_g = m_p g = \rho_s A_t L (1 - \varepsilon) g \quad (3.3)$$

$$F_e = m_{deslocado} g = \rho_g A_t L (1 - \varepsilon) g \quad (3.4)$$

sendo que ΔP é a queda de pressão (g/cm.s), m_p é a massa da partícula (g), g é a aceleração da gravidade (cm/s²), A_t é a área da seção transversal do reator (cm²), L é o comprimento do reator (cm), $m_{deslocado}$ é a massa do líquido deslocado (g), ε é a porosidade do leito, ρ_s é a densidade do sólido (g/cm³) e ρ_g é a densidade do gás (g/cm³).

Substituindo as Equações (3.2), (3.3) e (3.4) em (3.1), obtém-se a Equação (3.5):

$$\rho_s A_t L (1 - \varepsilon) g = (\Delta P) A_t + \rho_g A_t L (1 - \varepsilon) g \quad (3.5)$$

que pode ser simplificada para:

$$\frac{\Delta P}{L_{mf}} = (\rho_s - \rho_g) (1 - \varepsilon_{mf}) g \quad (3.6)$$

em que L_{mf} e ε_{mf} são o comprimento do leito (cm) e a porosidade do leito, nas condições de mínima fluidização.

Para um aumento na velocidade de fluxo do fluido no leito empacotado com partículas esféricas, o ponto de fluidização incipiente é atingido quando as partículas são suportadas pelo fluido, sob a velocidade U_{mf} , que é dada por Carman-Kozeny (RIVAS, 2012):

$$U_{mf} = 0,0055 \left[\frac{\varepsilon_{mf}^3}{(1 - \varepsilon_{mf})^2} \right] \left(\frac{-\Delta P}{\mu L d_p^2} \right) \quad (3.7)$$

em que d_p é o diâmetro da partícula (cm) e μ é a viscosidade dinâmica do fluido (g/cm.s). Substituindo a Equação (3.6) na Equação (3.7):

$$U_{mf} = 0,0055 \left(\frac{\varepsilon_{mf}^3}{1 - \varepsilon_{mf}} \right) \left[\frac{(\rho_s - \rho_g) g}{\mu d_p^2} \right] \quad (3.8)$$

Essa equação é aplicável apenas nas condições de fluxo laminar e para baixos valores de Reynolds; ou seja, é restrita para partículas finas. Quando o regime de fluxo

está acima da faixa correspondente a de Carman-Kozeny, é necessário usar uma equação mais genérica de queda de pressão no leito, tais como as equações de Blake, Carman ou Ergun (RIVAS, 2012). Logo, adicionando à queda de pressão as condições viscosas e inerciais, é estabelecida uma fórmula capaz de obter estimativas razoáveis da queda de pressão normalmente encontrada nas faixas operacionais comuns do leito empacotado, a qual vem da formulação de perda de carga para regimes laminares e turbulentos de um fluido deslocando-se em um leito poroso fixo, chamada equação de Ergun (BIRD *et al.*, 1960), dada por:

$$\frac{\Delta P}{L_{mf}} = \frac{150\mu U_{mf} (1 - \varepsilon_{mf})^2}{\Phi_p^2 dp^2 \varepsilon_{mf}^3} + \frac{1,75\rho_g U_{mf}^2 (1 - \varepsilon_{mf})}{\Phi_p dp \varepsilon_{mf}^3} \quad (3.9)$$

em que Φ_p é a esfericidade da partícula; sendo o primeiro termo correspondente à viscosidade e o segundo correspondente à inércia. Combinando as Equações (3.6) e (3.9), obtém-se a velocidade mínima de fluidização (cm/s):

$$(\rho_s - \rho_g)(1 - \varepsilon_{mf})g = \frac{150\mu U_{mf} (1 - \varepsilon_{mf})^2}{\Phi_p^2 dp^2 \varepsilon_{mf}^3} + \frac{1,75\rho_g U_{mf}^2 (1 - \varepsilon_{mf})}{\Phi_p dp \varepsilon_{mf}^3} \quad (3.10)$$

Para Regime Laminar ($Re_{mf} < 20$): $\frac{1,75\rho_g U_{mf}^2 (1 - \varepsilon_{mf})}{\Phi_p dp \varepsilon_{mf}^3} \approx 0$

$$(\rho_s - \rho_g)(1 - \varepsilon_{mf})g = \frac{150\mu U_{mf} (1 - \varepsilon_{mf})^2}{\Phi_p^2 dp^2 \varepsilon_{mf}^3} \quad (3.11)$$

$$U_{mf} = \frac{1}{150} (\Phi_p dp)^2 \frac{(\rho_s - \rho_g)}{\mu} g \frac{\varepsilon_{mf}^3}{(1 - \varepsilon_{mf})} \quad (3.12)$$

Para Regime Turbulento ($Re_{mf} > 1000$): $\frac{150\mu U_{mf} (1 - \varepsilon_{mf})^2}{\Phi_p^2 dp^2 \varepsilon_{mf}^3} \approx 0$

$$(\rho_s - \rho_g)(1 - \varepsilon_{mf})g = \frac{1,75\rho_g U_{mf}^2 (1 - \varepsilon_{mf})}{\Phi_p d_p \varepsilon_{mf}^3} \quad (3.13)$$

$$U_{mf} = 0,756 \left[\frac{(\rho_s - \rho_g)g\Phi_p d_p \varepsilon_{mf}^3}{\rho_g} \right]^{0,5} \quad (3.14)$$

Multiplicando a Equação (3.10) por $\frac{\rho_g d_p^3}{\mu^2(1-\varepsilon_{mf})}$:

$$\frac{(\rho_s - \rho_g)\rho_g g d_p^3}{\mu^2} = \frac{150U_{mf}\rho_g d_p}{\Phi_p^2 \mu} \left(\frac{1 - \varepsilon_{mf}}{\varepsilon_{mf}^3} \right) + \frac{1,75\rho_g^2 d_p^2 U_{mf}^2}{\Phi_p \mu^2 \varepsilon_{mf}^3} \quad (3.15)$$

Utilizando o número de Arquimedes (Ar), que serve para determinar o movimento de fluidos causado pela diferença de densidades e definido como razão entre as forças gravitacionais e as forças viscosas:

$$Ar = \frac{g d_p^3 \rho_g (\rho_s - \rho_g)}{\mu^2} \quad (3.16)$$

e o número de Reynolds nas condições de mínima fluidização, dado por:

$$Re_{mf} = \frac{\rho_g U_{mf} d_p}{\mu} \quad (3.17)$$

substituindo-os na Equação (3.15), chega-se à Equação (3.18) geral:

$$Ar = 150 \left(\frac{1 - \varepsilon_{mf}}{\varepsilon_{mf}^3 \Phi_p^2} \right) Re_{mf} + 1,75 \left(\frac{1 - \varepsilon_{mf}}{\varepsilon_{mf}^3 \Phi_p} \right) Re_{mf}^2 \quad (3.18)$$

Chamando $\left(\frac{1 - \varepsilon_{mf}}{\varepsilon_{mf}^3 \Phi_p^2} \right) = K1$ e $1,75 \left(\frac{1 - \varepsilon_{mf}}{\varepsilon_{mf}^3 \Phi_p} \right) = K2$, a Equação (3.18) pode ser escrita como:

$$Re_{mf}^2 + \frac{K_2}{K_1} Re_{mf} - \frac{Ar}{K_1} = 0 \quad (3.19)$$

Resolvendo a Equação (3.19) por Baskara, a única raiz positiva com significado físico é:

$$Re_{mf} = \left[\left(\frac{K_2}{2K_1} \right)^2 + \frac{1}{K_1} Ar \right]^2 - \frac{K_2}{2K_1} \quad (3.20)$$

em que K_1 e K_2 foram comprovados serem valores aproximadamente constantes para diferentes tipos de partículas sob diversas condições (WEN e YU, 1966). Valores típicos de K_1 e K_2 são apresentados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Relação de K_1 e K_2 adotado em outros trabalhos (adaptado de KUNII e LEVENSPIEL, 1991).

Trabalho de Pesquisa	$\frac{K_2}{2K_1}$	$\frac{1}{K_1}$
WEN e YU (1966)	33,7	0,0408
RICHARDISON (1971)	25,7	0,0365
SAXENA e VOGEL (1977)	25,3	0,0571
BABU <i>et al.</i> (1978)	25,3	0,0651
GRACE (1982)	27,2	0,0408
CHITESTER <i>et al.</i> (1984)	28,7	0,0494

Por definição, a velocidade mínima de fluidização é calculada segundo:

$$U_{mf} = \frac{\mu}{d_p \rho_g} Re_{mf} \quad (3.21)$$

Usando os valores recomendados por WEN e YU (1966), temos a velocidade mínima de fluidização utilizada neste trabalho:

$$U_{mf} = \frac{\mu}{d_p \rho_g} [(1135,7 + 0,0484Ar)^{0,5} - 33,7] \quad (3.22)$$

Com tudo isso, é possível calcular a velocidade mínima de fluidização, que é a medida mais necessária para o dimensionamento de um reator de leito fluidizado. No caso do leito em questão, o cálculo da velocidade mínima de fluidização é feito pela Equação (3.22).

3.2. Porosidade de mínima fluidização

A porosidade do leito corresponde à relação entre o volume total de vazios entre as partículas do leito e o volume total ocupado pelo leito, sendo que a porosidade de mínima fluidização é a porosidade encontrada no leito sob as condições mínimas de fluidização. Este parâmetro pode ser calculado com a equação desenvolvida por BROADHURST e BECKER (1975), no trabalho em que foram variados o diâmetro da partícula ($700 < dp < 1100$ mm), as densidades da fase sólida ($1300 < \rho_s < 7600$ kg/m³) e da fase gasosa ($0,17 < \rho_g < 5,2$ kg/m³), a altura do leito fixo (1 a 60 vezes o diâmetro da coluna) e o diâmetro da coluna (de 0,025 a 0,21 m). Como resultado, BROADHURST e BECKER (1975) obtiveram a Equação (3.18) a seguir:

$$\varepsilon_{mf} = 0,586 \Phi_p^{-0,72} \frac{1}{Ar^{0,029}} \left(\frac{\rho_g}{\rho_s} \right)^{0,021} \quad (3.23)$$

que é aplicada para a faixa de condições: $0,85 < \Phi_p \leq 1$, $4,3.10^4 < Ar < 1,5.10^5$ e $250 < \frac{\rho_s}{\rho_g} < 1,5.10^5$; e utilizada em vários trabalhos, tais como CHOI e RAY (1985), IBREHEM *et al.* (2009), HARSHE *et al.* (2004), entre outros.

3.3. Diâmetro da bolha

Como foi dito anteriormente, à medida que passa pelo distribuidor e encontra um meio com características de líquido invíscido, o gás forma bolhas que não necessariamente seguem caminhos isolados e lineares. Eventualmente, as bolhas se cruzam e sofrem coalescência, formando bolhas maiores, cujo tamanho vai ser tanto maior quanto mais choques houver, desde que não ultrapassem um valor máximo de diâmetro, a partir do qual a tensão superficial não é capaz de armazenar tanta quantidade de gás no seu interior, e a bolha estoura (DAVIDSON e HARRISON, 1963).

Não levar em consideração esse fenômeno, em princípio deve acarretar prejuízo para o modelo, uma vez que a velocidade da bolha é diretamente afetada pelo seu diâmetro; conseqüentemente, também é afetada a velocidade da emulsão. Além disso, a taxa de transferência de massa entre as fases bolha e emulsão também está diretamente relacionada com o diâmetro da bolha, de modo que quanto maior for a bolha menor é a área de contato e, portanto, menor é a taxa de troca de massa com a emulsão (MCAULEY *et al.*, 1994).

Alguns estudos foram feitos para provar a importância de considerar a variação do tamanho da bolha no leito fluidizado. DAVIDSON e HARRISON (1963) criaram uma correlação para o tamanho máximo da bolha e, comparando esse modelo com o desenvolvido por CHOI e RAY (1985), em que o diâmetro foi admitido constante, MCAULEY *et al.* (1994) verificaram que o tamanho máximo da bolha é um parâmetro crítico que afeta a temperatura e a concentração da emulsão no estado estacionário. HATZANTONIS *et al.* (2000), em seu lugar, estudaram o efeito da distribuição do tamanho das bolhas sobre o desempenho do reator e descobriram que o modelo, ao considerar o tamanho da bolha constante, subprediz a massa molar média do polímero, em comparação com um modelo que considera o crescimento da bolha. Além disso, esses autores viram que o impacto de considerar o tamanho máximo da bolha no modelo de predição de temperatura, para o caso de diâmetro menor, é significativamente menor do que no modelo de diâmetro constante. Por fim, os autores descobriram que, embora não tenha afetado consideravelmente a dinâmica do processo, o modelo de variação do diâmetro da bolha foi o que melhor permitiu representar o comportamento do processo, constituindo, por isso, um parâmetro fundamental do reator.

Tendo isso estabelecido, admite-se que o modelo proposto por MORI e WEN (1975), em que o diâmetro da bolha aumenta por causa do fenômeno de coalescência provocado pela fluidização do meio à medida que ela percola o leito verticalmente, é correto. Há, portanto, uma variação axial e não radial da bolha, em que pode ser observado um diâmetro mínimo e um diâmetro máximo como limites atingíveis nas condições do leito (MORI e WEN, 1975). Com isso, o diâmetro da bolha pode ser calculado por:

$$d_b = d_{bm} - (d_{bm} - d_{b0})e^{\frac{-0,3z}{D}} \quad (3.24)$$

em que d_b é o diâmetro da bolha (cm), d_{bm} é o diâmetro máximo da bolha (cm), d_{b0} é o seu diâmetro mínimo (cm), z é a posição axial no reator e D o diâmetro do reator (cm). O diâmetro mínimo da bolha, por sua vez, pode ser calculado como foi proposto por MORI e WEN (1975), a depender do tipo de distribuidor de gás utilizado:

Placa perfurada:

$$d_{b0} = 0,347 \left(\frac{A_t(U_0 - U_{mf})}{nd} \right)^{0,4} \quad (3.25)$$

em que nd é o número de orifícios e U_0 a velocidade incipiente do gás (cm/s).

Placa porosa:

$$d_{b0} = 0,0376(U_0 - U_{mf})^2 \quad (3.26)$$

No caso do diâmetro máximo da bolha, considera-se que ela ocorre quando todo o gás, com quantidade superior à necessária para a fluidização mínima, se aglomera e forma uma única bolha durante a percolação pelo leito (MORI e WEN, 1975).

$$d_{bm} = 0,652(A_t(U_0 - U_{mf}))^{0,4} \quad (3.27)$$

em que $U_0 - U_{mf}$ é o fluxo visível de gás na bolha, decorrente da consideração de continuidade, que representa também o aumento de velocidade devido às interações das bolhas.

3.4. Velocidade incipiente de gás

A melhor maneira para obter o valor da velocidade incipiente (U_0) é medir a queda de pressão ao longo do leito de partículas como função do crescimento ou do decrescimento das taxas de alimentação de gás. Essa medida pode ser feita experimentalmente em laboratório e eventualmente aumentada para a escala da planta, com confiança razoável, nas mesmas condições de pressão e temperatura. Os valores obtidos geram um gráfico do tipo da Figura 2.11, em que U_0 é a velocidade correspondente ao ponto D (que nem sempre é um ponto bem definido). No entanto, na prática, reproduzir as condições reais da planta em escala laboratorial é quase impossível, devido às altas pressões e temperaturas, bem como aos efeitos do projeto dos equipamentos sobre o comportamento do leito (DAVIDSON e HARRISON, 1963).

Uma vez que a velocidade U_0 nada mais é do que a velocidade em que o fluido é capaz de gerar uma queda de pressão através do leito fixo de partícula equivalente ao peso do leito por unidade de secção transversal, a dificuldade primordial está em encontrar essa velocidade. Para entender melhor como chegar a esse valor, é preciso entender o conceito de queda de pressão ao longo do leito particulado fixo (DAVIDSON e HARRISON, 1963).

Ao considerar o escoamento do fluido ao longo do leito fixo de partículas, sob pressão constante, KOZENY (1927) e CARMAN (1937) sugeriram uma visão simplificada que admite equivalência entre a passagem tortuosa da partícula, ao longo do leito empacotado, e a passagem da partícula sozinha (com mesmos volume e área superficial). Quando o fluxo de fluido é paralelo à passagem, o coeficiente de fricção (c_f) está diretamente relacionado com o número de Reynolds, equacionados por:

$$c_f = \frac{2\tau_0}{\rho_g U_m^2} \quad (3.28)$$

$$Re = \frac{\rho_g U_m d_H}{\mu} \quad (3.29)$$

em que τ_0 é a tensão de cisalhamento da parede (g/cm.s^2), U_m é a velocidade na passagem (cm/s) e d_H é o diâmetro hidráulico (cm). Atualmente existem inúmeras medidas dessas relações para diferentes valores geométricos, velocidades de escoamento e tipos de leito (DAVIDSON e HARRISON, 1963).

A partícula, de acordo com esse estudo, deve seguir um caminho como o traçado na Figura 3.2, que mostra o comprimento L e a área da secção transversal A_m do volume onde estão contidas as partículas, a direção do fluxo e o ângulo λ de inclinação ao longo dessa direção.

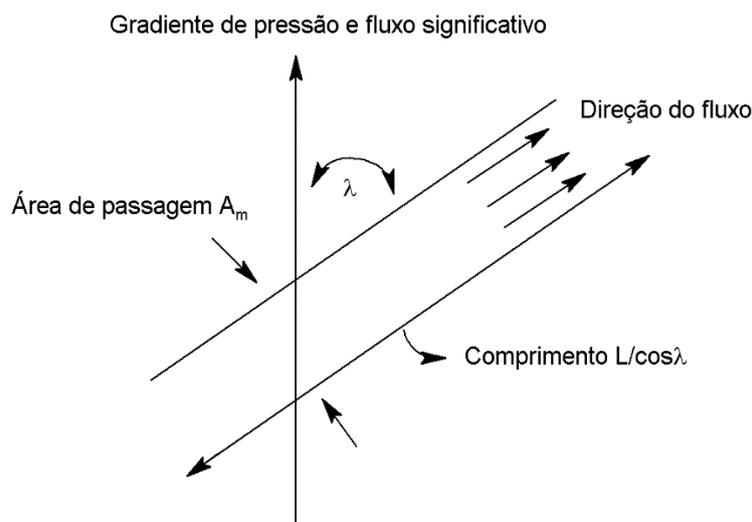


Figura 3.2: Representação do escoamento no leito (adaptado de DAVIDSON e HARRISON, 1963).

Sabendo que o volume da passagem $LA_m/\cos\lambda$ é equivalente ao volume poroso $L\varepsilon$, então:

$$\varepsilon = \frac{A_m}{\cos\lambda} \quad (3.30)$$

O diâmetro hidráulico, por sua vez, que determina a relação entre a área da secção transversal e o perímetro molhado da região anular (BOURGOYN *et al.*, 1991), é dado

por $4A_m/l$. Sabendo que a área superficial da passagem na parede $Ll/\cos\lambda$ é igual a aL , em que a é a área superficial por unidade de volume empacotado (cm^2/cm^3) e l é o perímetro de passagem (cm), podemos achar o diâmetro hidráulico:

$$d_H = \frac{4\varepsilon}{a} \quad (3.31)$$

Em seu lugar, o fluxo através da passagem é dado por $U_m A_m = U$, sendo que U é a velocidade superficial (cm/s); ou seja:

$$U_m = \frac{U}{\varepsilon \cos\lambda} \quad (3.32)$$

Além disso, sabendo que o fluxo causado pelo gradiente de pressão promove uma tensão de cisalhamento nas paredes, este valor é dado por:

$$\tau_0 = \frac{\Delta P A_m \cos\lambda}{Ll} = \frac{\Delta P \varepsilon \cos\lambda}{La} \quad (3.33)$$

Substituindo as Equações (3.31), (3.32) e (3.33) nas Equações (3.28) e (3.29):

$$c_f = \frac{2\Delta P}{\rho U^2 L} \left(\frac{\varepsilon^3 \cos^3\lambda}{a} \right) \quad (3.34)$$

$$Re = \frac{\rho U}{\mu} \left(\frac{4}{a \cos\lambda} \right) \quad (3.35)$$

Dessa maneira, sabendo que o fator de fricção (f) e Re se relacionam tal como CARMAN (1937) destaca em seu estudo, em que $f = \frac{90(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3 Re}$, é possível achar relações que calculam a velocidade incipiente de gás U_0 como, por exemplo, a correlação de ERGUN (1952), para altos valores de Re , em que $f = \frac{150}{Re} + 75$, e a equação de Poiseuille, aplicada para baixos valores de Re , em que $c_f = \frac{16}{Re}$:

$$\frac{\Delta P}{L} = \left(\frac{72}{\cos^2 \lambda} \right) \frac{\mu U_0 (1 - \varepsilon)^2}{d_p^2 \varepsilon^3} \quad (3.36)$$

Devido à dificuldade de achar a porosidade na condição incipiente (ε_0), é tomado como razoável que as partículas esféricas estejam livres no modo de empacotamento e que estejam em contato umas com as outras; ou seja, as partículas esféricas seguem o modo cúbico de empacotamento, com $\varepsilon_0 = \frac{1}{6}(6 - \pi) = 0,476$ para a fluidização incipiente, que é um valor esperado para partículas esféricas de tamanho uniforme, uma vez que esse valor fica na faixa de 0,4 e 0,5 para fluidização incipiente (DAVIDSON e HARRISON, 1963). Substituindo esse valor e o valor médio de Carman $\frac{72}{\cos^2 \lambda} = 180$ na Equação (3.36), obtém-se:

$$\frac{\Delta P}{L} = \frac{459 \mu U_0}{d_p^2} \quad (3.37)$$

Sabendo que a queda de pressão ao longo do reator na fluidização incipiente é dada por:

$$\frac{\Delta P}{L} = (\rho_s - \rho)g(1 - \varepsilon_0) \quad (3.38)$$

Substituindo a Equação (3.38) na Equação (3.37), o cálculo da velocidade incipiente U_0 (cm/s) pode se dar por:

$$U_0 = 0.00114 g d_p^2 \frac{(\rho_s - \rho)}{\mu} \quad (3.39)$$

Partindo desse princípio, vários outros modelos foram propostos como, por exemplo, o modelo de LEVA (1959), que utilizou valores experimentais de porosidade na fluidização incipiente, gerando a equação:

$$U_0 = 0.0007Re_0^{-0.063}gd_p^2 \frac{(\rho_s - \rho)}{\mu} \quad (3.40)$$

Outro exemplo é o trabalho de ROWE (1961), que apresentou experimentos realizados com água fluindo ao longo de um leito de partículas esféricas, medindo a força de arrasto na esfera. Observou-se que a força sobre uma esfera simples no leito empacotado foi 68,5 vezes a força em uma esfera isolada sob uma mesma velocidade superficial. Sabendo que o cálculo da força de arrasto ($g \cdot \text{cm/s}^2$) sobre uma partícula é dado pela lei de Stokes por $F = 3\pi\mu U d_p$ (DAVIDSON e HARRISON, 1963), para pequenos números de Reynolds, substituindo em F o valor de 68,5 e $(1 - \varepsilon) = \frac{1}{6}\pi d_p^3$, e relacionando:

$$68,5 \cdot 3\pi\mu U_0 d_p = (\rho_s - \rho)g \frac{d_p^3}{6} \quad (3.41)$$

chegou-se à equação de velocidade incipiente:

$$U_0 = 0.00081gd_p^2 \frac{(\rho_s - \rho)}{\mu} \quad (3.42)$$

Porém, BAEYENS e GELDART (1973) realizaram inúmeros experimentos em leito fluidizado, variando o diâmetro da coluna ($D = 5$ a 30 cm), as partículas sólidas ($\rho_s = 0,85$ a $2,8$ g/cm^3), bem como utilizando uma ampla faixa de tamanho de partícula ($d_p = 55$ a 3380 μm). Os autores constataram que nenhuma dessas variáveis afetou o *slugging*, exceto para o caso de coluna com diâmetros menores. Tendo isso em vista, KUNII e LEVENSPIEL (1991) concluíram que o *slugging* só acontece se a velocidade superficial do gás for superior à velocidade mínima de fluidização, aproximadamente três vezes maior que esse valor.

Desde então, tem-se adotado essa relação para estabelecer o valor da velocidade superficial do leito. Alguns dos valores sugeridos em trabalhos estão listados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2: Relação das velocidades superficiais de outros trabalhos.

Referências	U_0
BUKUR <i>et al.</i> (1974)	$\geq 2. U_{mf}$
CHOI e RAY (1985)	$5. U_{mf}$
MCAULEY <i>et al.</i> (1994)	$6. U_{mf} - 3. U_{mf}$
HATZANTONIS <i>et al.</i> (1998)	$> 10. U_{mf}$ $< 8. U_{mf}$
HATZANTONIS <i>et al.</i> (2000)	$3. U_{mf} - 8. U_{mf}$
FERNANDES e LONA (2001)	$6. U_{mf}$
MIRANDA (2014)	$4. U_{mf}$

Para este trabalho, foi adotada a velocidade incipiente igual a quatro vezes a velocidade mínima de fluidização ($U_0 = 4. U_{mf}$), como proposto por MIRANDA (2014).

3.5. Velocidade da bolha

Antes de falar sobre a velocidade da bolha, é necessário entender a velocidade de ascensão da bolha isolada, U_{br} . A análise do comportamento da bolha no leito fluidizado, como foi dito anteriormente, é feito comparando-o com o da bolha no meio líquido, partindo do princípio de que eles são semelhantes. Como a densidade do gás dentro da bolha é negligenciável, em relação à densidade do líquido fora da bolha, e graças também ao efeito de tensão superficial negligenciável, a pressão em torno da bolha é constante e uniforme (DAVIDSON *et al.*, 1985). Porém, DAVIES e TAYLOR (1950) observaram que essa condição de pressão uniforme não pode ser satisfeita se a bolha é considerada esférica e se deslocando em meio líquido invíscido. No entanto, uma maneira de manter a pressão constante na vizinhança da bolha é calcular a sua velocidade de ascensão (cm/s) por:

$$U_{br} = 0,711(gdb)^{0,5} \quad (3.43)$$

Quando as bolhas são sujeitas ao efeito da parede, a velocidade de ascensão é reduzida. Esse efeito da parede é desprezível para $D_e/D < 0,125$. Para $0,125 < D_e/D < 0,6$, o cálculo da velocidade da bolha é feito como sugerido por WALLIS (1969):

$$U_b = 1,13U_{br}\exp(-D_e/D) \quad (3.44)$$

em que D_e é o diâmetro da esfera que contém a bolha (cm).

Para $D_e/D > 0,6$, a velocidade da bolha é melhor determinada pelas dimensões do leito do que da bolha, pois o processo já atingiu o estágio de *slugging*, nesse ponto.

DAVIDSON e HARRISON (1963) sugeriram que a velocidade de cada bolha no leito fluidizado (cm/s) pode ser calculado como:

$$U_b = U_{br} + U_0 - U_{mf} \quad (3.45)$$

em que a adição de $U_0 - U_{mf}$ ao movimento de ascensão apresenta uma estimativa significativamente aproximada das interações entre as bolhas (GRACE e HARRISON, 1969; PARK *et al.*, 1969).

Substituindo a Equação (3.43) na Equação (3.45), chega-se à velocidade ascendente da bolha adotada neste trabalho:

$$U_b = 0,711(gdb)^{0,5} + U_0 - U_{mf} \quad (3.46)$$

3.6. Velocidade da emulsão

BUKUR *et al.* (1974) consideraram um reator de leito fluidizado com alimentação e retirada contínua de catalisador, com baixa concentração de reagente e, por isso, com mudanças na concentração e temperatura negligenciáveis. As partículas catalíticas apresentavam tamanho, formato e propriedades físicas uniformes, com tamanhos tão pequenos que não apresentavam resistência interna à transferência de massa e calor.

Segundo esse modelo, os estudiosos consideraram que o reator podia ser dividido em três fases: uma fase diluída e uma fase emulsão, sendo esta dividida em outras duas fases: gás e partícula sólida, como ilustrado na Figura 3.3.

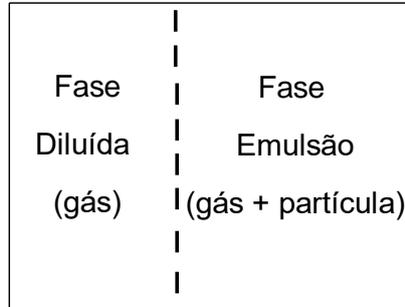


Figura 3.3: Esquema de representação das fases do leito.

Considerando que a vazão volumétrica de gás que atravessa a fase emulsão é igual à vazão de gás para a fluidização incipiente, isto é:

$$q_e = q_{mf} = U_{mf}A = U_e A_e = U_e(1 - \delta_b)\varepsilon_{mf}A \quad (3.47)$$

em que q_e e q_{mf} são as vazões volumétricas (cm^3/s), na emulsão e na condição mínima de fluidização, respectivamente, A_e é a área da fase emulsão (cm^2), U_e é a velocidade da emulsão (cm/s), δ_b é a fração volumétrica da bolha e A é a área do reator (cm^2), tem-se que a velocidade (cm/s) da fase denominada por emulsão, adotada neste trabalho, pode ser calculada por:

$$U_e = \frac{U_{mf}}{\varepsilon_{mf}(1 - \delta_b)} \quad (3.48)$$

3.7. Fração de volume das fases

3.7.1. Fase bolha

A quantidade de fase bolha presente no leito, em relação às outras fases, pode ser representada pela relação:

$$\delta_b = \frac{V_b}{V} \quad (3.49)$$

em que V_b representa o volume total das bolhas no leito (cm^3) e V o volume total do reator. Esse valor pode ser encontrado segundo as relações estabelecidas por KUNII e LEVENSPIEL (1991), que afirmam:

Para bolhas mais lentas, $U_b < U_e$

$$\delta_b = \frac{U_0 - U_{mf}}{U_b + 2 \cdot U_{mf}} \quad (3.50)$$

Para o caso de bolhas com velocidade intermediária, $\frac{U_{mf}}{\varepsilon_{mf}} < U_b < \frac{5 \cdot U_{mf}}{\varepsilon_{mf}}$

$$\left\{ \begin{array}{l} \delta_b = \frac{U_0 - U_{mf}}{U_b + U_{mf}} \end{array} \right. \quad (3.51a)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \delta_b = \frac{U_0 - U_{mf}}{U_b} \end{array} \right. \quad (3.51b)$$

o primeiro caso é usado quando $U_b \cong \frac{U_{mf}}{\varepsilon_{mf}}$ e o segundo é usado quando $U_b \cong \frac{5 \cdot U_{mf}}{\varepsilon_{mf}}$, sendo este último caso semelhante às condições do leito deste trabalho. Portanto, o cálculo da fração de bolha para o presente estudo é feito pela Equação (3.51b).

Para as bolhas mais rápidas, $U_b > \frac{5.U_{mf}}{\varepsilon_{mf}}$

$$\delta_b = \frac{U_0 - U_{mf}}{U_b - U_{mf}} \quad (3.52)$$

Em caso de fluidização vigorosa, $U_0 \gg U_{mf}$

$$\delta_b = \frac{U_0}{U_b} \quad (3.53)$$

Com tudo isso, ainda é possível perceber que as relações desenvolvidas por KUNII e LEVENSPIEL (1991), e adotadas pelos demais trabalhos desenvolvidos sobre leito fluidizado, levam em consideração apenas as relações fluidodinâmicas, sem atender necessariamente aos princípios termodinâmicos, que servem para calcular propriedades macroscópicas importantes de processos físicos e químicos (SMITH *et al.*, 2007).

Assim sendo, este trabalho diferencia-se dos demais, pois estabelece que a fração de bolha no leito pode ser calculada pela Equação (3.51b), desde que obedeça à restrição termodinâmica adotada, a qual explicita que os gases presentes no leito se comportam como gases ideais, ou seja, que atendam à Lei dos Gases Ideais ou equação de Clayperon:

$$PV = nRT \quad (3.54)$$

em que P é a pressão do sistema (atm), n é o número de moles de gás (adimensional), R é a constante universal dos gases ($\text{cm}^3 \cdot \text{atm} / \text{mol} / \text{K}$) e T é a temperatura do sistema (K).

3.7.2. Fase emulsão

A fração de gás contida na emulsão em relação às outras fases contidas no leito é representada pela relação:

$$\delta_e = \frac{V_e}{V} \quad (3.55)$$

em que V_e representa o volume total da emulsão no leito (cm^3). Essa fração pode ser calculada pela equação de KUNII e LEVENSPIEL (1991):

$$\delta_e = \varepsilon_{mf}(1 - \delta_b) \quad (3.56)$$

Por ser composta de uma porção gasosa e uma porção sólida, a fração gasosa da fase emulsão também deve obedecer à Lei dos Gases Ideais.

3.7.3.Fase sólida

A fração volumétrica da fase sólida, em relação às demais, por sua vez, pode ser representada pela relação:

$$\delta_s = \frac{V_s}{V} \quad (3.57)$$

em que V_s representa o volume total de sólido no leito (cm^3). A fração de sólido do leito pode ser calculado por:

$$\delta_s = 1 - (\delta_b + \delta_e) \quad (3.58)$$

A fase sólida, por sua vez, atende à restrição termodinâmica de que a densidade da fase é mantida constante, ou seja $\rho_s = cte$. Isso implica dizer que a fração de sólido, além de atender à restrição imposta ao gás, de maneira a garantir que a soma das frações das fases seja igual a 1, deve atender também à condição de invariabilidade de densidade da partícula polimérica.

3.8. Transferência de massa entre as fases

Admite-se que existe transferência de massa e calor entre as fases bolha e emulsão, e entre as fases emulsão e sólida. Como não há contato direto entre as fases bolha e sólida, não se considera transferência de massa entre elas. A transferência de massa entre a bolha e emulsão acontece conforme KUNII e LEVENSPIEL (1991) descrevem em seu trabalho, em que se considera a transferência da bolha para uma interface, a que eles chamam de nuvem, e, por fim, da nuvem para a emulsão, como representado pela Figura 3.4.

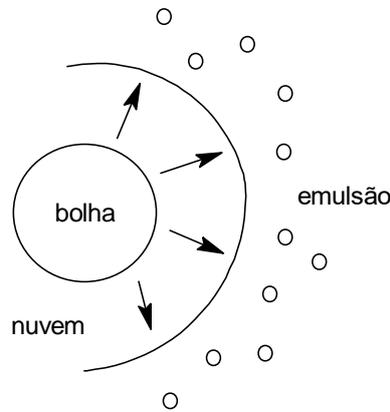


Figura 3.4: Esquema simplificado da transferência de massa entre as fases bolha e emulsão, passando pela nuvem (adaptado de IBREHEM *et al.*, 2009).

Fazendo-se um balanço de massa de transferência entre esses três componentes, tem-se que:

$$\begin{aligned} -\frac{1}{V_b} \frac{dN_i}{dt} &= -U_b \frac{dC_i}{dz} = K_{be}(C_{ib} - C_{ie}) = K_{bc}(C_{ib} - C_{ic}) \\ &= K_{ce}(C_{ic} - C_{ie}) \end{aligned} \quad (3.59)$$

em que t é o tempo (s), N_i é o número de moles do componente i que está sendo transferido, C_i é a concentração do componente i (g/cm³), C_{ib} é a sua concentração na fase bolha (g/cm³), C_{ic} sua concentração na nuvem (g/cm³) e C_{ie} sua concentração na fase emulsão (g/cm³).

Com isso, chega-se à relação entre os coeficientes:

$$\frac{1}{K_{be}} = \frac{1}{K_{bc}} + \frac{1}{K_{ce}} \quad (3.60)$$

em que K_{bc} é o coeficiente de transferência de massa entre a bolha e a nuvem (s^{-1}), K_{ce} é o coeficiente de transferência de massa entre a nuvem e a emulsão (s^{-1}), e K_{be} é o coeficiente de transferência de massa entre as fases bolha e emulsão (s^{-1}).

A partir do detalhamento do comportamento do gás que atravessa a bolha, é possível estimar cada um desses coeficientes. KUNII e LEVENSPIEL (1991) fizeram um estudo avaliando a transferência entre bolha e nuvem para o caso de $U_b > 5. U_{mf}/\varepsilon_{mf}$ e observaram que, para esse fenômeno, que envolve tanto o fluxo de alimentação quanto a difusão através das fronteiras da bolha, a retirada de traços do componente i da bolha pode ser representada por:

$$\frac{-dN_{ib}}{dt} = (q + k_{bc}S_{bc})(C_{ib} - C_{ic}) \quad (3.61)$$

em que S_{bc} é a área específica de transferência (cm^2), q é o fluxo de gás que entra ou sai da bolha (cm^3/s), o qual, de acordo com DAVIDSON e HARRISON (1963), é dado por:

$$q = \frac{3\pi}{4} U_{mf} d_b^2 \quad (3.62)$$

e k_{bc} é o coeficiente de transferência de massa entre a bolha e a nuvem em uma bolha esférica com difusão limitada por uma fina camada de interface, expresso por DAVIDSON e HARRISON (1963) como:

$$k_{bc} = 0,975 \mathcal{D}_g^{1/2} \left(\frac{g}{d_b} \right)^{1/4} \quad (3.63)$$

em que \mathcal{D}_g é o coeficiente de difusão molecular do gás no meio (cm^2/s).

Substituindo as Equações (3.62) e (3.63) nas Equações (3.59) e (3.61), obtém-se o coeficiente de transferência de massa entre a fase bolha e a nuvem (s^{-1}).

$$K_{bc} = 4,5 \left(\frac{U_{mf}}{d_b} \right) + 5,85 \left(\frac{\mathcal{D}_g^{1/2} g^{1/4}}{d_b^{5/4}} \right) \quad (3.64)$$

Para o caso da transferência de massa entre a nuvem e a emulsão, como não há fluxo de gás entre essas regiões, a taxa de transferência pode ser representada pela difusão da seguinte maneira (KUNII e LEVENSPIEL, 1991):

$$\frac{-dN_{ic}}{dt} = k_{ce} S_{ce} (C_{ic} - C_{ie}) \quad (3.65)$$

em que k_{ce} é o coeficiente de transferência de massa entre a nuvem e a emulsão em uma bolha esférica com difusão limitada por uma fina camada de interface, S_{ce} é a área específica de transferência entre a nuvem e a emulsão (cm²).

Como todos os elementos da interface que percorrem a bolha do topo ao fundo têm o mesmo tempo de exposição, o modelo de penetração de HIGBIE (1935), o qual determina que a transferência de massa é inversamente proporcional à raiz quadrada do tempo de contato de contato e diretamente proporcional à raiz quadrada da difusividade, representa bem esse processo, considerando que a bolha está em contato com o líquido invíscido (que é a emulsão), e que o componente de difusão penetra a uma pequena distância dentro da fase de interesse. Logo, k_{ce} é dado por:

$$k_{ce} = \cong \left(\frac{4\mathcal{D}_e \varepsilon_{mf}}{\pi t} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.66)$$

Quando a nuvem é fina ($d_c \cong d_b$ e $\frac{S_{bc}}{V_b} \cong \frac{6}{d_b}$) e o tempo de exposição do elemento na superfície da bolha é igual a $t = \frac{d_c}{U_b} \cong \frac{d_b}{U_b}$, em que d_c é o diâmetro da nuvem (cm), a Equação (3.65) ganha a forma:

$$K_{ce} \cong \left(\frac{4\mathcal{D}_e \varepsilon_{mf} U_b}{\pi d_b} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{S_{bc}}{V_b} \right) \cong 6,78 \left(\frac{\mathcal{D}_e \varepsilon_{mf} U_b}{d_b^3} \right)^{1/2} \quad (3.67)$$

em que \mathcal{D}_e é o coeficiente efetivo de difusão de gás na emulsão em leito fluidizado (cm^2/s), podendo ser aproximado por $\mathcal{D}_e \cong \mathcal{D}_g$. O coeficiente de transferência de massa entre nuvem e emulsão (s^{-1}) resulta em:

$$K_{ce} = 6,78 \left(\frac{\mathcal{D}_g \varepsilon_{mf} U_b}{d_b^3} \right)^{1/2} \quad (3.68)$$

Em seu lugar, o coeficiente de transferência de massa entre as fases emulsão e sólida pode ser calculado, considerando que o sólido, dito esférico e isolado, se move através de um leito fluido com velocidade U_s , sofrendo convecção forçada proveniente da vazão do fluido. CUSSLER (2007) define esse coeficiente de transferência de massa como:

$$K_s = \mathcal{D} (2 + 0,6 Re^{1/2} Sc^{1/3}) \quad (3.69)$$

em que \mathcal{D} é o coeficiente de difusão do gás na partícula e Sc corresponde ao número de Schmidt, dado por $Sc = \frac{\mu}{\rho \mathcal{D}}$.

3.9. Comentários finais

O modelo fluidodinâmico aqui desenvolvido é composto por equações constitutivas, que servem para calcular valores importantes no modelo matemático do processo de leito fluidizado, tais como a velocidade mínima de fluidização, a porosidade de fluidização mínima, velocidades das fases e frações volumétricas das fases, entre outros. Além disso, a partir dessas equações é possível representar o fenômeno de transferência de massa entre as fases e a influência da variação do tamanho da bolha sobre o modelo, que são importantes para entender como acontece o processo.

Ressalte-se que todas as equações apresentadas neste capítulo, selecionadas para representar o modelo fluidodinâmico deste trabalho, serão utilizadas na modelagem matemática do reator.

Capítulo 4

Modelo Cinético

Neste capítulo é apresentado o mecanismo cinético da polimerização de polietileno e são desenvolvidas as equações de taxa a serem usadas nos balanços de massa e de energia, representando a geração e/ou consumo das espécies químicas no processo de polimerização de polietileno em leito fluidizado. Ainda são abordados conceitos importantes para entender o mecanismo cinético adotado, a fim de prever certos comportamentos e fundamentar, com base em estudos anteriores, a escolha das considerações para desenvolver tal modelo.

O primeiro e um dos principais fundamentos para a modelagem cinética é o fato da reação ocorrer em catalisador e não na forma de radicais livres, como é comum encontrar nas reações de polimerização. Isto acontece porque as condições elevadas de temperatura e, principalmente, de pressão, que, em princípio, compunham o ambiente de polimerização de polietileno por via radicalar, fizeram com que outras alternativas (de condições mais brandas e favoráveis) fossem desenvolvidas. Nesse contexto, Ziegler e Natta estudaram e desenvolveram um tipo de catalisador, baseado em cloretos de titânio e compostos organometálicos de alquil alumínio, capaz de promover a reação de polietileno sob condições brandas de temperatura e pressão (COUTINHO *et al.*, 2003).

A esse tipo de reação que ocorre, suportada em catalisador, é dado o nome de reação por coordenação. O mecanismo de reação de polimerização por coordenação não é totalmente conhecido, embora muitos trabalhos já tenham sido desenvolvidos. A fim de estudá-lo, uma boa base sobre o que acontece na polimerização de polietileno em leito fluidizado é disponível. Merecem destaque os trabalhos de MCAULEY *et al.* (1990), que desenvolveram um modelo de copolimerização de etileno, utilizando catalisador Ziegler-Natta com dois tipos diferentes de sítio ativo, que tem sido um dos modelos mais utilizados em outras pesquisas (FERNANDES e LONA, 1999; MCAULEY *et al.*, 1994; ALIZADEH *et al.*, 2004; IBREHEM *et al.*, 2009; SHAMIRI *et al.*, 2012; entre outros). HUTCHINSON *et al.* (1992) são criadores do esquema elementar das etapas da reação

(ativação de sítio, propagação, transformação e transferência da cadeia, e desativação), que foram adotadas, posteriormente, em diversos outros estudos. (ZACCA *et al.*, 1996; HATZANTONIS *et al.*, 1998; HATZANTONIS *et al.*, 2000; FERNANDES e LONA, 2001).

No ano de 1992, ZABISKY *et al.* (1992), estudando a polimerização de produção de PELBD e de copolímeros de polietileno, desenvolveram um modelo mecanístico em que oxigênio pode atuar como iniciador, formando radicais livres que reagem com o monômero para formar peróxidos poliméricos que se decompõem para iniciar a reação, embora o oxigênio atue como inibidor em polimerizações de radicais livres a baixas temperaturas. Além disso, constataram que, atuando como iniciador, o oxigênio pode ser de dois tipos: rápido (causa pico acentuado de produção de calor na condição inicial) e lento (causa pico de produção de calor menos acentuado). Ainda observaram que a reação de transferência de cadeia para um agente de transferência de cadeia não afeta a taxa de reação quando a terminação bimolecular é controlada quimicamente, mas que pode reduzir a taxa de terminação, quando esta é controlada pela difusão.

HATZANTONIS *et al.* (2000) desenvolveram um mecanismo cinético da copolimerização de etileno com α -olefinas, enquanto IBREHEM *et al.* (2009) estudaram o efeito da porosidade e do tipo de sítio catalítico sobre as taxas de reação. Para isso, o modelo proposto considera as etapas de difusão, absorção, reação, dessorção e difusão do reagente, as quais envolvem a relação entre monômero e a partícula catalítica. Assim, foi observado que a absorção e a dessorção de monômero sobre os sítios podem constituir as etapas mais lentas e limitantes de reação.

SHAMIRI *et al.* (2012) propuseram um mecanismo cinético em que se considerava que o catalisador apresenta múltiplos sítios ativos. Contudo, apesar desses sítios controlarem a massa molar e a composição do produto final, ainda não se sabe se todos os sítios seguem o mesmo mecanismo cinético (XIE *et al.*, 1994; MCAULEY *et al.*, 1994; HATZANTONIS *et al.*, 1998).

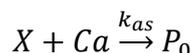
Com base nos resultados disponíveis, sabe-se que o monômero é usualmente pré-polimerizado no catalisador e que a polimerização por coordenação pode ser limitada pela difusão do monômero, que se encontra inicialmente disperso no meio reacional e se adsorve na superfície da partícula catalítica e inicia a fase polimérica (XIE *et al.*, 1994). O polímero formado se acumula no interior da partícula de polímero que contém o catalisador. Por fim, o que se obtém são partículas de polímero formadas por agregados

de partículas menores, cuja morfologia final depende da taxa de produção de polímero pelo catalisador e do balanço de forças durante o crescimento da massa polimérica (FERNANDES, 1999).

O modelo cinético apresentado no presente trabalho é um modelo novo que se baseia no mecanismo básico de polimerização de etileno apresentado por HUTCHINSON *et al.* (1992), para a homopolimerização, considerando que o catalisador apresenta um único sítio ativo. Essa consideração simplificadora prejudica um pouco o cômputo das massas molares médias e do índice de polidispersão, uma vez esses valores dependem da existência de múltiplos sítios ativos diferentes. Porém, essa consideração não prejudica a análise dinâmica do processo nem a generalidade do mecanismo cinético, que pode posteriormente ser incrementado com a inserção de novas espécies reativas, como discutido por ODIAN (2003).

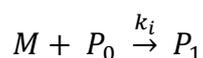
4.1. Ativação

A etapa de ativação consiste na transformação de um sítio potencial presente no catalisador (X) em um sítio ativo (P_0). Esse sítio potencial nada mais é do que um átomo metálico presente no catalisador que, por meio da reação de óxido-redução com uma molécula de cocatalisador, de hidrogênio, de uma espécie doadora de elétrons, de monômero ou espontaneamente, transforma aquele sítio em um sítio ativo para a polimerização (HUTCHINSON *et al.*, 1992). Para este trabalho, considera-se que o sítio potencial reage com uma molécula de cocatalisador, o TEAL (trietilalumínio), que funciona como ativador e protetor da partícula catalítica, protegendo-a da ação de inibidores potenciais.



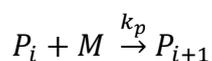
4.2. Iniciação de cadeia

Depois da etapa de ativação, ocorre a etapa de iniciação, em que a cadeia polimérica começa se forma a partir da reação de primeira ordem entre uma molécula de monômero (M) e um sítio ativo (P_0), gerando uma macromolécula de polímero com apenas um mero (sítio ativo com ocupação denominada 1).



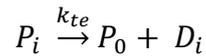
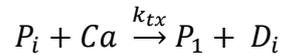
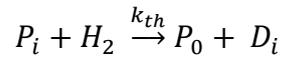
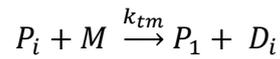
4.3. Propagação de cadeia

Na etapa de propagação a cadeia polimérica cresce por meio de sucessivas adições de moléculas de monômero à cadeia polimérica viva (P_i), transformando a cadeia de polímero com tamanho i em cadeia de polímero com tamanho $i + 1$.



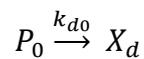
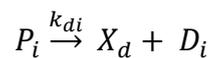
4.4. Transferência de cadeia

Na etapa de transferência de cadeia ocorre o ataque de um agente de transferência de cadeia ao sítio ativo, interrompendo o crescimento da cadeia polimérica viva e formando a cadeia inativa de polímero morto e um sítio ativo com uma cadeia de polímero de tamanho 1. Os agentes de transferência considerados neste trabalho são o próprio monômero, o hidrogênio (que é adicionado ao sistema para interromper a reação e controlar o crescimento da cadeia), o cocatalisador e a transferência espontânea (ALIZADEH *et al.*, 2004; KIASHEMSHAKI *et al.*, 2006).



4.5. Desativação

Na etapa final da reação, os sítios ativos e ocupados são desativados por impurezas, por hidrogênio, pelo cocatalisador, pelo produto, por um doador de elétrons, pelo monômero ou espontaneamente. Isso acontece quando uma espécie se liga ao sítio permanentemente, ocupando o espaço que serviria como ponto de reação para outras espécies. No caso deste trabalho, são consideradas as reações de desativação espontânea das espécies ativas P_0 e P_i .



4.6. Equações de taxas de reação

De acordo com o mecanismo cinético proposto acima, é possível escrever as equações de taxa de reação para cada componente, baseando-se em balanços de massa descritos usualmente para sistema em batelada.

- Catalisador (X):

$$\frac{1}{V} \frac{dX}{dt} = -k_{as}[X][Ca] \quad (4.1)$$

- Cocatalisador (Ca):

$$\frac{1}{V} \frac{dCa}{dt} = -k_{as}[X][Ca] + k_{tx}[Ca] \sum_{i=1}^{\infty} [P_i] \quad (4.2)$$

- Hidrogênio (H):

$$\frac{1}{V} \frac{dH_2}{dt} = -k_{th}[H_2] \sum_{i=1}^{\infty} [P_i] \quad (4.3)$$

- Monômero (M):

$$\frac{1}{V} \frac{dM}{dt} = -k_i[P_0][M] - [M] \sum_{i=1}^{\infty} [P_i] (k_p + k_{tm}) \quad (4.4)$$

- Sítio Ativo (P_0):

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} \frac{dP_0}{dt} = & k_{as}[X][Ca] - k_i[P_0][M] + k_{th}[H_2] \sum_{i=1}^{\infty} [P_i] \\ & + k_{te} \sum_{i=1}^{\infty} [P_i] - k_{a0}[P_0] \end{aligned} \quad (4.5)$$

- Sítio Desativado (X_d):

$$\frac{1}{V} \frac{dX_d}{dt} = k_{di} \sum_{i=1}^{\infty} [P_i] + k_{d0}[P_0] \quad (4.6)$$

- Polímero Vivo (P_i):

A taxa de reação de todas as espécies de polímero vivo é resultado da soma de todas as equações de balanço de P_i para $i = 1 \dots \infty$.

Para $i = 1$:

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} \frac{dP_1}{dt} = & k_i[P_0][M] - k_p[P_1][M] - k_{tm}[P_1][M] + k_{tm}[M] \sum_{i=1}^{\infty} [P_i] \\ & - k_{th}[P_1][H_2] + k_{tx}[Ca] \sum_{i=1}^{\infty} [P_i] - k_{tx}[P_1][Ca] \\ & - k_{te}[P_1] - k_{di}[P_1] \end{aligned} \quad (4.7)$$

Para $i = 2 \dots \infty$:

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} \frac{dP_i}{dt} = & -k_p[M] \sum_{i=2}^{\infty} [P_i] + k_p[M] \sum_{i=2}^{\infty} [P_{i-1}] - k_{tm}[M] \sum_{i=2}^{\infty} [P_i] \\ & - k_{th}[H_2] \sum_{i=2}^{\infty} [P_i] - k_{tx}[Ca] \sum_{i=2}^{\infty} [P_i] - k_{te} \sum_{i=2}^{\infty} [P_i] \\ & - k_{di} \sum_{i=2}^{\infty} [P_i] \end{aligned} \quad (4.8)$$

em que k_{as} é o coeficiente de ativação ($\text{cm}^3/\text{mol/s}$), k_i é o coeficiente de iniciação ($\text{cm}^3/\text{mol/s}$), k_p é o coeficiente de propagação ($\text{cm}^3/\text{mol/s}$), k_{tm} é o coeficiente de transferência de cadeia para o monômero ($\text{cm}^3/\text{mol/s}$), k_{th} é o coeficiente de transferência de cadeia para o hidrogênio ($\text{cm}^3/\text{mol/s}$), k_{te} é o coeficiente de transferência de cadeia espontânea (s^{-1}), k_{tx} é o coeficiente de transferência para o cocatalisador ($\text{cm}^3/\text{mol/s}$), k_{di} é o coeficiente de desativação da espécie ativa (s^{-1}), k_{d0} é o coeficiente de desativação do sítio ativo (s^{-1}), e $[n]$ é a concentração da espécie n na fase sólida (mol/cm^3), podendo ser X , Ca , H_2 , M , P_0 , P_i e X_d .

4.7. Método dos momentos

O método dos momentos é utilizado nas reações de polimerização para que seja possível obter valores médios representativos, como massa molar média, índice de fluidez, polidispersão, entre outros, a partir dos balanços de massa das espécies poliméricas presentes no sistema (ROSA, 2013). Assim, como sugere o método dos momentos, multiplicam-se os dois lados da equação por i^k :

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} \frac{d \sum_{i=2}^{\infty} i^k P_i}{dt} = & -k_p[M] \sum_{i=2}^{\infty} i^k [P_i] + k_p[M] \sum_{i=2}^{\infty} i^k [P_{i-1}] \\ & - k_{tm}[M] \sum_{i=2}^{\infty} i^k [P_i] - k_{th}[H_2] \sum_{i=2}^{\infty} i^k [P_i] \\ & - k_{tx}[Ca] \sum_{i=2}^{\infty} i^k [P_i] - k_{te} \sum_{i=2}^{\infty} i^k [P_i] - k_{di} \sum_{i=2}^{\infty} i^k [P_i] \end{aligned} \quad (4.9)$$

Somando as Equações (4.7) e (4.9), obtém-se:

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} \left\{ \frac{d \sum_{i=2}^{\infty} i^k P_i}{dt} + \frac{dP_1}{dt} \right\} \\ = & -k_p[M] \sum_{i=1}^{\infty} i^k [P_i] + k_p[M] \sum_{i=1}^{\infty} i^k [P_{i-1}] \\ & - k_{tm}[M] \sum_{i=1}^{\infty} i^k [P_i] - k_{th}[H_2] \sum_{i=1}^{\infty} i^k [P_i] \\ & - k_{tx}[Ca] \sum_{i=1}^{\infty} i^k [P_i] - k_{te} \sum_{i=1}^{\infty} i^k [P_i] - k_{di} \sum_{i=1}^{\infty} i^k [P_i] \\ & + k_i[P_0][M] + k_{tm}[M] \sum_{i=1}^{\infty} [P_i] + k_{tx}[Ca] \sum_{i=1}^{\infty} [P_i] \end{aligned} \quad (4.10)$$

Sabendo que $\frac{d \sum_{i=2}^{\infty} i^k P_i}{dt} + \frac{dP_1}{dt} = \frac{d \sum_{i=1}^{\infty} i^k P_i}{dt}$, fazendo $\sum_{i=1}^{\infty} i^k [P_i] = [\mu_k]$ e substituindo essa expressão na Equação (4.10), chega-se a:

$$\begin{aligned}
\frac{1}{V} \frac{d \sum_{i=1}^{\infty} i^k P_i}{dt} = & -k_p[M][\mu_k] + k_p[M] \sum_{i=1}^{\infty} i^k [P_{i-1}] - k_{tm}[M][\mu_k] \\
& - k_{th}[H_2][\mu_k] - k_{tx}[Ca][\mu_k] - k_{te}[\mu_k] - k_{di}[\mu_k] \\
& + k_i[P_0][M] + k_{tm}[M][\mu_0] + k_{tx}[Ca][\mu_0]
\end{aligned} \tag{4.11}$$

A partir da Equação (4.11), obtêm-se os valores dos momentos dos polímeros vivos.

Polímero Vivo de Ordem Zero (μ_0):

Fazendo $k = 0$:

$$\sum_{i=1}^{\infty} [P_i] = [\mu_0] \tag{4.12}$$

Assim, o momento de ordem zero do polímero vivo é dado por:

$$\frac{1}{V} \frac{d\mu_0}{dt} = -[\mu_0](k_{th}[H_2] + k_{te} + k_{di}) + k_i[M][P_0] \tag{4.13}$$

Polímero Vivo de Ordem Um (μ_1):

Fazendo $k = 1$:

$$\sum_{i=1}^{\infty} i [P_i] = [\mu_1] \tag{4.14}$$

Assim, o momento de ordem um do polímero vivo é dado por:

$$\begin{aligned}
\frac{1}{V} \frac{d\mu_1}{dt} = & -[\mu_1](k_{tm}[M] + k_{th}[H_2] + k_{tx}[Ca] + k_{te} + k_{di}) + \\
& [\mu_0](k_{tm}[M] + k_{tx}[Ca] + k_p[M]) \\
& + [\mu_1][M][P_0]
\end{aligned} \tag{4.15}$$

Polímero Vivo de Ordem Dois (μ_2):

Fazendo $k = 2$:

$$\sum_{i=1}^{\infty} i^2 [P_i] = [\mu_2] \quad (4.16)$$

Assim, o momento de ordem dois do polímero vivo é dado por:

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} \frac{d\mu_2}{dt} = & -[\mu_2](k_{tm}[M] + k_{th}[H_2] + k_{tx}[Ca] + k_{te} + k_{di}) \\ & + [\mu_0](k_{tm}[M] + k_{tx}[Ca] + k_p[M]) \\ & + 2k_p[M][\mu_1] + k_i[M][P_0] \end{aligned} \quad (4.17)$$

Polímero Morto (D_i):

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} \frac{d \sum_{i=1}^{\infty} D_i}{dt} = & k_{tm}[M] \sum_{i=1}^{\infty} [P_i] + k_{th}[H_2] \sum_{i=1}^{\infty} [P_i] + k_{tx}[Ca] \sum_{i=1}^{\infty} [P_i] \\ & + k_{te} \sum_{i=1}^{\infty} [P_i] + k_{di} \sum_{i=1}^{\infty} [P_i] \end{aligned} \quad (4.18)$$

Multiplicando os dois lados da Equação (4.18) por i^k :

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} \frac{d \sum_{i=1}^{\infty} i^k D_i}{dt} = & k_{tm}[M] \sum_{i=1}^{\infty} i^k [P_i] + k_{th}[H_2] \sum_{i=1}^{\infty} i^k [P_i] \\ & + k_{tx}[Ca] \sum_{i=1}^{\infty} i^k [P_i] + k_{te} \sum_{i=1}^{\infty} i^k [P_i] + k_{di} \sum_{i=1}^{\infty} i^k [P_i] \end{aligned} \quad (4.19)$$

Chamando $\sum_{i=1}^{\infty} i^k [D_i] = \lambda_k$ e substituindo na Equação (4.19):

$$\frac{1}{V} \frac{d\lambda_k}{dt} = [\mu_k](k_{tm}[M] + k_{th}[H_2] + k_{tx}[Ca] + k_{te} + k_{di}) \quad (4.20)$$

A partir desta equação, obtêm-se os valores dos momentos dos polímeros mortos.

Polímero Morto de Ordem Zero (λ_0):

Fazendo $k = 0$:

$$\sum_{i=1}^{\infty} [D_i] = [\lambda_0] \quad (4.21)$$

Assim, o momento de ordem zero do polímero morto é dado por:

$$\frac{1}{V} \frac{d\lambda_0}{dt} = [\mu_0](k_{tm}[M] + k_{th}[H_2] + k_x[Ca] + k_{te} + k_{di}) \quad (4.22)$$

Polímero Morto de Ordem Um (λ_1):

Fazendo $k = 1$:

$$\sum_{i=1}^{\infty} i[D_i] = [\lambda_1] \quad (4.23)$$

Assim, o momento de ordem um do polímero morto é dado por:

$$\frac{1}{V} \frac{d\lambda_1}{dt} = [\mu_1](k_{tm}[M] + k_{th}[H_2] + k_x[Ca] + k_{te} + k_{di}) \quad (4.24)$$

Polímero Morto de Ordem Dois (λ_2):

Fazendo $k = 2$:

$$\sum_{i=1}^{\infty} i^2[D_i] = [\lambda_2] \quad (4.25)$$

Assim, o momento de ordem dois do polímero morto é dado por:

$$\frac{1}{V} \frac{d\lambda_2}{dt} = [\mu_2](k_{tm}[M] + k_{th}[H_2] + k_{tx}[Ca] + k_{te} + k_{di}) \quad (4.26)$$

em que $[n]$ é a concentração de momento da espécie i na fase sólida (mol/cm³), podendo ser n igual a $\mu_0, \mu_1, \mu_2, \lambda_0, \lambda_1$ e λ_2 .

4.8. Comentários finais

Foi proposto, neste capítulo, o mecanismo cinético para a polimerização de etileno em leito fluidizado. Com base nesse mecanismo, é possível calcular as taxas de formação ou consumo de cada composto do sistema. Assim sendo, as equações de taxa de reação devem ser acrescentadas ao modelo matemático do sistema, para que seja possível avaliar o comportamento real do processo em questão.

Capítulo 5

Modelo Matemático

Neste capítulo são apresentadas as equações do modelo matemático que descreve os fenômenos, que ocorrem no reator de leito fluidizado. Junto com as equações constitutivas que descrevem a fluidodinâmica do reator e as taxas de reação que representam a cinética de polimerização, as equações de balanço representam o processo de polimerização de etileno. Neste ponto do trabalho, o processo deve ser entendido, problematizado e descrito na forma de equações, que devem ser resolvidas numericamente. Por isso, além de desenvolver o modelo matemático, neste capítulo também são apresentados os métodos numéricos e computacionais utilizados para resolver o sistema de equações que compõem o modelo.

BUKUR *et al.* (1974) foram os primeiros a estudar o reator de leito fluidizado e suas aplicações com o auxílio de um modelo. Os autores consideraram a existência de três fases: fase diluída, fase gasosa intersticial e fase sólida. O modelo admitia que a fase diluída (bolha) escoava em fluxo pistonado com dispersão, que a fase sólida apresentava mistura perfeita e que a fase intersticial podia escoar como uma mistura perfeita ou em fluxo pistonado. O objetivo perseguido era avaliar o efeito da mistura da fase intersticial sobre a conversão e a multiplicidade de estados estacionários. Além disso, variaram-se parâmetros operacionais como a velocidade mínima de fluidização, o tempo de residência médio das partículas, o diâmetro da bolha, a atividade do catalisador e a cinética da reação (foram estudados três casos: reação irreversível de primeira ordem, reação com decaimento catalítico e duas reações de primeira ordem consecutivas), para avaliar a influência dessas variáveis sobre o desempenho do reator. Mostrou-se que os dois modelos propostos para descrever o escoamento da fase intersticial (mistura perfeita e pistonado) levava a resultados similares no estado estacionário para uma ampla faixa de parâmetros: diâmetro de bolha variando entre 3 e 25 cm e velocidade incipiente mínima de fluidização variando entre 0,150 e 0,525 cm/s. Foi mostrado ainda que a concentração de reagente, na fase intersticial, é independente da posição e aproximadamente igual à concentração na partícula, justificando a hipótese de que as resistências à transferência de

massa e calor nas partículas são desprezíveis, graças à elevada área de troca e à boa mistura. Os autores também perceberam que o aumento do diâmetro de bolha resultava na diminuição da conversão de monômero por causa da diminuição da fase intersticial; que o aumento de velocidade mínima de fluidização provocava uma queda brusca na conversão por causa do menor tempo de residência do gás no reator; e que o aumento no tempo de residência média das partículas elevava bruscamente a conversão do monômero pelo motivo oposto, por causa do maior tempo de contato, que favorece a transferência de massa para a partícula, favorecendo a reação.

Alguns anos depois, CHOI e RAY (1984) desenvolveram um modelo de leito fluidizado para a polimerização de etileno e de propileno. O leito considerado apresentava duas fases: uma fase bolha e uma fase emulsão. Admitiu-se que a fase bolha escoava em fluxo pistonado e que a fase emulsão apresentava condições de mistura perfeita, mesmo nas condições de mínima fluidização. A proposta do trabalho foi realizar a análise dinâmica do sistema e propor um esquema de controle *feedback* proporcional-integral para a temperatura da fase emulsão, a fim de contornar o principal problema de controle dos reatores de polimerização, que é o fato da temperatura de operação estar muitas vezes próxima do ponto de fusão do polímero. Se o ponto de fusão é atingido, o polímero funde, se aglomera, impregna o reator e compromete o funcionamento do processo. Para prevenir esse tipo de problema, conhecido como *runaway*, os autores sugeriram explorar o fenômeno de desativação do catalisador e da sinterização da partícula para reduzir a velocidade de reação e assim controlar a temperatura. Os autores destacaram também, a importância da velocidade mínima de fluidização para a remoção do calor. Em particular, esta velocidade deve ser suficientemente baixa para permitir a alimentação do sólido no topo do reator e alta para remover calor e manter a fluidização, para evitar a aglomeração de partículas e a formação de pontos quentes, mesmo quando a temperatura da emulsão está abaixo do ponto de fusão do polímero. O que pôde ser observado é que o aumento de velocidade do gás permite diminuir o gradiente de temperatura do leito de maneira considerável.

Baseados no trabalho de CHOI e RAY (1984), MCAULEY *et al.* (1994) propuseram um modelo em que a bolha atinge um valor máximo admissível de diâmetro e fizeram a análise de sensibilidade de alguns parâmetros, incluindo o tamanho médio das partículas, o tamanho médio da bolha, a velocidade superficial do gás e a taxa de alimentação do catalisador. A análise foi feita para três tipos de modelos: mistura perfeita,

duas fases (bolha em fluxo empistonado e emulsão em mistura perfeita) e um modelo a duas fases simplificado. Para os três tipos de modelo, a conversão de monômero se mostrou insensível ao modelo usado para descrever a fase emulsão, especialmente para baixas conversões. Logo, a dificuldade numérica gerada pelo modelo empistonado ou de duas fases parece não justificar a escolha desses modelos em detrimento ao modelo de mistura perfeita. Ademais, MCAULEY *et al.* (1994) constataram que o maior tamanho da partícula causa aumento na velocidade terminal, no diâmetro máximo da bolha, na velocidade mínima de fluidização e, conseqüentemente, na velocidade incipiente de gás. Observaram também que o menor tamanho médio de bolha gera maior fração de bolha, diminuindo assim a fase emulsão, o que reduz o tempo de residência do catalisador e provoca mais baixas taxas de polimerização. Além disso, o menor tamanho de bolha favorece a transferência de massa e de calor, o que diminui as diferenças de concentração e temperatura entre as fases. Assim, concluíram que o tamanho da bolha é um parâmetro crítico para o desempenho do reator e que, portanto, não deve ser analisado de forma simplificada. Ao final do trabalho, os autores concluíram que os modelos apresentam desempenhos similares. Desta forma, foi comprovado que o uso do modelo de mistura perfeita pseudo-homogêneo é vantajoso em relação a outros modelos, uma vez que esta formulação é mais simples do que no caso do modelo a duas fases.

HATZANTONIS *et al.* (1998) realizaram um estudo sobre o modelo de mistura perfeita pseudo-homogêneo do leito fluidizado, avaliando os efeitos da elutriação, aglomeração, atrito e crescimento das partículas sobre o desempenho do processo. Admitiu-se que a reação catalítica ocorria em dois sítios e o estudo foi dividido em dois casos: no primeiro caso o catalisador tinha tamanho uniforme, enquanto no segundo caso o catalisador apresentava uma distribuição de tamanhos discretizada em diferentes frações. A partir dessa avaliação, foi possível concluir que a distribuição de tamanhos do catalisador na alimentação influencia a variação de tamanhos de partículas dentro do reator, afetando o desempenho do reator. Além disso, torna-se possível manipular a alimentação para se obter um sólido com distribuição de tamanhos desejável.

HATZANTONIS *et al.* (1999) avaliaram o efeito do tamanho da bolha ao longo do reator, a fim de estudar a importância desse parâmetro sobre o desempenho do processo. Para tanto, foi feito um estudo comparativo entre os três modelos usuais: mistura perfeita, tamanho médio de bolha constante (bolha em fluxo empistonado e emulsão em mistura perfeita) e tamanho médio de bolha crescente (bolha descrito como

um modelo de “N” reatores CSTR em série e emulsão descrita como um modelo de mistura perfeita). No último caso, três tipos de correlação foram usados para descrever o diâmetro médio da bolha. A partir desses modelos, foi feito também um estudo de sensibilidade com parâmetros como a taxa de alimentação de catalisador, a razão de alimentação monômero/comonômero e a temperatura de alimentação sobre a dinâmica do reator, o estado estacionário alcançado, a conversão de monômero e a massa molar média do polímero formado. Dentre as várias conclusões apresentadas, vale ressaltar que a taxa de transferência de massa entre as fases bolha e emulsão não afeta significativamente o comportamento dinâmico do reator nem as propriedades médias do polímero final. Além disso, mostrou-se que a diferença entre as fases era maior na base do reator e aumentava com a taxa de alimentação de catalisador. O tamanho médio do catalisador alimentado influenciou a concentração e a temperatura da emulsão, aumentando a velocidade mínima de fluidização, conseqüentemente, apresentando efeitos sobre as taxas de calor e massa no sistema, além dos tempos de residência de gás e sólido. Por fim, constatou-se que o diâmetro máximo da bolha depende fortemente do tipo de sólido analisado e do modelo usado para descrever a fluidização, embora não apresente efeito significativo sobre o comportamento dinâmico do processo, como afirmado por MCAULEY *et al.* (1994).

FERNANDES e LONA (1999) admitiram que a fase emulsão se comportava como um reator de fluxo empistonado, já que o gás presente na emulsão segue em fluxo ascendente com velocidade aproximadamente constante, ao passo que o sólido da emulsão apresenta fluxo descendente, por conta do aumento do tamanho e do peso. Logo, não é possível afirmar que a composição, ao longo de todo o reator, seja a mesma, como sugere o modelo de mistura perfeita. Além disso, essa abordagem foi respaldada pelos estudos desenvolvidos por LYNCH e WANKE (1991), segundo os quais se chegou à formulação de que só é possível considerar que a fase emulsão se comporta como uma mistura perfeita em reatores de leito violentamente fluidizados com razão L/D (altura/diâmetro do reator) aproximadamente igual a um. Como em plantas piloto e reatores industriais essa razão é bem maior do que um, admitir que o sistema se comporta como um sistema de mistura perfeita pode fazer com que algumas informações acerca do comportamento fluidodinâmico do reator sejam pouco precisas (FERNANDES e LONA, 1999). O modelo desenvolvido pelos autores considerou operação em estado estacionário, com cinética de reação de copolimerização de etileno sobre catalisador Ziegler-Natta pré-polimerizado com dois sítios ativos. A pré-polimerização era necessária para diminuir a

intensidade da atividade na zona de alimentação do reator e amenizar o efeito de superaquecimento do sistema.

FERNANDES e LONA (2001) desenvolveram um estudo em que se considerava que o reator de leito fluidizado para a polimerização de etileno era composto por três fases (bolha, emulsão e sólida), em que todas as fases apresentavam comportamento semelhante ao de um reator em fluxo empistonado. Isto foi admitido porque, para um reator de polimerização de etileno, o fator de mistura pode ser considerado pobre e mais próximo do fluxo empistonado do que da mistura perfeita (FERNANDES e LONA, 2001). Nesse estudo também foi admitida a distribuição de tamanhos de partículas, sendo possível perceber que ocorre segregação de partículas, ao longo do reator, já que as maiores partículas migram para a base do reator, enquanto as menores partículas são arrastadas para o topo.

IBREHEM *et al.* (2009) desenvolveram um modelo de CSTRs em série para descrever a produção de PEBDL, considerando a existência de duas fases pseudo-homogêneas (bolha e emulsão). Admitiu-se que a resistência à transferência de massa e calor entre as fases era nula. O modelo proposto era isotérmico, com os diâmetros da bolha e da partícula constantes. Este foi o primeiro modelo a considerar que a fase bolha continha partículas sólidas.

HARSHE *et al.* (2004) desenvolveram um modelo baseado em células de mistura para estudar o comportamento transiente do leito fluidizado de polimerização de propileno. Depois, os autores acoplaram a esse modelo o balanço populacional de distribuição de tamanhos de partículas em estado estacionário. O fato do balanço estar em estado estacionário não resultou na diminuição de qualidade da resposta, porque cada célula apresentava um balanço populacional específico, de maneira que havia uma certa dinâmica proveniente das diferenças existentes entre as células. Ademais, a separação em células de mistura permitia definir o grau de mistura de cada fase, ajustando os dados de acordo com o comportamento que se esperava do produto. O modelo foi dividido em duas fases (bolha e emulsão), sendo que na fase emulsão ocorria a reação. Esse trabalho propôs a análise de aspectos como a influência do balanço populacional, do diâmetro médio da partícula, entre outros, sobre o comportamento do modelo, com a justificativa de que é difícil conseguir dados industriais para a validação do modelo. Nesse estudo, foi possível perceber que o modelo, que não usava a distribuição de tamanhos de partículas e que não tinha a reação acoplada ao balanço populacional, sofria mudanças no tamanho médio da

partícula apenas como função das condições de operação. Por outro lado, quando todos os modelos foram acoplados, verificou-se acoplamento entre os balanços, com boa predição e considerável diferença em relação ao modelo que usava o tamanho médio da partícula. Tal comportamento foi observado mesmo quando o número de células usado era baixo, entre 3 e 9.

KIASHEMSHAKI *et al.* (2006) formularam um modelo de reator de leito fluidizado dividindo o reator em 4 segmentos, nos quais havia a presença de duas fases (bolha e emulsão) e onde ocorria a reação de copolimerização de etileno e 1-buteno com o uso de diferentes tipos de catalisadores. Esse estudo se destacou por ser o primeiro a considerar que a reação acontecia tanto na fase emulsão, representada como mistura perfeita, quanto na fase bolha, cujo escoamento foi considerado empistonado. Foi ressaltado pelos autores que a concentração de etileno é maior na bolha do que na emulsão, tendo sido observado que na emulsão estão contidos 80% de catalisador, ao passo que na bolha há apenas 20% de catalisador. O modelo descreveu satisfatoriamente o processo e sugere que 20% do polímero é produzido na bolha.

ALIZADEH *et al.* (2004) elaboraram um modelo de três fases (bolha, emulsão e sólida) de polimerização de etileno, com reação acontecendo nas fases emulsão e sólida com o uso de dois tipos diferentes de catalisador, a fim de avaliar o efeito da porosidade e do tipo de catalisador na taxa de reação. Além disso, foi feito também um estudo sobre o efeito da velocidade superficial e da taxa de alimentação de catalisador sobre o desempenho do reator, com comparação desse modelo com os de mistura perfeita, com tamanho médio de bolha constante e com tamanho médio de bolha variável. Observou-se que o tipo de catalisador afeta o desempenho do reator e que o aumento da velocidade de gás diminui a eficiência da transferência de massa e de calor entre as fases, resultando na diminuição da concentração de polímero e da respectiva massa molar média. Em contrapartida, o aumento da taxa de alimentação de catalisador levou ao aumento de conversão e das massas molares médias. Na comparação com os demais modelos, os resultados obtidos aproximaram mais dos modelos de mistura perfeita e de bolha com tamanho médio variável.

SHAMIRI *et al.* (2012) voltaram a propor a abordagem de modelo pseudo-homogêneo, considerando uma única fase, na produção de polipropileno, e comparando os resultados com os obtidos com modelos de mistura perfeita e com tamanho médio de bolha constante (bolha escoando em fluxo empistonado e emulsão se comportando como

mistura perfeita). Foi feita também avaliação da influência da velocidade superficial do gás, da taxa de alimentação do catalisador, da composição e da temperatura da alimentação sobre a resposta dinâmica do reator, constatando-se que os três modelos apresentam tendência de comportamento dinâmico parecido, mas levando a diferentes estados estacionários. O modelo proposto previu menores taxas de produção, pois considerava o excesso de gás entrando na fase emulsão, que não estava nas condições de mínima fluidização, como nos demais trabalhos, aumentando a fração porosa do leito e reduzindo a taxa de polimerização.

ZACCA *et al.* (1996), propuseram um modelo de balanço populacional para descrever a polimerização de olefinas em múltiplos estágios, usando o tempo de residência da fase sólida como principal coordenada, a fim de estudar os efeitos da distribuição de tempos de residência em quatro processos: BASF, AMOCO, *Loop* e UNIPOL[®]. No processo BASF, foi usada uma curva exponencial de tempos de residência, que é típica de um reator CSTR, fazendo com que fração significativa de catalisador deixasse o reator ainda na forma ativa. Já no processo AMOCO, essa fração era menor, pois o catalisador tinha maior tempo de residência médio e a distribuição era mais estreita, gerando desativação e também alguma perda de produtividade. O processo *Loop*, por sua vez, apresentou distribuições de tempos de residência muito diferentes, a depender da vazão da linha de reciclo. Por fim, o reator UNIPOL[®] apresentou curvas de distribuição de tempo de residência intermediárias entre os processos BASF e AMOCO. Fazendo uma relação com a produtividade, chegou-se à conclusão de que o reator *Loop* apresentava maior produção porque formava partículas maiores e apresentava melhores condições de fluidização, minimizando o arraste de finos. Por outro lado, considerando somente os reatores em fase gasosa, o processo AMOCO apresentou maior produtividade em relação aos reatores BASF e UNIPOL[®], sendo este último mais influenciado pelo tamanho médio da partícula do que os demais.

ZACCA *et al.* (1997) estudaram o efeito da distribuição dos tempos de residência sobre as características do polímero obtido, tais como a distribuição das massas molares e a distribuição de composição do copolímero. Foi observado que no catalisador metalocênico de apenas um sítio ativo não ocorria a distribuição de composição, já que a composição era essencialmente constante. No catalisador Ziegler-Natta com múltiplos sítios, a composição e as massas molares mudavam de acordo com as distribuições de tempos de residência.

Fazendo uma breve análise sobre a revisão bibliográfica realizada, é possível inferir que os modelos de mistura perfeita vêm sendo amplamente utilizados para prever as propriedades do polímero em reatores de fase gasosa e quando se quer estudar propriedades macroscópicas do processo, tais como a dinâmica do reator, a distribuição de tamanhos das partículas, o controle e o escalonamento do processo. Nesses casos, o modelo do tipo CSTR apresenta respostas satisfatórias e suficientes. Em contrapartida, quando se quer fazer um estudo mais detalhado sobre a dinâmica do processo e uma comparação mais próxima com o desempenho do sistema real, utilizam-se modelos do tipo empistonado com dispersão axial ou de CSTRs em série, para descrever o leito fluidizado.

O modelo proposto neste trabalho está baseado nas informações dos trabalhos previamente expostos e pretende propor uma abordagem ampla e diferenciada do processo, a partir do desenvolvimento de um modelo multicomponente, distribuído, heterogêneo e multifásico, no qual ocorre a presença de três fases: fase bolha (composta somente de gases), fase emulsão (composta por gás e sólido em contato) e fase sólida (apenas sólido isolado), cujas naturezas heterogêneas são, de fato, levadas em conta. Todas as fases presentes são consideradas como em fluxo com dispersão axial. O modelo é isotérmico, dinâmico e unidimensional. A hipótese isotérmica constitui uma primeira aproximação para o modelo proposto, devendo ser relatado em trabalhos futuros. Mais detalhes sobre hipóteses e considerações serão tratados ao longo do capítulo.

Para fins de simulação e resolução, a implementação numérica computacional foi feita no ambiente de programação do MATLAB[®] (*Matrix Laboratory*), cujas rotinas numéricas foram desenvolvidas especificamente para este trabalho, gerando os resultados que serão discutidos posteriormente. Um esquema representativo sobre como foram desenvolvidos os procedimentos numéricos para o modelo proposto nesta etapa do trabalho está mostrado na Figura 5.1.

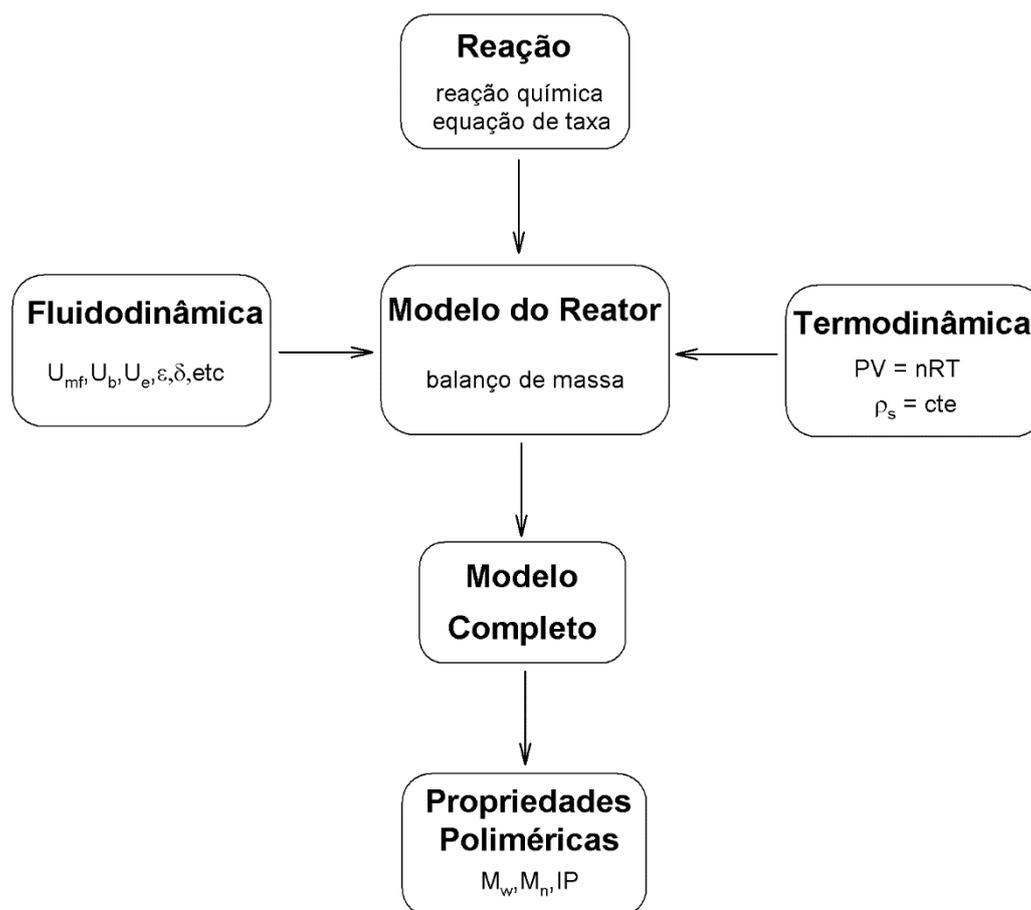


Figura 5.1: Esquema do modelo.

5.1. Configuração do reator

Os reatores químicos operam de, ao menos, duas maneiras convencionais: em batelada ou em modo contínuo. No primeiro tipo de operação, utilizam-se, geralmente, tanques de mistura, nos quais os insumos são alimentados e o produto é retirado todo de uma única vez, após a conclusão da reação. Assim, o processo de produção ocorre por etapas, com aplicação mais indicada para reações longas, com baixo nível de produção, como no caso de boa parte dos bioprocessos (LEVENSPIEL, 2000). No segundo tipo de operação, por outro lado, o processo é manuseado de forma contínua, com insumos constantemente adicionados ao reator, que pode ser construído na forma padrão de tanques ou tubos. O produto é retirado continuamente do reator, o que viabiliza um alto nível de produção, como acontece nos processos de polimerização de etileno, de propileno, no processo de craqueamento térmico de propeno, entre outros (MIRANDA,

2014). Além disso, os processos nesses reatores químicos podem ser do tipo bem misturados ou mal misturados, a depender da maneira como as operações são conduzidas e os reatores construídos (FROMENT, 2011).

Os vários tipos de reatores químicos podem ser reduzidos e representados por um número relativamente pequeno de modelos ou tipos básicos de reatores ideais, que LEVENSPIEL (2000) definiu como sendo de três tipos: o reator descontínuo ou batelada; o reator de mistura perfeita e o reator tubular. Isto é conveniente porque o movimento de um fluido em geometrias complexas é difícil de ser descrito detalhadamente. Para contornar essa situação, fazem-se aproximações idealizadas para os casos extremos: com mistura completa das linhas de corrente, chamado de mistura perfeita (CSTR e batelada) e sem mistura das linhas de corrente, chamado de modelo de fluxo empistonado (PFR) (FROMENT, 2011).

O reator tanque em batelada, como o próprio nome sugere, é um reator que opera descontinuamente; ou seja, os reagentes são inicialmente carregados no tanque, onde ocorre a reação, durante certo período. Findado o tempo de reação, a mistura resultante é descarregada do tanque. Nesse tipo de processo, a concentração dos componentes e a temperatura dentro do reator variam com o tempo; porém, em cada instante de tempo, a concentração e a temperatura são as mesmas em todo o reator. A esse tipo de sistema dá-se o nome de sistema a parâmetros concentrados, no qual não ocorrem variações espaciais da variável de estado, mas somente variações temporais. Esse reator é usado geralmente para conduzir reações em uma fase líquida homogênea, com sólido em suspensão ou com duas fases líquidas imiscíveis. Nos dois últimos casos a agitação deve ser suficiente para manter a suspensão e a uniformidade da concentração do leito. Além disso, a agitação ajuda a troca térmica, mantendo a temperatura uniforme quando se atingem os níveis altos desejáveis para o coeficiente de troca térmica. Algumas vezes, para o melhor controle da temperatura, os reagentes são adicionados ao reator progressivamente, em um tipo de operação chamado semi-batelada, o que serve para classificar também os casos em que o produto é retirado progressivamente (FROMENT, 2011).

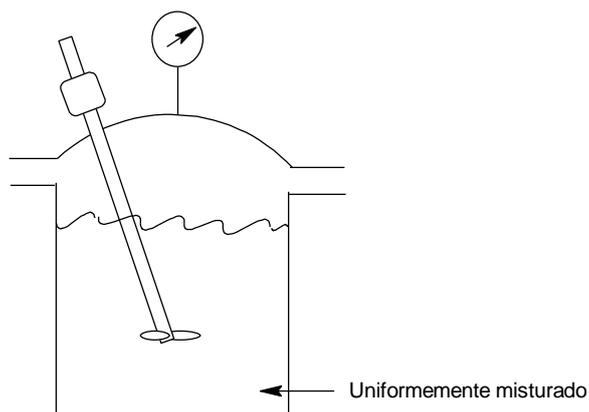


Figura 5.2: Esquema simplificado do reator descontínuo.

No segundo tipo de reator, também conhecido como tanque agitado ou CSTR, o conteúdo é bem agitado e mantido uniforme em toda a extensão. Isso quer dizer que a concentração e a temperatura são as mesmas em todo o reator, em um certo instante de tempo; ou seja, o sistema é também do tipo a parâmetros concentrados. Neste caso, pode-se inferir que a composição da corrente de saída é a mesma do interior do reator e que a alimentação é instantaneamente e intimamente misturada com o conteúdo do reator, em um intervalo de tempo que é muito pequeno quando comparado com o tempo de residência médio do fluido que atravessa o vaso. Assim, cada elemento de fluido perde instantaneamente a sua identidade, quando entra no reator. A esse tipo de escoamento dá-se o nome de “escoamento com mistura perfeita”. Isso significa dizer, em princípio, que o ambiente molecular é completamente uniforme. No entanto, se a intensidade da mistura não gerar um ambiente molecularmente uniforme, pode ser preciso levar em consideração o espectro ou a distribuição dos tempos de residência dos elementos de fluido, que se misturam aleatoriamente no meio. A esse tipo de escoamento é dado o nome de “fluxo padrão não-ideal” (FROMENT, 2011). Devido ao elevado grau de mistura, o CSTR é indicado para casos em que a reação acontece em duas fases, quando é preciso manter um bom contato, como no caso de um sólido ser mantido em suspensão. O reator é também adequado para processos em que o controle da temperatura constitui um aspecto crítico e a temperatura deve ser mantida constante.

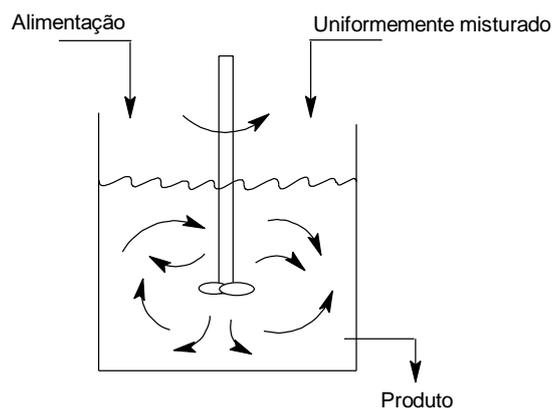


Figura 5.3: Esquema simplificado do reator CSTR.

O reator tubular ou PFR (*Plug Flow Reactor*), apresenta comportamento de sistema distribuído, existindo variação de concentração e temperatura, ao longo de sua extensão, a cada instante de tempo. Além disso, no PFR todos os elementos de fluido se movem com igual velocidade e em paralelo, de maneira ordenada, não ocorrendo mistura ou difusão entre os elementos durante o escoamento, mas apenas mistura lateral. Este tipo de escoamento é chamado de empistonado e tem como condição necessária e suficiente para que aconteça, o fato dos tempos de residência de cada um dos elementos fluidos no reator serem iguais (LEVENSPIEL, 2000). Nesse tipo de reator são alcançadas conversões mais elevadas do que no CSTR, devido, em parte, à elevada concentração inicial de reagente na alimentação, enquanto que no CSTR a concentração de reagente é imediatamente reduzida para a concentração final de efluente, que é baixa. Por esse motivo, os resultados obtidos nos reatores em batelada e do tipo PFR não podem ser diretamente extrapolados para o CSTR. Por isso, algumas vezes, é preferível conectar reatores CSTR em série, o que constitui uma boa alternativa para reduzir o volume do reator e obter boas conversões, gerando, conseqüentemente, níveis de misturas diferentes. O fluxo empistonado é atingido quando o número de reatores tanque em série tende ao infinito (FROMENT, 2011).

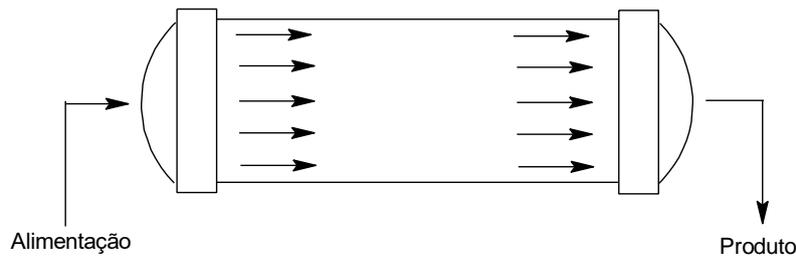


Figura 5.4: Esquema simplificado do reator PFR.

Mesmo tendo definido modelos de reatores ideais com níveis de mistura extremos, na realidade, existem vários níveis de mistura presentes no reator, que são provenientes da geometria do reator, do nível de turbulência imposta ao escoamento, entre outros fatores. Essas misturas podem ser detectadas pela medida do espalhamento na saída do reator ou pelas distribuições de tempos de residência dos elementos de fluido. A escala de mistura varia desde a escala do reator até a escala molecular, sendo, por isso, dividida em micromistura e macromistura (FROMENT, 2011).

A macromistura abrange a escala que vai desde a escala do reator até a escala dos vórtices turbulentos, sendo descrita pelo movimento dos elementos de fluido no interior do reator. A micromistura, por sua vez, abrange as misturas que acontecem nas escalas do menor vórtice turbulento até a escala molecular, estando associado fortemente à difusão molecular. Ambas as escalas afetam o comportamento do reator e, portanto, devem ser levadas em conta na análise de mistura dos processos (FROMENT, 2011).

A fim de levar em consideração os efeitos da macromistura e o desvio em relação aos comportamentos ideais (empistonado e de mistura perfeita), foram desenvolvidos alguns modelos alternativos, como o modelo de multizonas, o modelo de dispersão axial e o modelo de tanques em série.

No modelo de multizonas, o reator é dividido em múltiplas zonas, que não são necessariamente definidas por razões geométricas. Em cada zona é admitido que o comportamento é ideal. Com isso, os efeitos de micromistura não são levados em consideração explicitamente, embora os efeitos da macromistura apareçam nas taxas de transferência entre as zonas (FROMENT, 2011).

Os modelos de dispersão axial e de tanque em série, por outro lado, são aproximadamente equivalentes e se aplicam a escoamentos turbulentos em tubos, a escoamentos laminares em tubos muito longos, em leitos recheados, em leitos fluidizados, altos fornos, dentre outros. O modelo de dispersão axial é indicado para os casos em que

ocorre escoamento com espalhamento dos elementos fluidos, provocado por um processo parecido com a difusão, gerando uma frente de escoamento com certo grau de mistura, independentemente da posição no interior do reator (LEVENSPIEL, 2000). Sabendo que a mistura é provocada por recirculação de material, zonas de estagnação, formação de caminhos preferenciais, vórtices, entre outros, que são acontecimentos estatísticos similares à difusão molecular, o coeficiente de dispersão axial pode ser calculado em analogia com a Lei de Fick.

O modelo de tanques em série é uma alternativa ao modelo de dispersão axial, podendo ser utilizado nos mesmos casos, com a vantagem de ser mais simplificado. Contudo, a maioria dos trabalhos utiliza o modelo de dispersão, cuja aplicação é mais bem consolidada, ao passo que o modelo de tanques em série é mais indicado para problemas que apresentam recirculação (LEVENSPIEL, 2000).

O modelo desenvolvido no presente trabalho considera três fases: bolha, emulsão e sólida. Todas as fases estão sujeitas a escoamentos com dispersão axial, usada para ajustar o nível de macromistura. Considera-se também o fenômeno de crescimento do diâmetro da bolha. Como descrito, sabe-se que, nesse tipo de sistema, existe um certo grau de mistura e de variação de tamanho de bolhas, que não podem ser desconsiderados na formulação do modelo. O coeficiente de dispersão axial, portanto, caracteriza o grau de mistura do leite e o nível de homogeneidade existente no interior do reator.

5.2. Balanços de massa

A modelagem matemática do processo de polimerização de etileno em leite fluidizado está baseado nas equações de balanço de massa para as três fases existentes (bolha, emulsão e sólida), além de incluir as equações da fluidodinâmica do processo e das taxas de reação. Algumas hipóteses foram adotadas para a implementação do modelo, a saber:

- Pode haver acúmulo de massa no interior do volume do reator, sendo considerada na dinâmica de partida um reator preenchido com sólido e gás;
- Dentro do reator estão presentes três fases: bolha, emulsão e sólida;

- O comportamento das fases presentes no reator (bolha, emulsão e sólida) é semelhante ao do reator de fluxo com dispersão axial;
- A quantidade de gás que é excedente das condições mínimas de fluidização atravessa o leito na forma de bolhas esféricas com tamanho variável;
- O diâmetro da bolha deve aumentar, ao longo do reator, até um valor máximo;
- A fase bolha está isenta de partículas sólidas;
- A reação de polimerização ocorre nas fases emulsão e sólida, na partícula de polímero que contém o catalisador fragmentado e diluído;
- A transferência de massa ocorre entre as fases bolha e emulsão, e entre as fases emulsão e sólida;
- O gradiente radial de concentrações é desprezado;
- A resistência à transferência de massa dentro da partícula catalítica é tão pequena que é desprezada; e isso acontece quando as partículas de catalisador são muito pequenas e sua atividade não é extremamente alta (FLOYD *et al.*, 1986);
- Não são considerados os efeitos de elutriação e aglomeração das partículas sólidas;
- O sistema é considerado isotérmico, admitindo-se implicitamente que existe um controle de temperatura do reator bastante eficiente. No processo UNIPOL[®], o controle é feito por meio de um trocador de calor externo, pelo uso de um composto com alta capacidade calorífica na alimentação, o isopentano, e pela elevada troca térmica com a camisa e o meio provocada pela alta velocidade de gás. Por esse motivo, é razoável considerar que as variações na temperatura são pequenas e pouco relevantes para este trabalho,

que visa a priorizar o estudo das relações multifásicas. De qualquer forma, essa hipótese deve ser relatada no futuro.

O balanço de massa deve ser feito para cada componente em cada uma das fases, levando em consideração: o escoamento convectivo, o efeito dispersivo do componente no leito, a transferência de massa entre os componentes de cada fase e as taxas de geração e/ou consumo; conforme mostra a Equação (5.1).

$$\begin{aligned}
 & \left\{ \begin{array}{l} \text{Acúmulo} \\ \text{da espécie } i \end{array} \right\} \\
 & = \left\{ \begin{array}{l} \text{Escoamento} \\ \text{da espécie } i \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{l} \text{Dispersão} \\ \text{da espécie } i \end{array} \right\} \\
 & + \left\{ \begin{array}{l} \text{Transferência} \\ \text{de massa} \\ \text{da espécie } i \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{l} \text{Geração e/ou} \\ \text{consumo de } i \end{array} \right\} \quad (5.1)
 \end{aligned}$$

O balanço de massa de um componente genérica na fase bolha pode ser representado matematicamente por:

$$\frac{\partial(\rho_{ib}\delta_b)}{\partial t} = -\frac{\partial(U_b\rho_{ib}\delta_b)}{\partial z} + \mathcal{D}_{ib}\frac{\partial^2(\rho_{ib}\delta_b)}{\partial z^2} - K_{be}(\rho_{ib} - \rho_{ie}) \quad (5.2)$$

em que \mathcal{D}_{ib} representa o coeficiente de dispersão do componente i na fase bolha (cm^2/s), e ρ_{ib} e ρ_{ie} são as concentrações (g/cm^3) do componente i nas fases bolha e emulsão, respectivamente.

O balanço de massa de um componente genérico na fase emulsão pode ser dado por:

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial(\rho_{ie}\delta_e)}{\partial t} = & -\frac{\partial(U_e\rho_{ie}\delta_e)}{\partial z} + \mathcal{D}_{ie}\frac{\partial^2(\rho_{ie}\delta_e)}{\partial z^2} + K_{be}(\rho_{ib} - \rho_{ie}) \\
 & - K_s a_s (\rho_{ie} - \rho_{is}) + R_i \quad (5.3)
 \end{aligned}$$

em que \mathcal{D}_{ie} representa o coeficiente de dispersão do componente i na fase emulsão (cm^2/s), ρ_{is} é a concentração do componente i na fase sólida (g/cm^3), a_s é a área específica

da partícula (cm²) e R_i a taxa de reação do componente i . Finalmente, o balanço de massa de um componente, na fase sólida, pode ser calculado genericamente por:

$$\frac{\partial(\rho_{is}\delta_s)}{\partial t} = -\frac{\partial(U_s\rho_{is}\delta_s)}{\partial z} + \mathcal{D}_{is} \frac{\partial^2(\rho_{is}\delta_s)}{\partial z^2} + K_s a_s(\rho_{ie} - \rho_{is}) + R_i \quad (5.4)$$

em que U_s é a velocidade do sólido (cm/s) e \mathcal{D}_{is} representa o coeficiente de dispersão do componente i na fase sólida (cm²/s).

5.3. Condições iniciais e de contorno

Considera-se, para este sistema, que as condições iniciais no tempo são iguais às condições na alimentação para todas as fases, simuladas sempre na partida do reator; ou seja:

$$\rho_i(t = 0) = \rho_{i,f} \quad (5.5)$$

em que o índice f representa a alimentação. Além disso, considera-se que a reação acontece somente dentro do reator. Segundo DANCKWERTS (1953), pode-se dizer que as concentrações são uniformes na entrada e na saída do reator, o que quer dizer que, no instante de tempo t , a condição de contorno na entrada do reator é dada pela continuidade do fluxo molar em $z = 0$:

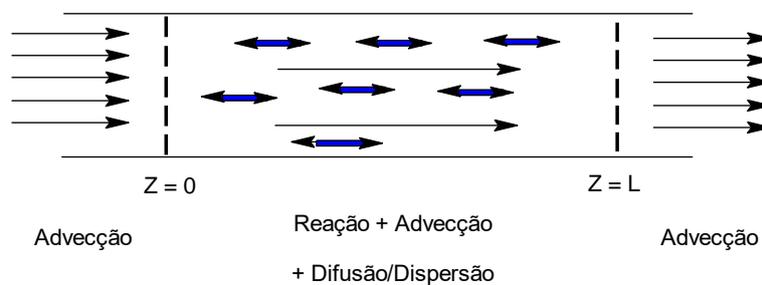


Figura 5.5: Esquema de representação dos fluxos no reator.

Para a fase bolha:

$$(\rho_{ib}\delta_b)(t, 0) - \frac{D_{ib}}{U_{b,f}(t)} \frac{\partial(\rho_{ib}\delta_b)(t, z)}{dz} \Big|_{z=0} = (\rho_{ib}\delta_b)_f(t) \quad (5.6)$$

Para a fase emulsão:

$$(\rho_{ie}\delta_e)(t, 0) - \frac{D_{ie}}{U_{e,f}(t)} \frac{\partial(\rho_{ie}\delta_e)(t, z)}{dz} \Big|_{z=0} = (\rho_{ie}\delta_e)_f(t) \quad (5.7)$$

É aceitável admitir que exista uma descontinuidade na entrada do reator, representada pela dispersão, porque existe uma variação na concentração na entrada devida ao desaparecimento ou surgimento de certas espécies. Porém, o mesmo não pode ser admitido para a saída do reator. Isto ocorre porque a reação química acontece somente dentro do vaso. Portanto, a concentração de saída tem que ser igual à concentração em $z = L$, ou seja:

Para a fase bolha:

$$\frac{\partial(\rho_{ib}\delta_b)(t, z)}{dz} \Big|_{z=L} = 0 \quad (5.8)$$

Para a fase emulsão:

$$\frac{\partial(\rho_{ie}\delta_e)(t, z)}{dz} \Big|_{z=L} = 0 \quad (5.9)$$

As Equações (5.6), (5.7), (5.8) e (5.9) constituem as famosas condições de contorno de DANCKWERTS (1953) para escoamento em tubos com reação química, para as fases bolha e emulsão. No caso da fase sólida, as condições de contorno seguem o mesmo raciocínio; porém, por ser alimentado no sentido oposto ao da alimentação das outras fases (ou seja, o sólido é alimentado no final do reator e é retirado no início do reator), as condições de contorno na entrada e na saída do reator são calculadas pelas Equações (5.10) e (5.11), respectivamente.

Para a fase sólida:

$$(\rho_{is}\delta_s)(t, L) - \frac{D_{is}}{U_{s,f}(t)} \left. \frac{\partial(\rho_{is}\delta_s)(t, z)}{\partial z} \right|_{z=L} = (\rho_{is}\delta_s)_f(t) \quad (5.10)$$

$$\left. \frac{\partial(\rho_{is}\delta_s)(t, z)}{\partial z} \right|_{z=0} = 0 \quad (5.11)$$

Uma vez estabelecidas as condições de contorno e iniciais, obtém-se então o modelo completo do reator de leito fluidizado para a polimerização de etileno.

5.4. Mudança de variável

Para a resolução do sistema, foi feita uma mudança de variável, objetivando a simplificação do modelo. Essa mudança consiste em transformar o produto entre a concentração do componente i na fase j e a fração volumétrica da fase j ($\rho_{ij}\delta_j$) em uma única variável, com valor físico equivalente à concentração do componente na fase, em todo o reator. Isto é conveniente porque o produto entre a concentração do componente na fase e a fração volumétrica da fase em que ele está contido deve definir qual é a quantidade de massa de dado componente em uma fase, por volume de reator. Em termos matemáticos:

$$\rho_{ij}\delta_j = y_{ij} \quad (5.12)$$

em que o índice i representa o componente e o índice j corresponde à fase. y_{ij} é a variável nova (mol/cm³, no volume total de reator).

Substituindo essa mudança de variável nos balanços de massa das Equações (5.2), (5.3) e (5.4), obtêm-se os balanços para as fases bolha, emulsão e sólida. As equações de balanço são, respectivamente:

$$\frac{\partial y_{ib}}{\partial t} = -\frac{\partial(U_b y_{ib})}{\partial z} + \mathcal{D}_{ib} \frac{\partial^2 y_{ib}}{\partial z^2} - K_{be}(\rho_{ib} - \rho_{ie}) \quad (5.13)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial y_{ie}}{\partial t} = & -\frac{\partial(U_e y_{ie})}{\partial z} + \mathcal{D}_{ie} \frac{\partial^2 y_{ie}}{\partial z^2} + K_{be}(\rho_{ib} - \rho_{ie}) - K_s a_s (\rho_{ie} - \rho_{is}) \\ & + R_i \end{aligned} \quad (5.14)$$

$$\frac{\partial y_{is}}{\partial t} = -\frac{\partial(U_s y_{is})}{\partial z} + \mathcal{D}_{is} \frac{\partial^2 y_{is}}{\partial z^2} + K_s a_s (\rho_{ie} - \rho_{is}) + R_i \quad (5.15)$$

Para as condições de entrada da bolha, da emulsão e do sólido, obtêm-se as Equações (5.16), (5.17) e (5.18), respectivamente.

$$y_{ib}(t, 0) - \frac{\mathcal{D}_{ib}}{U_{b,f}(t)} \frac{\partial y_{ib}(t, z)}{\partial z} \Big|_{z=0} = y_{ib,f}(t) \quad (5.16)$$

$$y_{ie}(t, 0) - \frac{\mathcal{D}_{ie}}{U_{e,f}(t)} \frac{\partial y_{ie}(t, z)}{\partial z} \Big|_{z=0} = y_{ie,f}(t) \quad (5.17)$$

$$y_{is}(t, L) - \frac{\mathcal{D}_{is}}{U_{s,f}(t)} \frac{\partial y_{is}(t, z)}{\partial z} \Big|_{z=L} = y_{is,f}(t) \quad (5.18)$$

Já para as condições de saída da bolha, da emulsão e do sólido, as Equações são (5.19), (5.20) e (5.21):

$$\frac{\partial y_{ib}(t, z)}{\partial z} \Big|_{z=L} = 0 \quad (5.19)$$

$$\frac{\partial y_{ie}(t, z)}{\partial z} \Big|_{z=L} = 0 \quad (5.20)$$

$$\left. \frac{\partial y_{is}(t, z)}{dz} \right|_{z=0} = 0 \quad (5.21)$$

Dessa forma, é possível resolver o sistema de equações diferenciais parciais sem que seja preciso derivar as variáveis contidas no termo diferencial em relação ao tempo. Assim, o valor de y_{ij} pode ser calculado diretamente pela integração das derivadas implícitas, enquanto os valores de ρ_{ij} e δ_j podem ser calculados diretamente pela relação algébrica existente entre as três variáveis e pela equação constitutiva das frações das fases, respectivamente, como mostrado adiante.

Assim, o modelo é constituído por um sistema de 26 Equações Diferenciais Parciais (EDP), que são discretizadas e transformadas em Equações Diferenciais Ordinárias (EDO), além de 29 equações algébricas.

5.5. Discretização do modelo

Para resolver um problema tão complexo de equações diferenciais parciais não lineares e sem solução analítica, é necessário recorrer a métodos numéricos de solução. O primeiro passo é a escolha de uma técnica para transformar o sistema de equações diferenciais parciais em equações diferenciais ordinárias. Alguns métodos numéricos são baseados na discretização do domínio da derivada, como o método das diferenças finitas, dos volumes finitos, dos elementos finitos e o método dos resíduos ponderados (PINTO e LAGE, 2001). Neste trabalho, optou-se pelo método de aproximação por diferenças finitas para discretizar as equações do modelo do reator. Primeiramente, essa é uma técnica de implementação simples, além de permitir boa variedade de esquemas numéricos (STRIKWERDA, 2004).

O método das diferenças finitas transforma um problema composto por equações diferenciais, substituindo o operador diferencial por uma equação algébrica obtida da expansão da função em série de Taylor. Para tanto, o domínio da variável independente é dividido em certo número de subdomínios (PINTO e LAGE, 2001), como representado na Figura 5.6 do reator tubular:

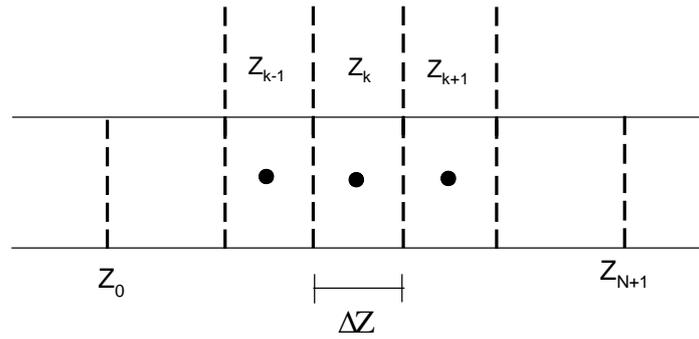


Figura 5.6: Esquema de discretização do reator.

Dessa maneira, admite-se que o reator é dividido em “N” elementos iguais, cujo comprimento Δz é dado por $\Delta z = L/N$. As variações espaciais de cada uma das variáveis de estado dentro do elemento discreto são consideradas desprezíveis. Isso quer dizer que em cada elemento discretizado, a variável de estado se comporta como em um modelo a parâmetros concentrados; em outras palavras, a variável de estado apresenta o mesmo valor em todo o intervalo discreto. Logo, a representação do modelo distribuído do reator tubular fica equivalente à de um modelo mais simples, com “N” segmentos concentrados.

Matematicamente, a aproximação da derivada primeira da variável y_i , que possui dependência no espaço e no tempo, pode ser representada por:

$$\frac{\partial y_i(t, z)}{\partial z} = \lim_{\Delta z \rightarrow 0} \frac{y_i(t, z + \Delta z) - y_i(t, z)}{\Delta z} \quad (5.22)$$

Existem três maneiras diferentes de aproximar a derivada segundo esse método de discretização, as quais são apresentadas a seguir (PINTO e LAGE, 2001):

Diferença para frente (*Forward Formula*):

$$\frac{\partial y_i(t, z)}{\partial z} \cong \frac{y_i(t, z + \Delta z) - y_i(t, z)}{\Delta z} \quad (5.23)$$

Diferença central (*Central Formula*):

$$\frac{\partial y_i(t, z)}{\partial z} \cong \frac{y_i(t, z + \Delta z) - y_i(t, z - \Delta z)}{2\Delta z} \quad (5.24)$$

Diferença para trás (Backward Formula):

$$\frac{\partial y_i(t, z)}{\partial z} \cong \frac{y_i(t, z) - y_i(t, z - \Delta z)}{\Delta z} \quad (5.25)$$

Já para a derivada segunda, a determinação da forma discreta central pode ser feita partindo do mesmo princípio (PINTO e LAGE, 2001):

$$\frac{\partial^2 y_i(t, z)}{\partial z^2} \cong \frac{y_i(t, z + \Delta z) - 2y_i(t, z) + y_i(t, z - \Delta z)}{\Delta z^2} \quad (5.26)$$

No presente trabalho, utiliza-se o método *upwind scheme*, que é uma técnica adaptativa do método de discretização por diferenças finitas, o qual serve para resolver equações diferenciais parciais hiperbólicas, simulando numericamente a direção da propagação de informação no campo de escoamento. Para tanto, utiliza-se uma diferenciação determinada pela tendência do sinal das velocidades características, de modo que, quando a velocidade de escoamento segue um sentido do eixo, as ondas de solução se propagam no mesmo sentido. É dado a esse esquema de discretização o nome de *downwind scheme*. Se a propagação da solução acontece no sentido oposto, o esquema é chamado de *upwind scheme* (LEVEQUE, 2007), como representado na Figura 5.7.

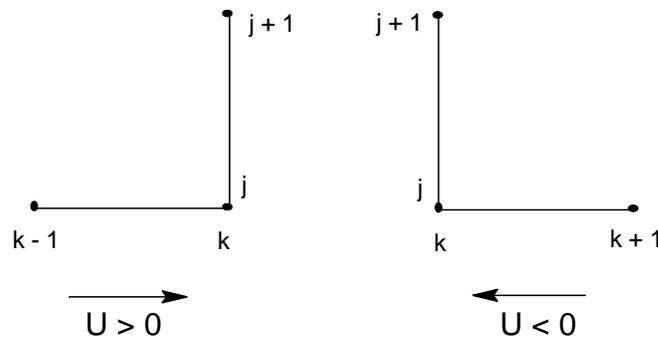


Figura 5.7: Representação do *upwind scheme* de discretização (adaptado de KOLDITZ, 2002).

Por meio do *upwind scheme*, o valor da variável y_i no ponto z é calculado a partir do ponto anterior a ele (no sentido do escoamento), cujo valor já é conhecido em um esquema iterativo. Tal fato traz estabilidade ao esquema e justifica a sua escolha, além de ser recomendável escolher esse tipo de esquema em detrimento do método das diferenças centrais. O método proposto pode apresentar aproximações mais precisas, pelo fato de que equações com advecção apresentam uma assimetria causada pela presença da velocidade na equação do modelo, cuja melhor aproximação é feita pelo método das diferenças finitas para o lado apropriado da direção do fluxo (LEVEQUE, 2007). Logo, escrevendo as equações discretizadas do modelo, com o auxílio do *upwind scheme*:

Para a fase bolha:

$$\begin{aligned}
 dy_{i_{b,k}}(t) = & - \frac{\left(U_{b,k}(t) y_{i_{b,k}}(t) - U_{b,k-1}(t) y_{i_{b,k-1}}(t) \right)}{\Delta z} \\
 & + \mathcal{D}_{ib} \frac{\left(y_{i_{b,k+1}}(t) - 2y_{i_{b,k}}(t) + y_{i_{b,k}}(t) \right)}{\Delta z^2} \\
 & - Kbe_k(t) \left(\rho_{i_{b,k}}(t) - \rho_{i_{e,k}}(t) \right)
 \end{aligned} \tag{5.27}$$

Para a fase emulsão:

$$\begin{aligned}
 dy_{i_{e,k}}(t) = & - \frac{\left(U_{e,k}(t) y_{i_{e,k}}(t) - U_{e,k-1}(t) y_{i_{e,k-1}}(t) \right)}{\Delta z} \\
 & + \mathcal{D}_{ie} \frac{\left(y_{i_{e,k+1}}(t) - 2y_{i_{e,k}}(t) + y_{i_{e,k}}(t) \right)}{\Delta z^2} \\
 & + Kbe_k(t) \left(\rho_{i_{b,k}}(t) - \rho_{i_{e,k}}(t) \right) - Ksa_s(\rho_{i_{e,k}}(t) \\
 & - \rho_{i_{s,k}}(t)) + Ri_{s,k}(t)
 \end{aligned} \tag{5.28}$$

Para a fase sólida:

$$\begin{aligned}
dy_{i_s,k}(t) = & -\frac{\left(U_{s,k+1}(t) y_{i_s,k+1}(t) - U_{s,k}(t) y_{i_s,k}(t)\right)}{\Delta z} \\
& + \mathcal{D}_{i_s} \frac{\left(y_{i_s,k+1}(t) - 2 y_{i_s,k}(t) + y_{i_s,k}(t)\right)}{\Delta z^2} \\
& + Ks a_s \left(\rho_{i_e,k}(t) - \rho_{i_s,k}(t)\right) + Ri_{s,k}(t)
\end{aligned} \tag{5.29}$$

É possível notar que a discretização da fase sólida segue uma onda de solução contrária à das fases bolha e emulsão. Isso acontece porque as partículas sólidas escoam no sentido oposto ao sentido do eixo de velocidade, em relação às fases bolha e emulsão.

Para obter o valor da variável em $k = 0$, isto é, na entrada do reator, é preciso aplicar a discretização da derivada primeira nas Equações (5.16), (5.17) e (5.18), que estabelecem as condições das fases bolha, emulsão e sólida nesse ponto, respectivamente, e que são transformadas nas Equações (5.30), (5.31) e (5.32).

$$y_{ib,f} - \frac{\mathcal{D}_{ib}}{U_{b,f}(t)} \left(\frac{y_{ib,1}(t) - y_{ib,0}(t)}{\Delta z} \right) = y_{ib,0}(t) \tag{5.30}$$

$$y_{ie,f} - \frac{\mathcal{D}_{ie}}{U_{e,f}(t)} \left(\frac{y_{ie,1}(t) - y_{ie,0}(t)}{\Delta z} \right) = y_{ie,0}(t) \tag{5.31}$$

$$\frac{y_{is,N+1}(t) - y_{is,N}(t)}{\Delta z} = 0 \tag{5.32}$$

A Equação (5.32) é equivalente a:

$$y_{is,N+1}(t) = y_{is,N}(t) \tag{5.33}$$

Para a saída do reator, em $k = L$, o procedimento de discretização das Equações (5.19), (5.20) e (5.21), leva às condições de contorno das fases bolha, emulsão e sólida nesse ponto, respectivamente representadas nas Equações (5.34), (5.35) e (5.36).

$$\frac{y_{ib,N+1}(t) - y_{ib,N}(t)}{\Delta z} = 0 \quad (5.34)$$

$$\frac{y_{ie,N+1}(t) - y_{ie,N}(t)}{\Delta z} = 0 \quad (5.35)$$

$$y_{is,f} - \frac{D_{is}}{U_{s,f}(t)} \left(\frac{y_{is,1}(t) - y_{is,0}(t)}{\Delta z} \right) = y_{is,0}(t) \quad (5.36)$$

As Equações (5.34) e (5.35) podem ser escritas como:

$$y_{ib,N+1}(t) = y_{ib,N}(t) \quad (5.37)$$

$$y_{ie,N+1}(t) = y_{ie,N}(t) \quad (5.38)$$

Após a discretização das equações do modelo, ocorre aumento considerável do número de equações. Mesmo sendo esse um fator possivelmente negativo, o uso do esquema de discretização é plenamente justificável para que seja resolvido numericamente o modelo. Dessa maneira, cada EDP resulta em N EDOs. Quando N é igual a 1, o modelo do reator tubular ideal se reduz ao de um reator CSTR, pois é considerado que a variável de estado tem o mesmo valor em todo o leito e a corrente de saída tem valores idênticos ao interior do reator. Em contrapartida, quanto maior é o número N , mais próxima a representação é do reator do tipo tubular. Mais detalhes sobre o número de pontos de discretização serão discutidos nessa seção.

Finalmente, para resolver o modelo matemático, foram adotados os seguintes passos:

- Os valores de $\frac{\partial y_{ib}}{\partial t}$, $\frac{\partial y_{ie}}{\partial t}$ e $\frac{\partial y_{is}}{\partial t}$ são integrados até o tempo final t , pelo *solver* do MATLAB® “ode15i”;
- A cada passo de tempo, os valores obtidos de y_{ib} , y_{ie} e y_{is} na integração são substituídos nas equações algébricas para achar δ_b , δ_e e δ_s :

$$\delta_b = \frac{\sum y_{ib}}{\frac{P}{RT}} \quad (5.39)$$

$$\delta_e = \frac{\sum y_{ge}}{\frac{P}{RT}} + \frac{\sum y_{se}}{\rho_s} \quad (5.40)$$

$$\delta_s = \frac{\sum y_{is}}{\rho_s} \quad (5.41)$$

em que y_{ge} é a parte gasosa da emulsão e y_{se} é a parte sólida da emulsão. A fração gasosa da fase emulsão é chamada de ε_g e é dada pela Equação (5.42):

$$\varepsilon_g = \frac{\sum y_{ge}}{\frac{P}{RT} \delta_e} \quad (5.42)$$

- Uma vez calculadas as frações das fases, é possível achar ρ_{ib} , ρ_{ie} , ρ_{is} pelas Equações (5.43), (5.44), (5.45) e (5.46):

$$\rho_{ib} = \frac{y_{ib}}{\delta_b} \quad (5.43)$$

$$\rho_{ige} = \frac{y_{ige}}{\varepsilon_g \delta_e} \quad (5.44)$$

$$\rho_{ise} = \frac{y_{ise}}{(1 - \varepsilon_g) \delta_e} \quad (5.45)$$

$$\rho_{is} = \frac{y_{is}}{\delta_s} \quad (5.46)$$

- As variáveis algébricas, por sua vez, também devem variar com o tempo e o espaço;

- Ao final, obtêm-se o perfil dinâmico desejado para cada uma das variáveis de estado, avaliando o seu comportamento com o tempo, ao longo de todo o reator.

5.5.1. Análise de convergência da malha

O teste de convergência de malha é importante para definir o número de pontos de discretização que deve ser adotado, para que seja obtida uma solução dentro de uma tolerância prescrita. Para tanto, é estabelecida uma medida de grau de afastamento entre a variável calculada e a variável medida, de maneira que quanto menor é essa distância e dentro da tolerância, mais próximo o sistema está da convergência. Devido ao fato da maioria dos problemas não apresentar solução exata conhecida, faz-se uma comparação de aproximações sucessivas dessa variável (PINTO e LAGE, 2001).

No presente trabalho, o desenvolvimento do modelo do reator foi dividido em três etapas. Na primeira etapa, o reator é tratado como um reator com dispersão axial, sem transferência de massa e sem reação, apresentando apenas os termos advectivo e dispersivo nos balanços de massa por componente nas fases, chamado Reator 1. Na segunda etapa, é acrescido a esse modelo o termo de transferência de massa e a esse reator é dado o nome de Reator 2. Na terceira etapa, por fim, é acrescido o termo de reação ao balanço de massa dos componentes nas fases, gerando o modelo chamado Reator 3. Em todos os casos foram levadas em conta as hipóteses de que o modelo é distribuído, constituído por três fases, isotérmico e com variação do diâmetro da bolha. Além disso, as simulações foram realizadas utilizando as mesmas condições iniciais, de alimentação e os mesmos parâmetros uniformes apresentados nas Tabelas 6.1, 6.2, 6.3, 6.4, 6.5 e 6.6, com exceção dos valores das constantes cinéticas, que devem ser nulas para as simulações dos Reatores 1 e 2.

O resultado da análise de convergência para os 3 reatores, variando o número de elementos de discretização, são apresentados na Tabela 5.1.

Tabela 5.1: O efeito da quantidade de elementos de discretização na resposta da quantidade de fração de bolha no reator.

Elementos finitos (N)		5	10	20	50	100	120
	EDO	130	260	520	1300	2600	3120
Reator 1	δ_b	0,06876	0,06838	0,06838	0,06838	0,06838	0,06838
Reator 2	δ_b	0,06812	0,06820	0,06830	0,06838	0,06838	0,06838
Reator 3	δ_b	0,05403	0,05450	0,05470	0,05476	0,05480	0,05480

Analisando a Tabela 5.1 é possível observar que no caso do Reator 1, com apenas 10 pontos de discretização se observa uma convergência no valor de fração volumétrica de bolha, a partir do qual esse valor não muda com o aumento no número dos pontos. Já para o Reator 2 o número de elementos a partir do qual a malha converge foi igual a 50. No modelo mais completo, Reator 3, em que se observa dispersão axial, transferência de massa e reação, além do termo advectivo, o número de elementos de discretização em que se apresentou convergência na resposta da fração de fase bolha foi $N=100$, o qual foi adotado como o valor mais apropriado para discretização do modelo de leito fluidizado para polimerização de polietileno do presente trabalho.

5.6. Método computacional

O modelo matemático do reator de leito fluidizado desenvolvido até esse momento é constituído por um sistema de equações algébricas e diferenciais parciais não-lineares, resultantes do balanço de massa de cada componente por fase, de equações fluidodinâmicas e de taxas de reação. Para ser solucionado, são necessários recursos computacionais. Para tanto, o sistema foi implementado no *software* MATLAB[®], versão 2008a 7.6.0, e solucionado pelo pacote de *solver* chamado “ode15i”, que resolve EDOs e sistemas de equações algébrico-diferenciais de índice 1, por meio de método implícito de aproximação de ordem variável, utilizando um método de integração numérica do tipo BDF (*Backward Differentiation Formula*) (HOLMES, 2015b). Como as variáveis de

estado são bidimensionais, e, portanto, variam ao longo do tempo e do comprimento do reator, as equações diferenciais parciais são discretizadas no espaço pelo método *upwind scheme*, transformando-as em equações diferenciais ordinárias, que podem então ser resolvidas numericamente. O *solver* resolve o sistema de equações escritos na forma $f(t, y, y') = 0$, o que corresponde ao cálculo dos resíduos dessas equações.

No caso de funções, o resíduo da função é obtido substituindo-se a aproximação proposta na equação original que se quer resolver, de maneira que, se a aproximação fosse exata, o resíduo seria exatamente nulo (PINTO e LAGE, 2001). No entanto, como de fato isso não acontece, o resíduo da função é sempre um valor diferente de zero, mas tão próximo de zero quanto melhor for a aproximação.

Aplicando esse conceito na equação de balanço de massa da fase bolha deste trabalho, por exemplo, as equações a serem resolvidas pelo *solver* “ode15i” são do tipo:

$$\text{Resíduo}_{ib} = -\frac{\partial y_{ib}}{\partial t} - \frac{\partial(U_b y_{ib})}{\partial z} + \mathcal{D}_{ib} \frac{\partial^2 y_{ib}}{\partial z^2} - K_{ib}(\rho_{ib} - \rho_{ie}) \quad (5.47)$$

Procedimento similar deve ser feito para as fases emulsão e sólida. Para resolver esse tipo de sistema, o *solver* utiliza o método numérico BDF, que funciona consistentemente para problemas rígidos, tal como o sistema de equações do presente trabalho. A rigidez do modelo decorre das altas velocidades da fase gás e das baixas velocidades da fase sólida, que resultam em constantes de tempo muito distintas.

BDFs são métodos implícitos de múltiplos pontos, derivados a partir de uma abordagem complementar a dos convencionais métodos de Adams (QUARTERONI *et al.*, 2000). A técnica de BDF utiliza múltiplos pontos para aumentar a ordem de aproximação, usando informações acumuladas em pontos anteriores, para o cálculo de aproximação. Além disso, o método é dito implícito, porque, para calcular a aproximação de y_{k+1} a partir do ponto k , utiliza-se também o valor desconhecido da função (PINTO e LAGE, 2001).

Apesar de serem estáveis, até mesmo para problemas que apresentam rigidez numérica muito elevada, os métodos BDF costumam apresentar problemas de inicialização, que podem ser contornados, utilizando ordens crescentes de aproximação ou métodos de Runge-Kutta de mesma ordem para iniciar o procedimento (PINTO e LAGE, 2001).

5.7. Controlador

Um controlador serve para manter os valores de algumas variáveis do processo o mais próximo possível de valores desejados, pré-determinados e conhecidos como *set-points*. Para tanto, o controlador manipula alguma variável para corrigir a variável desejada em função do que está acontecendo no processo. SALAU (2004) destacou as malhas de controle típicas do processo de polimerização de etileno em fase gás UNIPOL[®], a saber:

- Controle da pressão total do reator, por meio da vazão de eteno;
- Controle da pressão parcial de eteno, por meio da vazão de eteno ou por meio da vazão de outros insumos gasosos;
- Controle da pressão parcial de hidrogênio, por meio da vazão de hidrogênio;
- Controle da taxa de produção, por meio da vazão de catalisador;
- Controle da temperatura do leito, por meio da vazão de água ou de vapor no trocador de calor;
- Controle da razão entre a velocidade incipiente e a velocidade mínima de fluidização, por meio da vazão de reciclo;
- Controle da densidade do produto, por meio da vazão de comonômero;
- Controle de nível do leito, por meio do tempo do ciclo de descarga do produto.

No caso dos modelos desenvolvidos até o momento para o sistema de polimerização de etileno em leito fluidizado, o controle de nível é um aspecto muito importante, pois a grande maioria dos processos trata o sistema como sendo de volume constante, com fronteiras delimitadas e fixas, esquecendo que, na verdade, o leito está em constante movimento, sofrendo expansão e contração. Por isso, é muito importante controlar o nível do leito, para que o volume obedeça à hipótese de que as fronteiras são fixas. Nesse sentido, no presente trabalho é proposto um controle da velocidade do

escoamento da fase sólida e, conseqüentemente, da vazão de saída do produto, para que o volume do leito se mantenha constante. Isso é feito com o auxílio da seguinte relação:

$$\delta_b(z, t) + \delta_e(z, t) + \delta_s(z, t) = 1 \quad (5.48)$$

Se essa relação não é satisfeita, há sólido demais ou de menos no leito, não sendo possível admitir a constância do volume do leito. Para garantir a restrição, foi implementado um controlador do tipo proporcional, em que a variável manipulada (U_s) é alterada proporcionalmente ao erro de desvio que aparece entre a variável calculada ($\delta_b(z, t) + \delta_e(z, t) + \delta_s(z, t)$) e o *set-point* (satisfação da Equação (5.48)) a cada instante de tempo. Logo, escrito em termos matemáticos, de discretização e resíduo, tal como foi implementado no programa, o cálculo da velocidade do sólido, por meio do controlador, pode ser dado por:

$$\text{Resíduo}_k(t) = -\frac{dU_{s,k}(t)}{dt} + K|\text{taxacontrole}| \{1 - [\delta_{b,k}(t) + \delta_{e,k}(t) + \delta_{s,k}(t)]\} \quad (5.49)$$

em que K é o ganho do controlador e deve determinar de que forma o desvio observado deve influenciar a variação da variável controlada. Quanto maior for o ganho, mais rapidamente o controlador responde ao desvio. Na Equação (5.49), $|\text{taxacontrole}|$ é igual $\{1 - [\delta_{b,k}(t) + \delta_{e,k}(t) + \delta_{s,k}(t)]\}$, o que garante uma mudança na variável controlada tanto maior (menor) quanto maior (menor) for o erro, de modo a amortecer as oscilações e melhorar a estabilidade do controle.

Em termos práticos, quando o volume do leito tende à expansão, (ou seja, quando $\delta_{b,k}(t) + \delta_{e,k}(t) + \delta_{s,k}(t)$ é maior do que 1), a velocidade do sólido (que é negativa no sentido do eixo positivo para cima) aumenta, e a válvula é aberta para a saída de produto, a fim de diminuir o volume do leito. Por outro lado, quando $\delta_{b,k}(t) + \delta_{e,k}(t) + \delta_{s,k}(t)$ é menor do que 1, (ou seja, o leito está compactado), a velocidade do sólido diminui para que haja um acúmulo de massa, haja vista que a válvula, nessa situação, é fechada para a saída de produto.

Deve ficar claro que essa proposta para tratamento do problema, com satisfação das restrições termodinâmicas, é inédita. A Equação (5.49) poderia ser transformada em

uma equação algébrica, fazendo o valor de velocidade do sólido suficientemente grande, mas isso provocaria aumento exacerbado de complexidade numérica do problema, exigindo a implementação de procedimentos iterativos para cálculo das derivadas no tempo, o que foi descartado no presente estudo.

Capítulo 6

Resultados e Discussão

Neste capítulo são discutidos os resultados gerados pelo modelo proposto para a polimerização de etileno em leito fluidizado, utilizando como base o processo UNIPOL[®]. Primeiramente foi feito um estudo sobre o método de discretização adotado neste trabalho. Depois os balanços de massa dos componentes foram validados para o caso sem ocorrência de reação, sem transferência de massa e sem dispersão axial, a fim de verificar o seu comportamento e a consistência das equações. Em seguida, os balanços de massa foram avaliados considerando a ocorrência de reação. Neste capítulo, é feito também um estudo sobre a influência da variação do diâmetro da bolha nas taxas de transferência de massa entre as fases bolha e emulsão e um estudo sobre o efeito do controlador implementado em função do ganho.

6.1. Parâmetros e condições constantes do modelo

Todas as propriedades físicas, químicas e físico-químicas dos insumos utilizados no processo foram obtidas da literatura, para o caso real de aplicação industrial. As dimensões do reator e as taxas de produção e alimentação foram também baseadas em dados industriais reais de operação de um reator industrial.

Os parâmetros e algumas condições que se mantiveram constantes em todas as simulações são mostrados nas Tabelas 6.1 e 6.2.

Tabela 6.1: Parâmetros e condições constantes do modelo.

Parâmetro/Condição	Valor	Unidade
D_{ib}	0,01	cm^2/s
D_{ie}	0,1	cm^2/s
D_{is}	1	cm^2/s

Tabela 6.2: Parâmetros e condições constantes do modelo.

Parâmetro/Condição	Valor	Unidade
N	100	<i>adimensional</i>
L	1680	<i>cm</i>
D	518	<i>cm</i>
P	21,296	<i>atm</i>
T	361,15	<i>K</i>
g	980,665	<i>cm/s²</i>
R	82,0574587	<i>cm³.atm/K/mol</i>
d_p	0,05	<i>cm</i>
a_s	120	<i>cm²</i>
Φ_p	1	<i>adimensional</i>
μ	$1,15 \cdot 10^{-4}$	<i>g/cm/s</i>
$MM_{C_2H_4}$	28,05	<i>g/mol</i>
MM_{H_2}	2	<i>g/mol</i>
MM_X	154,225	<i>g/mol</i>
MM_{Ca}	114,17	<i>g/mol</i>
MM_{P_0}	268,395	<i>g/mol</i>
\mathcal{D}	$1 \cdot 10^{-7}$	<i>cm²/s</i>
\mathcal{D}_g	0.1	<i>cm²/s</i>
ρ_s	1,2	<i>g/cm³</i>
ρ_g	0,019756	<i>g/cm³</i>

Em que MM_i = massa molar de i (g/mol)

Admitiu-se que o coeficiente de dispersão axial é o mesmo para todos os componentes em cada fase, em que na fase bolha estão presentes o monômero e o hidrogênio, na fase emulsão estão todos os compostos (monômero, hidrogênio, catalisador, cocatalisador e polímero) e na fase sólida estão presentes o catalisador, o cocatalisador e o polímero. Isso se justifica pelo fato de que toda a fase é misturada no meio reacional, sendo esse o principal mecanismo de dispersão no meio. Além disso, todos os parâmetros apresentados são baseados em trabalhos anteriores (BUKUR *et al.*, 1974; HATZANTONIS *et al.*, 1998; HATZANTONIS *et al.*, 2000; CHOI e RAY, 1985; MCAULEY *et al.*, 1994; KUNII e LEVENSPIEL, 1969; ALIZADEH *et al.*, 2004; SHAMIRI *et al.*, 2012; IBREHEM *et al.*, 2009; FERNANDES e LONA, 2001).

Os valores de massa molar são necessários para transformar as variáveis que estão em mol/cm³ para g/cm³, que é uma unidade de medida mais fácil de ser entendida e, por sua vez, convertida em vazões mássicas, cuja aplicação é mais próxima do ambiente industrial. Tal transformação é feita da seguinte maneira:

$$\rho_i \left(\frac{\text{mol}}{\text{cm}^3} \right) MM_i \left(\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right) = \rho_i \left(\frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right) \quad (6.1)$$

As massas molares do catalisador e do cocatalisador são calculadas como a soma das massas molares dos componentes que os constituem. O catalisador Ziegler-Natta adotado para este trabalho é o cloreto de titânio III (TiCl₃) e o cocatalisador é o trietilalumínio ((C₂H₅)₃Al). A massa molar do sítio ativo é dada pela soma das massas molares do catalisador e do cocatalisador, de acordo com o que descreve a conservação de massa para a reação de ativação do sítio ativo.

6.2. Escolha do método de discretização

A fim de comprovar a importância da escolha do esquema de discretização *upwind scheme* para o sistema, foram feitas simulações do modelo para o caso em que se considera o fluxo de solução da fase sólida no mesmo sentido das fases bolha e emulsão, (ou seja, todas seguindo o esquema de discretização de “diferença para trás”). Para esse estudo, considerou-se o mesmo modelo de reator já apresentado, com os fenômenos de advecção, dispersão, sem transferência de massa e sem reação, uma vez que o objetivo da análise era avaliar a relação que se estabelece entre o fluxo de velocidade e o fluxo de solução da equação, que não possui relação direta com o termo de reação. Para fins de representação, apresenta-se a variação da variável *y* correspondente ao monômero no sólido, que é o produto entre a concentração na fase sólida e a fração volumétrica da fase sólida, e que está sendo integrada no tempo.

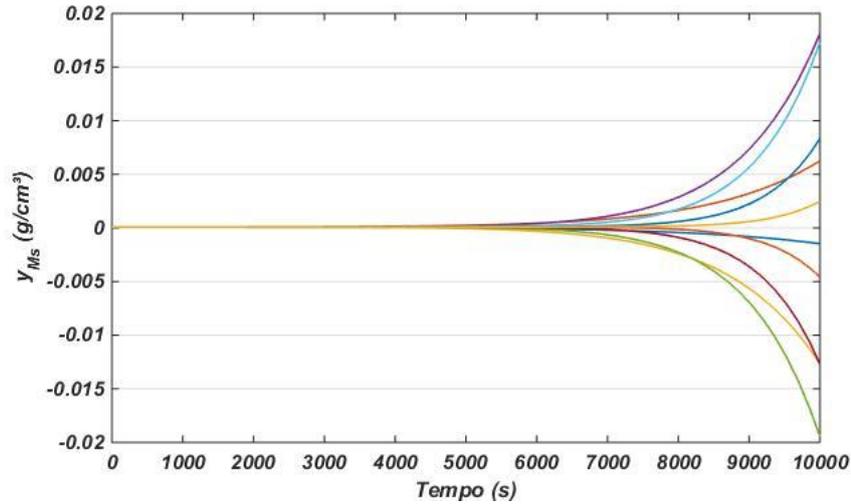


Figura 6.1: Perfil de y_{MS} ao longo do tempo com o sistema discretizado pelo método da “diferença para trás”.

Observando a Figura 6.1, pode ser visto um comportamento de y_{MS} ao longo de curvas que representam os pontos de discretização do reator. Observa-se claramente que as curvas divergem e atingem valores inconsistentes, como concentrações negativas. Tal comportamento sugere que o método de discretização não está consistente com o que acontece realmente no processo, justificando a geração de valores numéricos incoerentes.

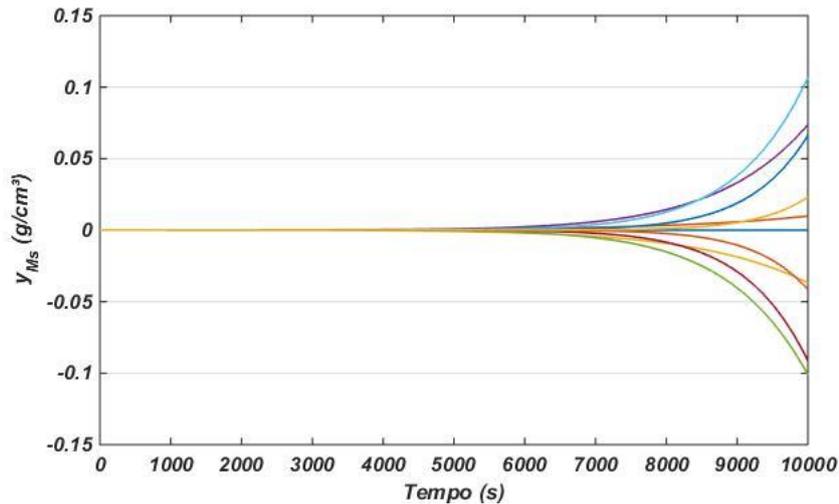


Figura 6.2: Perfil de y_{MS} ao longo do tempo com o sistema discretizado pelo método da “diferença para trás”, exceto os pontos internos, em que há discretização *upwind* da fase sólida.

Comportamento parecido pode ser observado quando se aplica o método *upwind* somente para o ponto $k = 1$ do reator; ou seja, na entrada do reator, como mostrado na Figura 6.2. Na Figura 6.3 é possível observar que no último ponto do reator (N), justamente onde não se aplica o método *upwind*, existe uma tendência contrária às demais linhas correspondentes aos pontos internos e à entrada do reator, as quais, por sua vez, seguem uma tendência mais próxima do esperado.

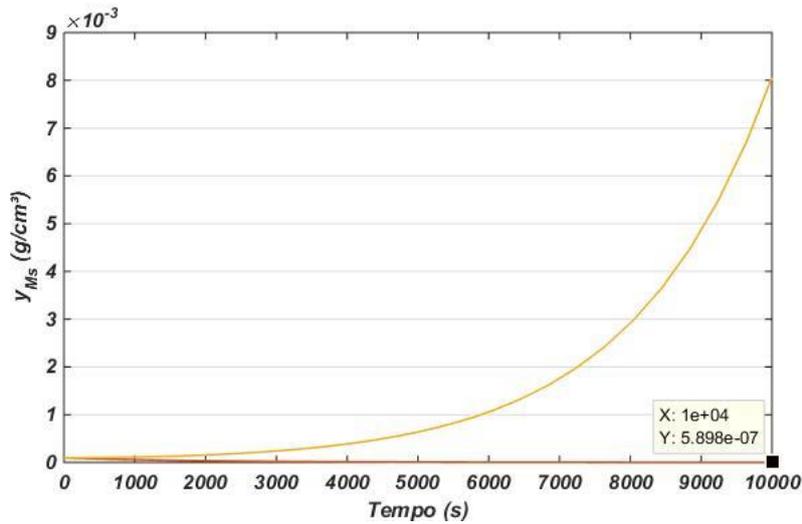


Figura 6.3: Perfil de y_{Ms} ao longo do tempo com o sistema discretizado pelo método *upwind* nos pontos internos e na entrada do reator, para a fase sólida.

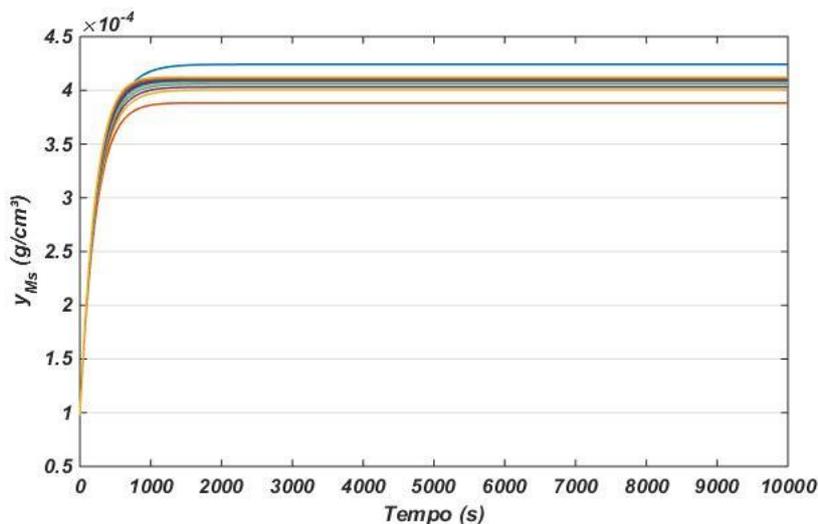


Figura 6.4: Perfil de y_{Ms} ao longo do tempo com o sistema discretizado pelo método *upwind*.

Aplicando a discretização proposta em todos os pontos do reator, obtém-se o comportamento de y_{Ms} como mostrado na Figura 6.4. A tendência esperada para essa

variável foi obtida, pois na simulação feita sem transferência de massa e sem reação, é esperado que a concentração de ρ_{Ms} seja constante. Porém, sabendo que o diâmetro da bolha varia ao longo do reator (Equação 3.24) e que, portanto, a velocidade da bolha também varia (Equação 3.46), a fração da fase bolha diminui gradativamente (Equação 3.51b). Segundo a Equação (3.49), a fração de sólido então aumenta. Logo, o produto da concentração de monômero na fase sólida com a fração de sólido no reator deve dar um valor de y_{Ms} crescente até um estado estacionário, em que o diâmetro da bolha atinge o valor máximo.

Dessa forma, pode-se concluir a partir do estudo comparativo entre o método das “diferenças para trás” e o método *upwind*, que o método *upwind* se mostra mais aplicável ao sistema do reator de leito fluidizado para polimerização de etileno, pois leva a resultados mais coerentes com o que é esperado no caso em que o gás é alimentado na base do reator e em contracorrente ao sólido, que é alimentado no topo. Tal análise serve para dar mais fundamentação à escolha do método de discretização aplicado neste trabalho. Deve-se observar que resultados similares podem ser obtidos em diferentes condições e em relação à técnica de discretização por diferenças centrais.

Os parâmetros e condições utilizados nessas simulações estão listados nas Tabelas 6.2, 6.3, 6.4 e 6.5.

Tabela 6.3: Concentrações de alimentação dos componentes da fase bolha.

Concentração	Equação	Valor	Unidade
$\rho_{Mb} = \rho_{Me}$	$0,99 \frac{P}{RT}$	$7,1142 \cdot 10^{-4}$	mol/cm^3
$\rho_{Hb} = \rho_{He}$	$0,01 \frac{P}{RT}$	$7,1861 \cdot 10^{-6}$	mol/cm^3
ρ_{Ms}	$\frac{0,0045 \rho_s}{MM_{C_2H_4}}$	$1,9251 \cdot 10^{-4}$	mol/cm^3
ρ_{Hs}	$\frac{5 \cdot 10^{-5} \rho_s}{MM_{H_2}}$	$3 \cdot 10^{-5}$	mol/cm^3

Tabela 6.4: Concentrações de alimentação dos componentes das fases emulsão e sólida.

Concentração	Equação	Valor	Unidade
$\rho_{Cae} = \rho_{Cas}$	$\frac{0,01 \rho_s}{MM_{Ca}}$	$1,0511 \cdot 10^{-4}$	mol/cm^3
$\rho_{Xe} = \rho_{Xs}$	$\frac{0,001 \rho_s}{MM_X}$	$7,7808 \cdot 10^{-6}$	mol/cm^3
$\rho_{P_0e} = \rho_{P_0s}$	não possui	0	mol/cm^3
$\rho_{Xde} = \rho_{Xds}$	não possui	0	mol/cm^3
$\rho_{\mu_0e} = \rho_{\mu_0s}$	ρ_{P_0e}	0	mol/cm^3
$\rho_{\mu_1e} = \rho_{\mu_1s}$	não possui	0	mol/cm^3
$\rho_{\mu_2e} = \rho_{\mu_2s}$	não possui	0	mol/cm^3
$\rho_{\lambda_1e} = \rho_{\lambda_1s}$	$\frac{0,989 \rho_s}{MM_{C_2H_4}}$	0,042311	mol/cm^3
$\rho_{\lambda_2e} = \rho_{\lambda_2s}$	$\rho_{\lambda_1e} \frac{M_w}{MM_{C_2H_4}}$	8,4620	mol/cm^3
$\rho_{\lambda_0e} = \rho_{\lambda_0s}$	$\rho_{\lambda_1e} \frac{M_n}{MM_{C_2H_4}}$	$4,2310 \cdot 10^{-4}$	mol/cm^3

Os valores das condições iniciais foram similares aos valores das condições de alimentação das tabelas acima, como discutido anteriormente, devendo ser utilizados também em todas as simulações.

Tabela 6.5: Parâmetros e condições fluidodinâmicas de alimentação.

Parâmetro/Condição	Valor	Unidade
δ_b	0,1881	adimensional
δ_e	0,3057	adimensional
δ_s	0,5062	adimensional
ε_{mf}	0,3765	adimensional
U_{mf}	7,69	cm/s
U_0	$4 \cdot U_{mf}$	cm/s
U_b	122,61	cm/s
U_e	25,15	cm/s
U_s	-0,001	cm/s
F_{cat}	2	kg/h

6.3. Análise da fluidodinâmica

A fim de estudar a consistência do modelo, foram feitas simulações do modelo simplificado sem reação, sem transferência de massa e sem dispersão axial, ligando cada um desses fenômenos gradualmente e observando de que maneira o sistema responde a cada um dos estímulos. A resposta dinâmica observada deve ser comparada com o que se espera, de acordo com a literatura, justificando a aplicação do modelo para o processo de polimerização de etileno em leito fluidizado.

Algumas variáveis que são independentes desses fenômenos e que apresentam dinâmica própria devem ser apresentadas de antemão. Esse é o caso do diâmetro da bolha, que cresce de acordo com o comprimento do leito até um valor máximo, como descrito pela Equação (3.24).

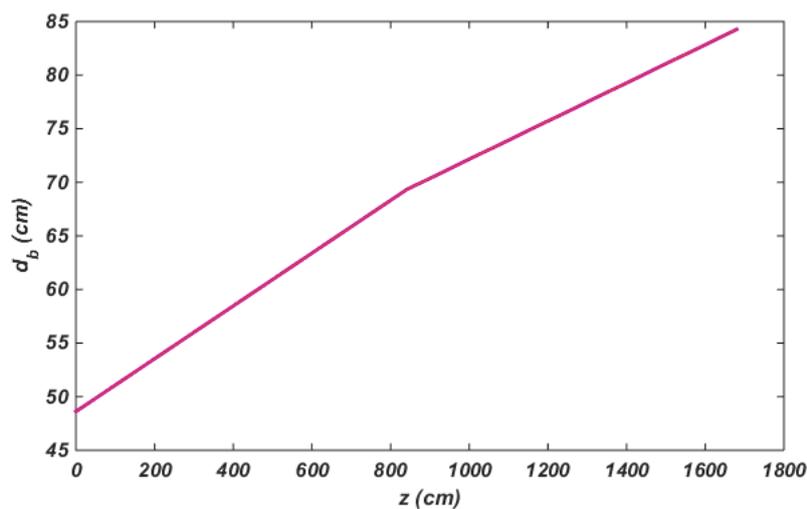


Figura 6.5: Perfil do diâmetro da bolha ao longo do comprimento do leito

O comportamento do diâmetro da bolha foi obtido como o esperado. A bolha está sujeita a processos de coalescência, crescendo à medida que percola o leito até um diâmetro máximo, no caso igual a 84,26 cm.

Da mesma maneira pode ser calculada a velocidade de ascensão da bolha que, segundo a Equação (3.46), depende apenas do diâmetro da bolha, uma vez que as velocidades de mínima fluidização e incipiente são constantes. Logo, o que se espera é que haja uma velocidade de bolha também crescente ao longo do leito, como pode ser constatado observando a Figura 6.6.

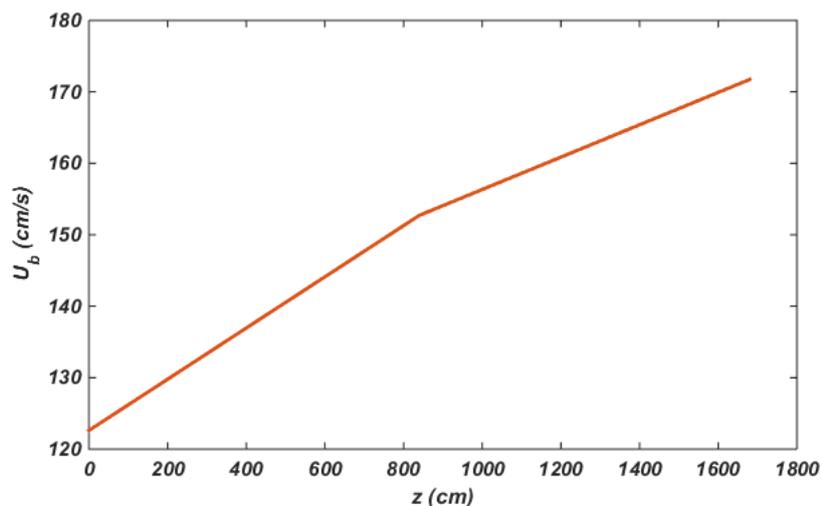


Figura 6.6: Perfil da velocidade ascendente da bolha ao longo do comprimento do leito.

Em contrapartida, o efeito do crescimento do diâmetro da bolha sobre o coeficiente de transferência de massa entre a bolha e a emulsão é contrário a esse raciocínio, haja vista que, quanto maior é o tamanho da bolha, menor é a área de troca de massa e, conseqüentemente, menor é a taxa de transferência de massa entre as fases (MCAULEY *et al.*, 1994). Assim, o que se espera é que K_{be} diminua ao longo do comprimento do reator, como pode ser visto na Figura 6.7.

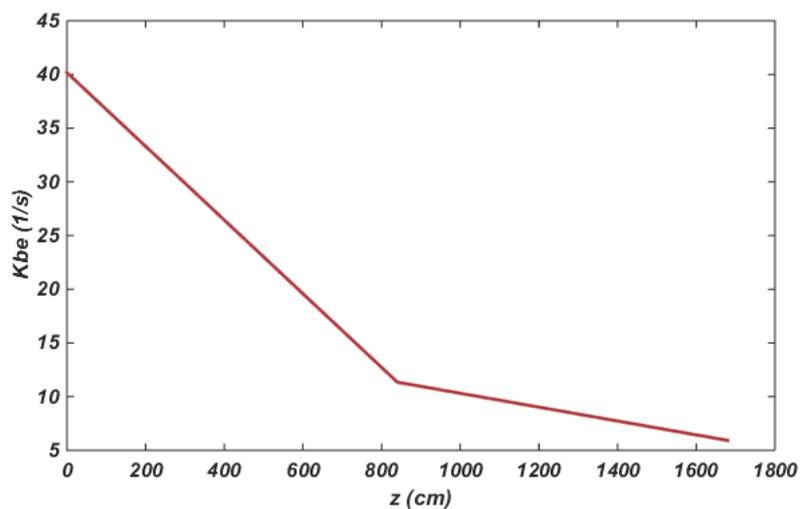


Figura 6.7: Perfil do coeficiente de transferência de massa entre as fases bolha e emulsão ao longo do comprimento do leito.

6.3.1. Dispersão axial

Para efeito comparativo do comportamento fluidodinâmico do reator sem reação e sem transferência de massa, ora sem dispersão axial (fluxo empistonado), ora com dispersão, apresentam-se alguns gráficos, em que pode ser visto o efeito da mistura sobre as linhas representativas de cada ponto do reator, ao longo do tempo.

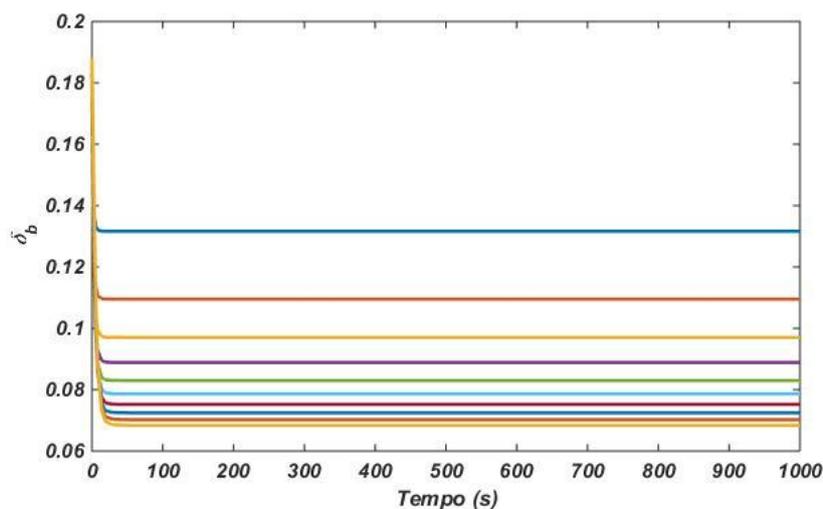


Figura 6.8: Perfil da fração de bolha para o caso sem dispersão axial, sem transferência de massa e sem reação.

A fração de bolha, no caso sem dispersão axial, deve diminuir ao longo do tempo, pois, como se sabe, a velocidade da bolha aumenta sempre de acordo com o diâmetro. Por isso, segundo a Equação (5.13), y_{ib} deve diminuir. Como a concentração de gás na fase bolha é constante, já que não há transferência de massa, então, segundo a Equação (5.12), a fração de bolha deve diminuir com o tempo. Tal conclusão é o que se pode ver na Figura 6.8, além de uma diferença notável entre a linha correspondente ao ponto de alimentação do gás e os demais pontos do reator.

É possível observar que a fração da fase bolha deve ser menor cada vez que se aproxima mais do topo do reator, haja vista que a variação do tamanho da bolha provoca um aumento na sua velocidade. Dessa maneira, quanto mais rapidamente a bolha passa por determinado ponto, maior é a velocidade da bolha e menor é a fração de bolha naquele ponto. Além disso, a proximidade do gás do ponto de alimentação de catalisador, no topo, gera um contato com o sólido, que faz com que a fração de bolha diminua mais

rapidamente à medida que se aproxima deste ponto. Cada um dos pontos do reator atinge o equilíbrio rapidamente, a partir do qual a fração de bolha não muda mais com o tempo.

Por outro lado, quando se considera a dispersão axial, o efeito de mistura faz com que todas as linhas correspondentes aos pontos no reator atinjam um mesmo ponto de equilíbrio rapidamente, de maneira que em todos os pontos a fração de bolha é praticamente a mesma, embora varie com o tempo, como pode ser visto na Figura 6.9. Esse comportamento é exatamente o que se espera na presença de efeitos de mistura pronunciada.

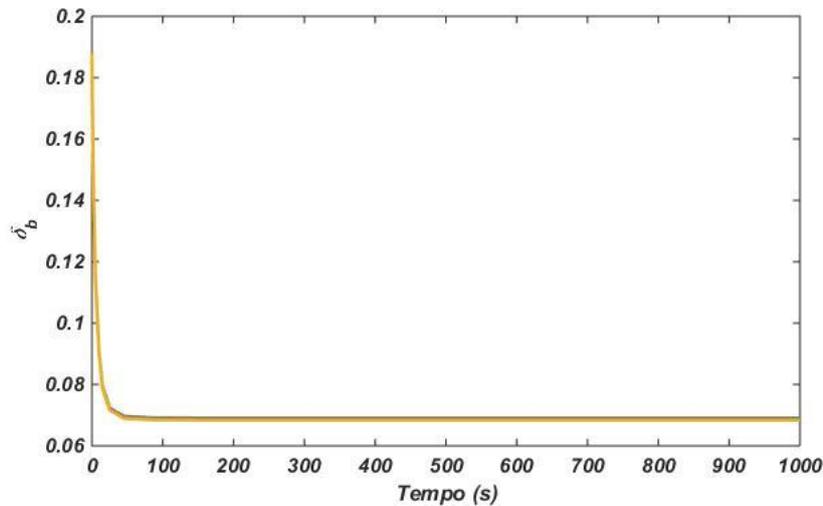


Figura 6.9: Perfil da fração de bolha para o caso com dispersão axial, sem transferência de massa e sem reação.

Para a emulsão, é esperado o aumento na fração da fase, pelo fato de ocorrer diminuição da fase bolha. Como a velocidade de emulsão aumenta segundo a Equação (3.48), y_{ie} também aumenta. Sabendo que a concentração é constante, então δ_e deve aumentar, tal como pode ser visto nas Figuras 6.10 e 6.11. Isso acontece porque a fase emulsão se forma a partir do contato entre os insumos de gás e sólido. Logo, a fração da fase emulsão deve ser tanto maior quanto mais próximo estiver do primeiro ponto de contato entre o sólido e o gás, ou seja, mais próximo ao topo. Essa fração deve aumentar com o passar do tempo, pois este contato deve estar bem mais estabelecido no leito. Esse comportamento pode ser notado na Figura 6.10, em que se percebe o aumento da fração gradual entre as linhas até o ponto final do reator, atingindo um tempo em que se estabelece o equilíbrio em cada ponto de discretização.

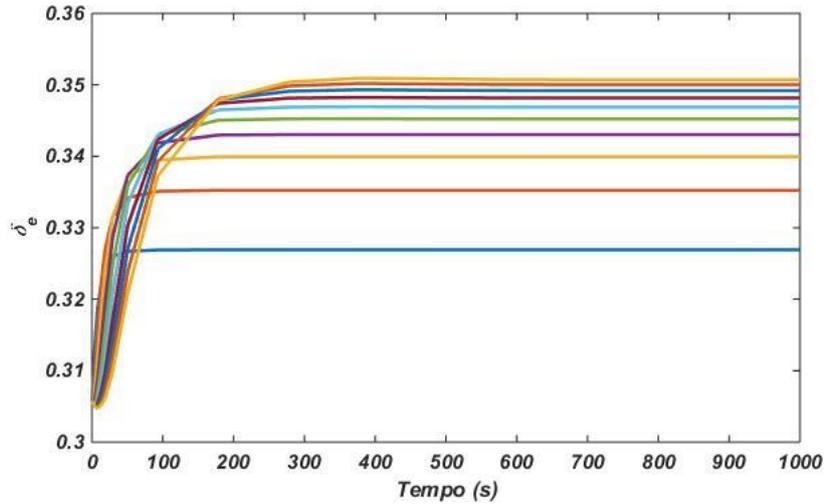


Figura 6.10: Perfil da fração de emulsão para o caso sem dispersão axial, sem transferência de massa e sem reação.

Ao imprimir mistura ao leito, assim como ocorre para a fase bolha, a emulsão eventualmente apresenta perfis muito parecidos entre todos os pontos discretizados, desaparecendo as diferenças, já que o gás e o sólido se dispersam rapidamente ao longo do reator. Logo, o que se vê é um aumento gradual e mais suave da fração de emulsão, da base ao topo do reator, chegando a uma fração comum de equilíbrio, como se espera de um sistema misturado, visto na Figura 6.11.

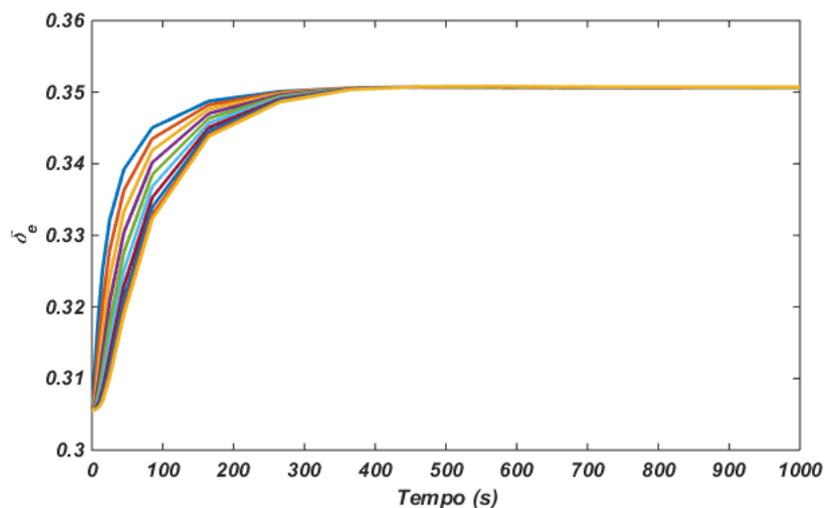


Figura 6.11: Perfil da fração de emulsão para o caso com dispersão axial, sem transferência de massa e sem reação.

Nesses exemplos, a fração de sólido não varia muito à medida que percorre o reator, haja vista que a variação do tamanho da bolha não influencia essa fase tanto quanto influencia as fases bolha e emulsão. Além disso, a vazão de sólido muito pequena em comparação à vazão de gás gera um efeito de mistura na fase sólida que faz com que o seu comportamento sem dispersão se aproxime ao modelo dispersivo, de modo que as correntes de entrada de sólido se misturam ao sólido presente em todo o comprimento do leito, gerando uma fração de sólidos praticamente a mesma em todos os pontos, como pode ser visto na Figura 6.12. Comportamento semelhante é observado no modelo com dispersão.

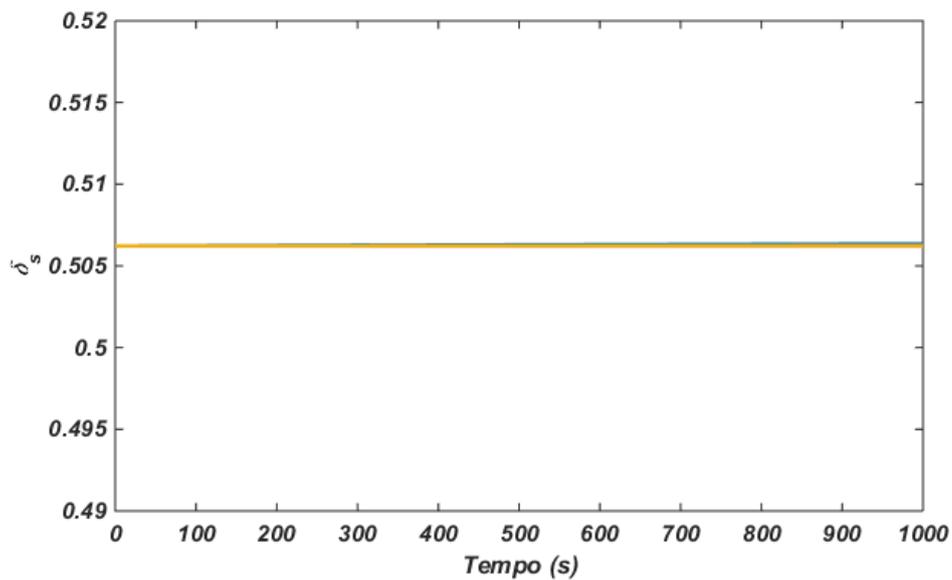


Figura 6.12: Perfil da fração de sólido para o caso sem dispersão axial, sem transferência de massa e sem reação.

As concentrações de cada um dos componentes nas fases, por outro lado, se mantêm constantes, como era de se esperar, já que não há efeito de transferência de massa e de reação, como pode ser visto nas Figuras 6.13 e 6.14.

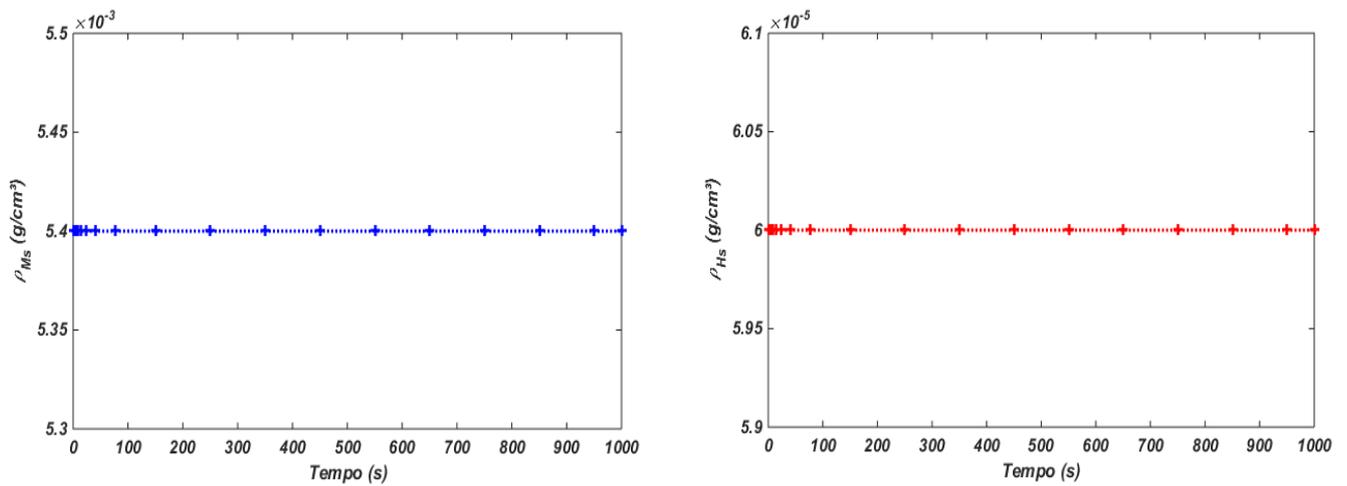


Figura 6.13: Perfis de concentração de monômero e hidrogênio na fase sólida para o caso sem dispersão axial, sem transferência de massa e sem reação.

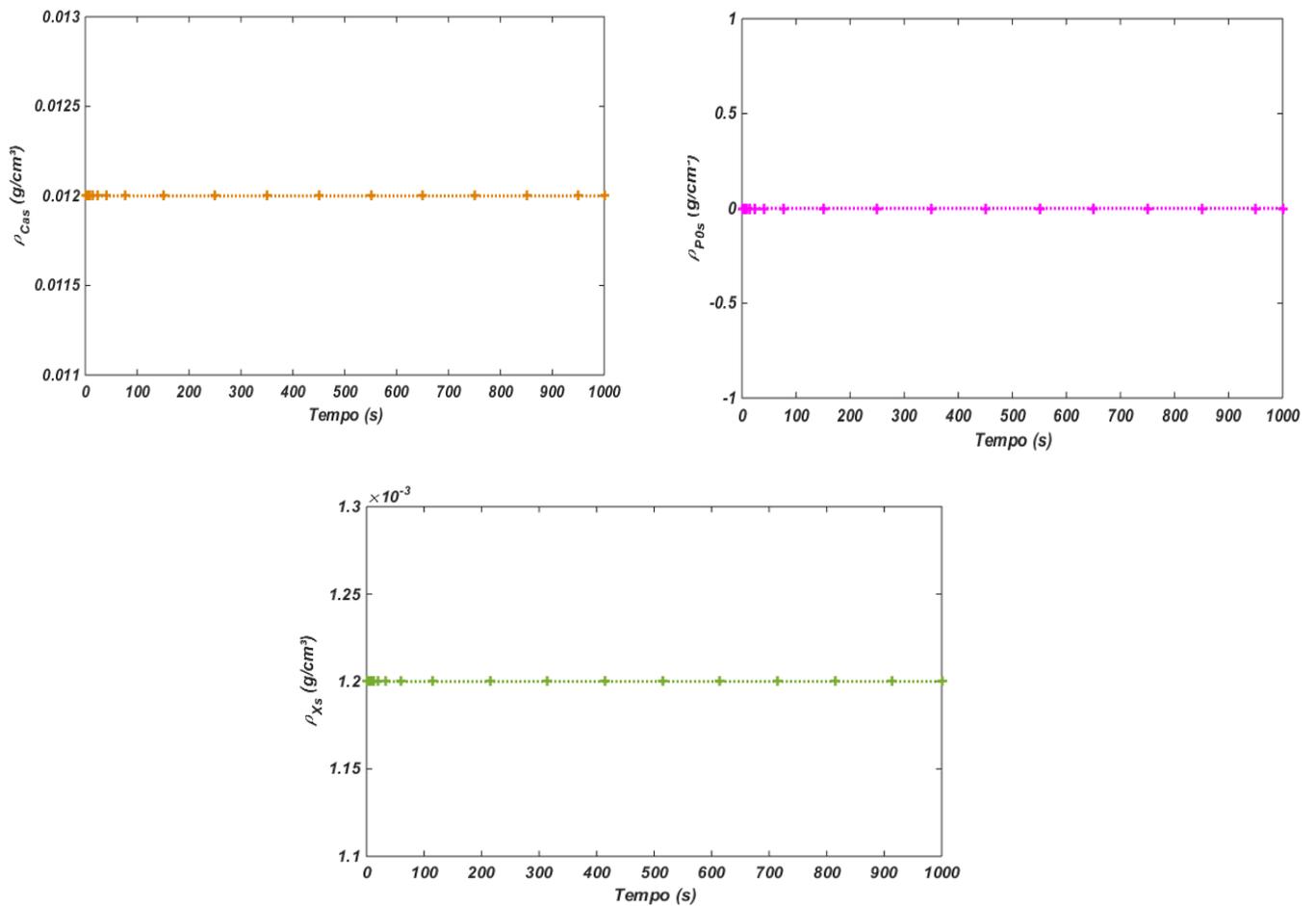


Figura 6.14: Perfis de concentração de cocatalisador, sítio ativo e catalisador para o caso sem dispersão axial, sem transferência de massa e sem reação.

6.3.2. Transferência de massa

Como dito anteriormente, a transferência de massa acontece entre as fases bolha e emulsão e entre as fases emulsão e sólida. Porém, durante a implementação deste trabalho foi observado que a transferência de massa para a fase sólida é muito grande. Por esse motivo, neste trabalho foi considerado que existe uma transferência de massa imediata da fase bolha para a fase sólida, que garante que haja sempre uma quantidade de monômero na partícula, suficiente para que aconteça a reação e a produção de polímero comercial. Essa quantidade foi estimada em 5% em massa da fase sólida, que é a solubilidade do gás no sólido. Nesse caso, as equações de balanço de massa para monômero nas fases bolha e sólida podem ser escritas na forma:

$$\frac{\partial y_{Mb}}{\partial t} = -\frac{\partial(U_b y_{Mb})}{\partial z} + \mathcal{D}_{Mb} \frac{\partial^2 y_{Mb}}{\partial z^2} - K_{be}(\rho_{Mb} - \rho_{Me}) + R_{Ms}(1 + deq) \quad (6.2)$$

$$\frac{\partial y_{Ms}}{\partial t} = -\frac{\partial(U_s y_{Ms})}{\partial z} + \mathcal{D}_{Ms} \frac{\partial^2 y_{Ms}}{\partial z^2} + K_s a_s (\rho_{Me} - \rho_{Ms}) - R_{Ms} deq \quad (6.3)$$

em que $deq = 0,05$ e R_{Ms} é a taxa de reação de monômero no sólido. No entanto, para simulações conduzidas sem reação, como é o caso dessa seção, tal hipótese não é importante.

Além disso, achou-se conveniente também avaliar a importância de considerar a variação do coeficiente de transferência de massa devido à mudança do diâmetro da bolha, uma vez que na literatura existem resultados controversos sobre esse ponto, que foi defendido por MCAULEY *et al.* (1994) em seu trabalho e contestado por HATZANTONIS *et al.* (1998). Para isso, foi feito um teste do caso em que K_{be} varia com o diâmetro da bolha, avaliando como as frações das fases mudam neste caso e nas mesmas condições, quando K_{be} é considerado constante e igual a 0,03532. Os resultados podem ser vistos nas Figuras 6.15, 6.16 e 6.17 a seguir.

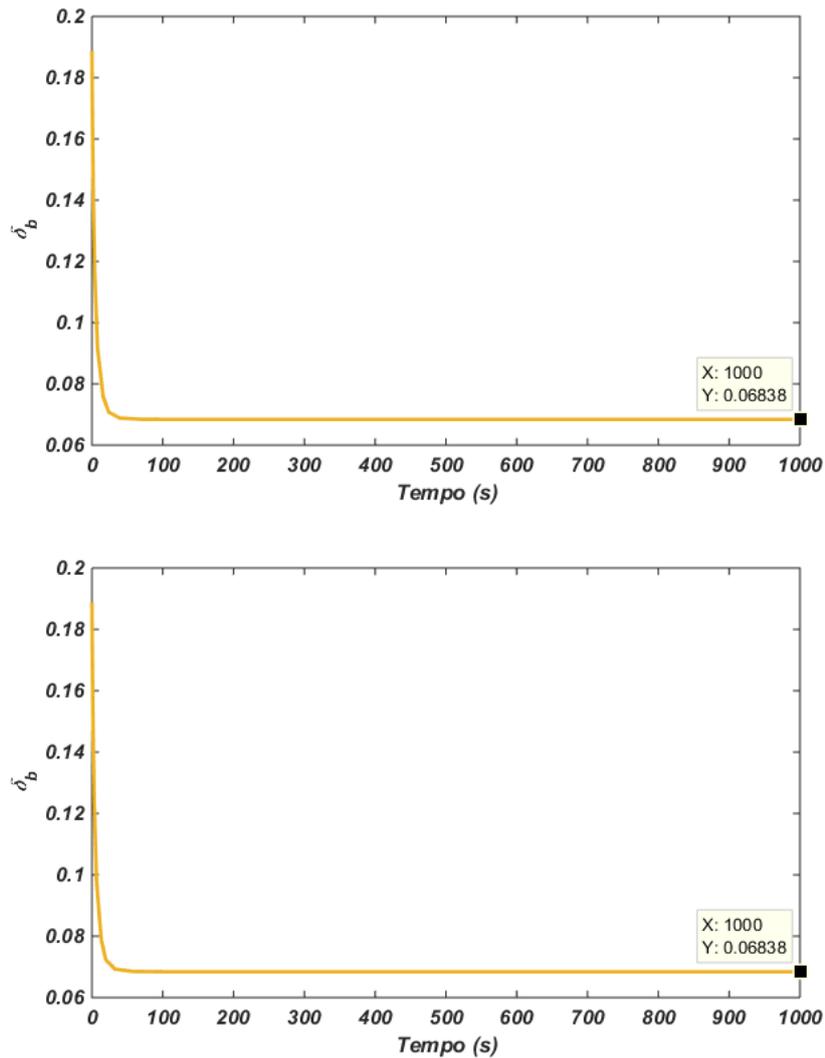


Figura 6.15: Comparação entre os perfis da fração de bolha para o caso com K_{be} variando (acima) e K_{be} constante (abaixo).

Como pode ser visto nas Figuras 6.15 e 6.16, não existem diferenças no comportamento da fração de fase bolha e de emulsão entre os casos em que se considera K_{be} variando e K_{be} constante. A mesma tendência, conseqüentemente, se estende para as demais variáveis. Assim, é possível considerar que o coeficiente de transferência de massa constante gera resultados muito próximos ao caso em que o coeficiente varia com o diâmetro da bolha, mesmo sendo esse coeficiente menor no primeiro caso do que no segundo. É importante ressaltar que tal simplificação diminui os custos computacionais, sem trazer prejuízo ao sistema. Logo, para fins de simplificação, neste trabalho foi considerado que o coeficiente de transferência de massa entre as fases bolha e emulsão se mantém constante, apesar da variação do diâmetro da bolha. Com efeito, a partir deste

momento as simulações foram realizadas com K_{be} constante, mesmo nos casos em que ocorrem reações no leito. Considerando K_{be} constante, obtém-se o comportamento das fases bolha e emulsão, mostradas nas Figuras 6.15 e 6.16, e da fase sólida, representada na Figura 6.17.

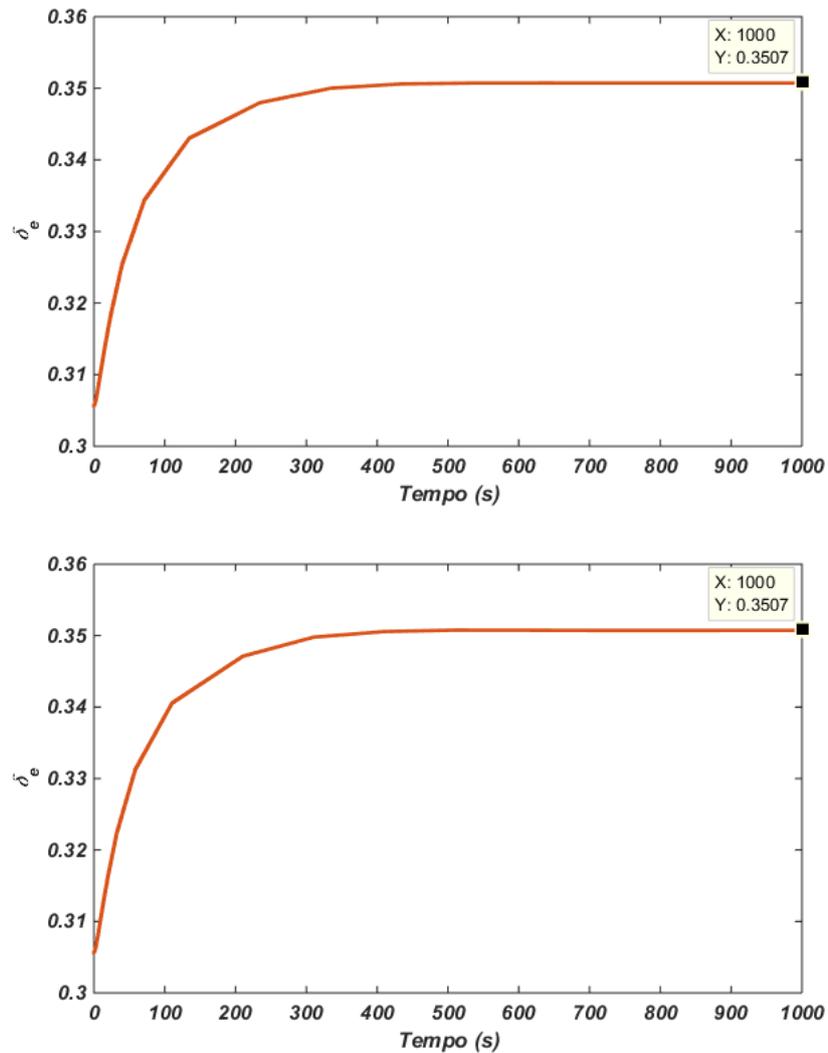


Figura 6.16: Comparação entre os perfis da fração de emulsão para o caso com K_{be} variando (acima) e K_{be} constante (abaixo).

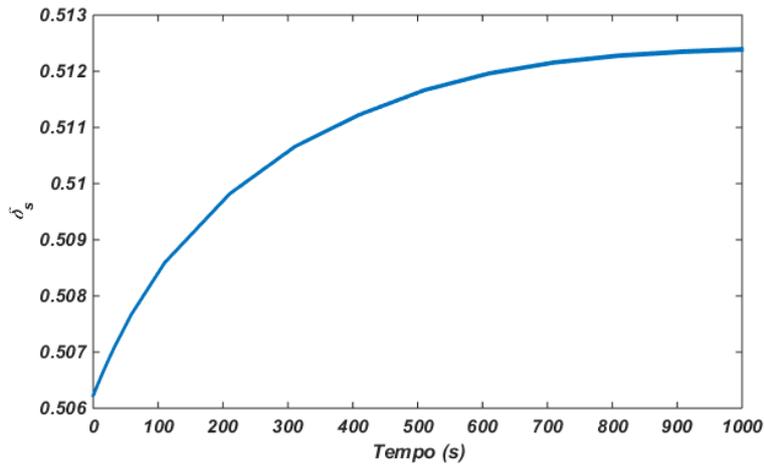


Figura 6.17: Perfil da fração de sólido para o caso com transferência de massa.

Analisando os gráficos, é notório o comportamento que se esperava para esse caso; isto é, que a fração de bolha diminua, enquanto a fração de emulsão aumente a uma taxa menor do que a fração de sólido, haja vista o sentido de transferência de massa ser da bolha para a emulsão e, por conseguinte, da emulsão para a fase sólida. Plotando a variação das concentrações dos componentes nas fases gasosas, chega-se às Figuras 6.18 e 6.19 em relação aos insumos gasosos (eteno e hidrogênio), a partir das quais é possível concluir que, apesar da transferência de massa entre as fases, comprovadamente existente pela variação das frações das fases, a concentração desses componentes nas fases se mantém constante. Isto acontece porque os gases são considerados ideais e porque as taxas de transferência de massa são relativamente pequenas, em função das baixas solubilidades na fase sólida.

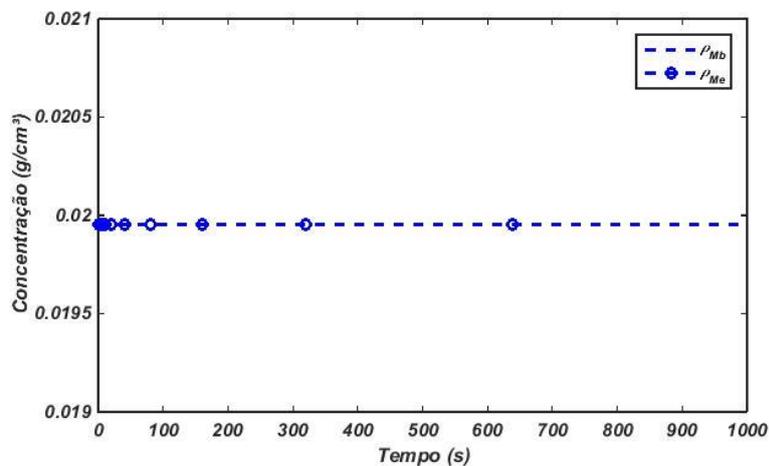


Figura 6.18: Perfil da concentração de monômero nas fases bolha e emulsão na saída do reator, para o caso com transferência de massa.

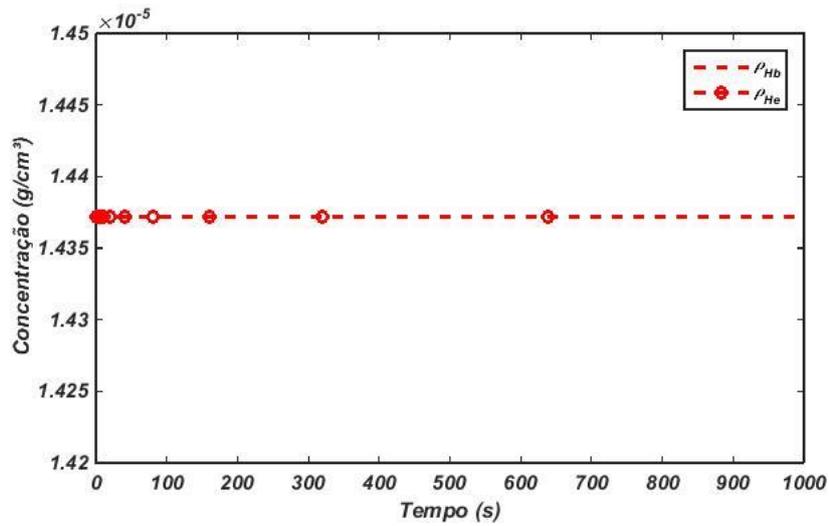


Figura 6.19: Perfil da concentração de hidrogênio nas fases bolha e emulsão na saída do reator, para o caso com transferência de massa.

Em contrapartida, as concentrações dos componentes gasosos na fase sólida aumentam consideravelmente com a transferência de massa, como pode ser visto nas Figuras 6.20 e 6.21.

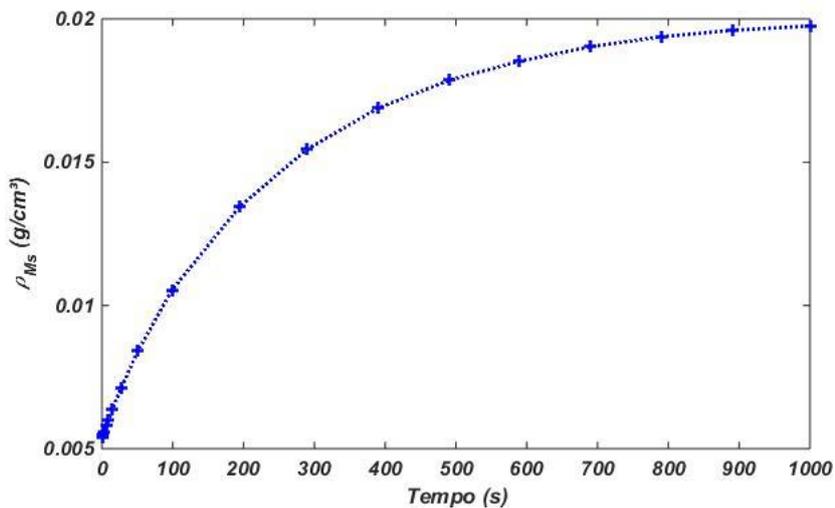


Figura 6.20: Perfil da concentração de monômero na fase sólida na saída do reator, para o caso com transferência de massa.

Como era esperado, as concentrações de monômero e hidrogênio na fase sólida crescem devido à transferência que está acontecendo da fase emulsão para a sólida.

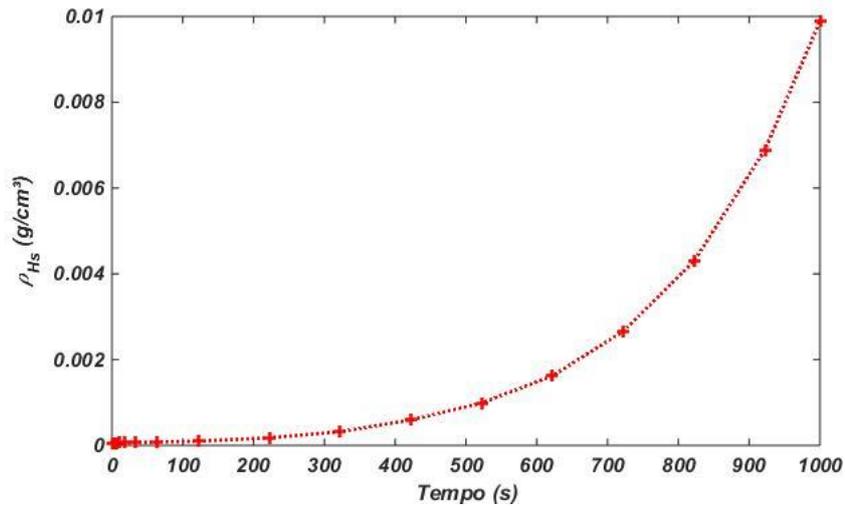


Figura 6.21: Perfil da concentração de hidrogênio na fase sólida na saída do reator, para o caso com transferência de massa.

Já as concentrações de cocatalisador, catalisador e polímero morto, por outro lado, diminuem, tendo em vista que a massa desses componentes no sólido se mantém constante, ao passo que o volume da fase aumenta devido à adição de monômero e hidrogênio. Por isso a quantidade de massa desses compostos por volume de fase sólida diminui, como mostram as Figuras 6.22, 6.23 e 6.24.

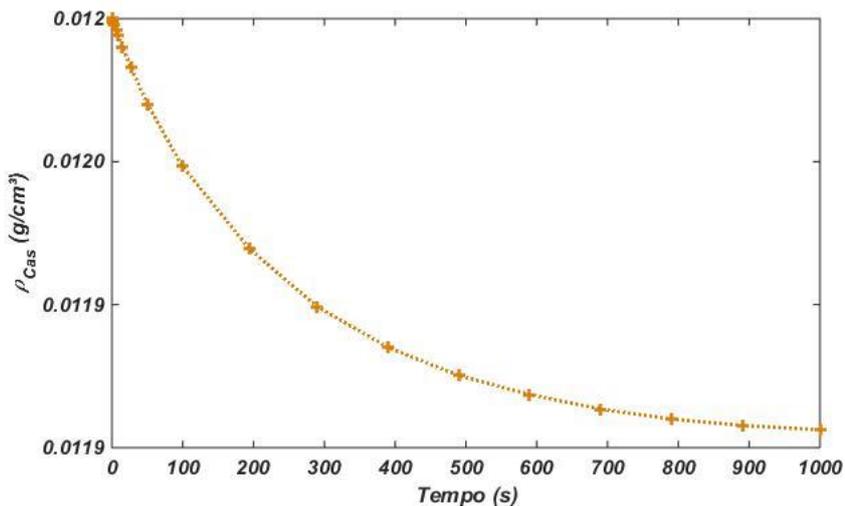


Figura 6.22: Perfil da concentração de cocatalisador na fase sólida na saída do reator, para o caso com transferência de massa.

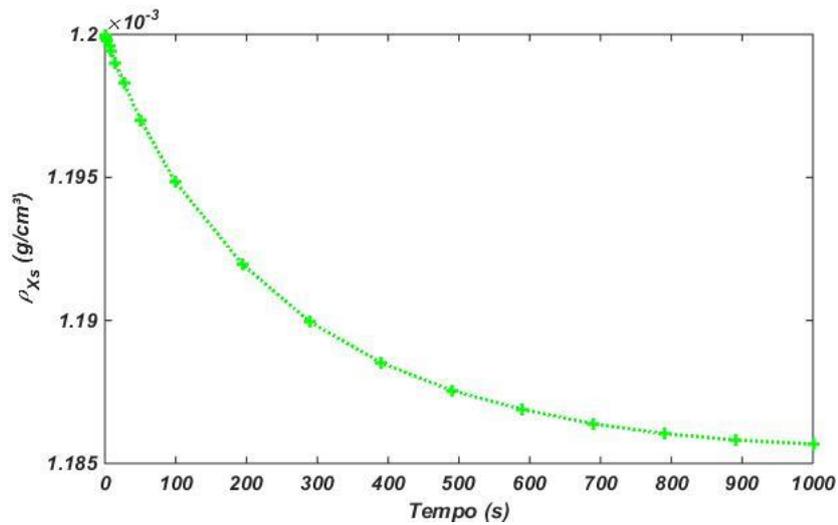


Figura 6.23: Perfil da concentração de catalisador na fase sólida na saída do reator, para o caso com transferência de massa.

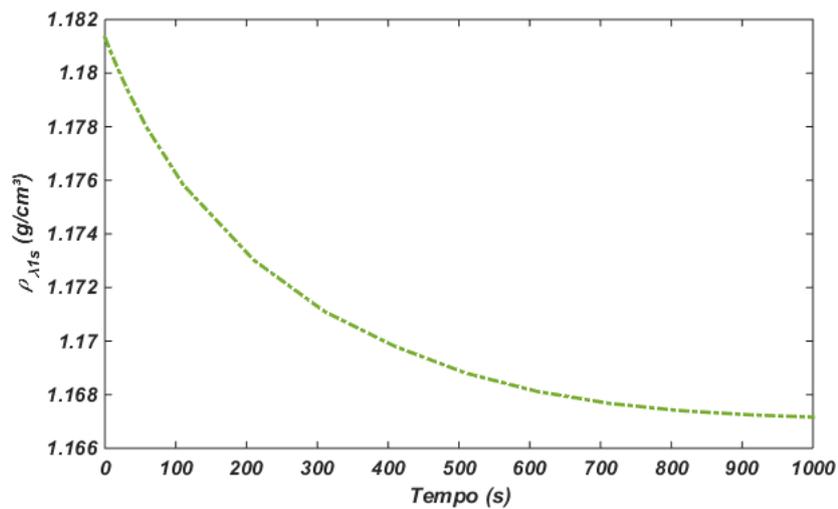


Figura 6.24: Perfil da concentração de polímero morto na fase sólida na saída do reator, para o caso com transferência de massa.

6.3.3. Reação de polimerização

Por tudo o que foi exposto, o comportamento do modelo na presença de efeitos fluidodinâmicos parece coerente e apropriado, conferindo consistência à análise proposta. Com o objetivo de analisar a dinâmica de cada uma das etapas da reação, nesta seção são mostrados os efeitos causados por cada etapa da reação de polimerização de etileno,

considerando o sistema com dispersão axial e transferência de massa entre as fases. As constantes cinéticas utilizadas neste trabalho foram baseadas no trabalho de HATZANTONIS *et al.* (2000) e estão listadas na Tabela 6.6.

Tabela 6.6: Constantes cinéticas da reação de polimerização de polietileno (adaptado de HATZANTONIS *et al.*, 2000).

Parâmetro	Valor	Unidade
k_{as}	10000	$cm^3/mol/s$
k_i	420000	$cm^3/mol/s$
k_p	826000	$cm^3/mol/s$
k_{tm}	0,000012	$cm^3/mol/s$
k_{th}	0,000012	$cm^3/mol/s$
k_{te}	0,000012	1/s
k_{tx}	0,000012	$cm^3/mol/s$
k_{di}	0,00001	1/s
k_{do}	0,00001	1/s

6.3.3.1. Etapa de ativação

Na etapa de ativação, o cocatalisador reage com o catalisador para formar sítios ativos. Por esse motivo, as concentrações de cocatalisador e catalisador devem diminuir, ao mesmo tempo em que a concentração de sítios ativos deve aumentar, como mostram as Figuras 6.25, 6.26 e 6.27.

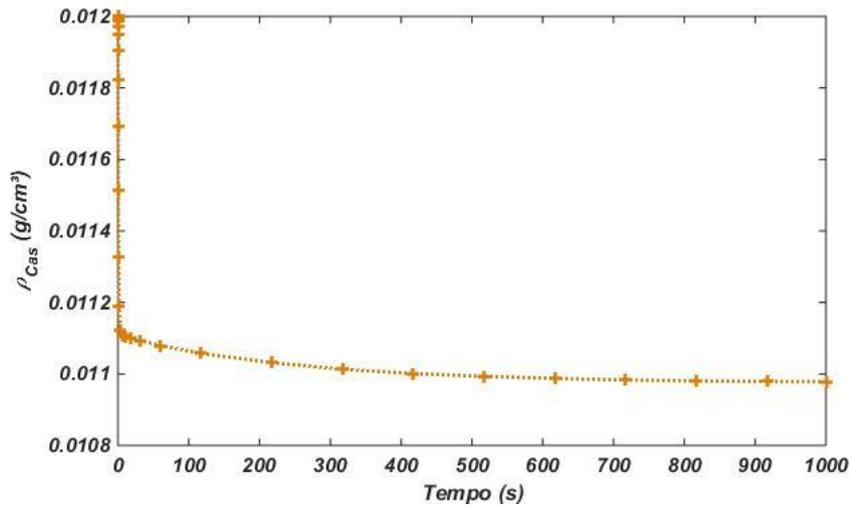


Figura 6.25: Perfil da concentração de cocatalisador na fase sólida na saída do reator, para a etapa de ativação.

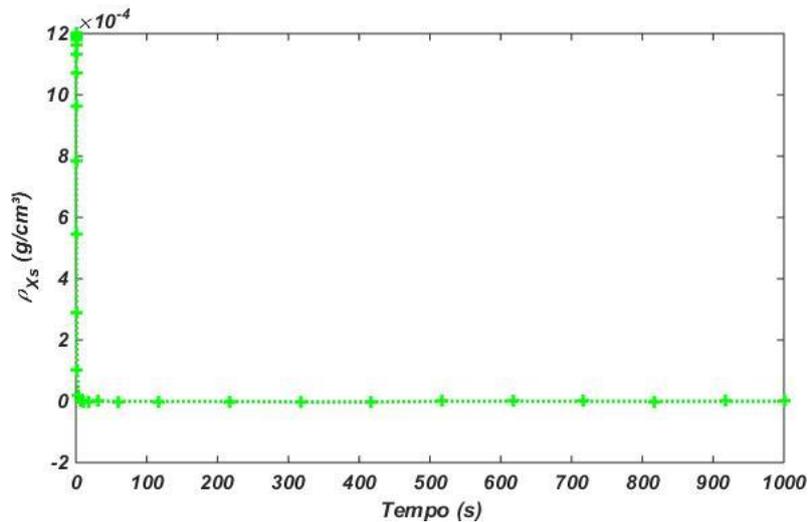


Figura 6.26: Perfil da concentração de catalisador na fase sólida na saída do reator, para a etapa de ativação.

Avaliando a Figura 6.26 logo percebe-se que todo o catalisador é consumido quase que instantaneamente e isso se deve ao fato da alta atividade catalítica. Uma possível alternativa seria considerar a taxa de consumo de catalisador em estado quase-estacionário, o que simplificaria a análise dinâmica, embora essa estratégia não tenha sido utilizada neste trabalho.

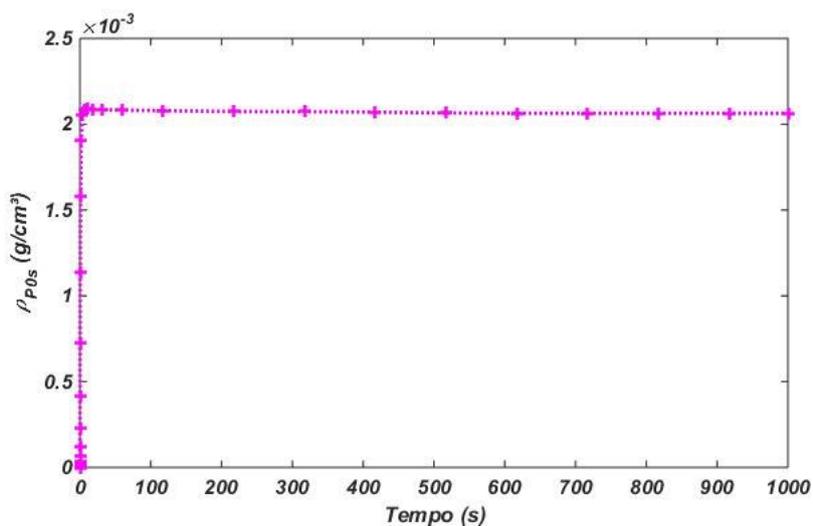


Figura 6.27: Perfil da concentração de sítio ativo na fase sólida na saída do reator, para a etapa de ativação.

6.3.3.2. Etapa de iniciação

Na etapa de iniciação, o monômero reage com sítio ativo para formar polímero vivo de tamanho um, como mostram as Figuras 6.28, 6.29 e 6.30.

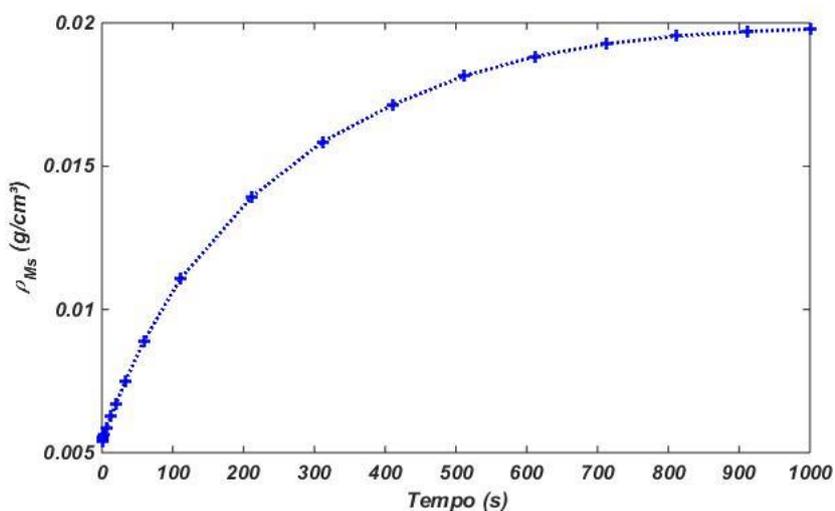


Figura 6.28: Perfil da concentração de monômero na fase sólida na saída do reator, para a etapa de iniciação.

A concentração de monômero no sólido, devido à consideração de que há sempre uma quantidade que incha a partícula catalítica até o equilíbrio, deve chegar a um valor

máximo de equilíbrio e se manter constante nesse valor, mesmo com o fato desse composto ser consumido na reação. Por esse motivo e pelo baixo consumo na etapa de iniciação, a concentração de monômero no sólido não muda na etapa de iniciação em relação ao caso sem reação.

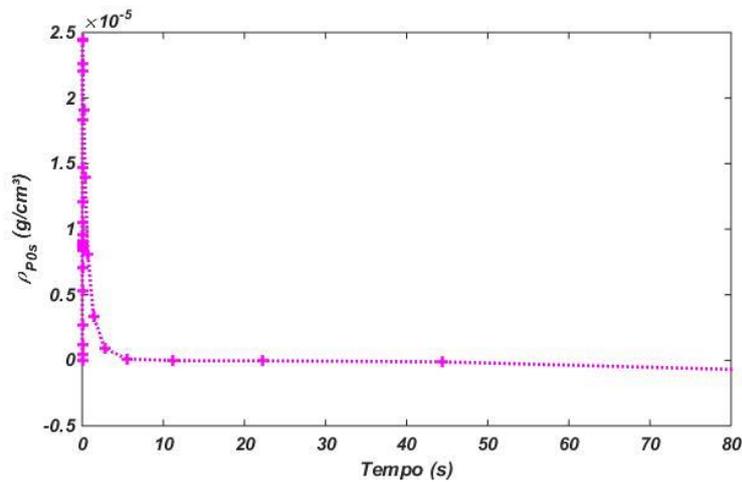


Figura 6.29: Perfil da concentração de sítio ativo na fase sólida na saída do reator, para a etapa de iniciação.

O sítio ativo que é formado na etapa de ativação, nesta etapa é consumido para formar polímero vivo. Por isso a Figura 6.29 representa a concentração de sítio ativo no sólido, tal como o mecanismo sugere, sendo inicialmente formado e depois consumido para formar polímero vivo, aqui representado pelo momento de ordem um (vide Figura 6.30).

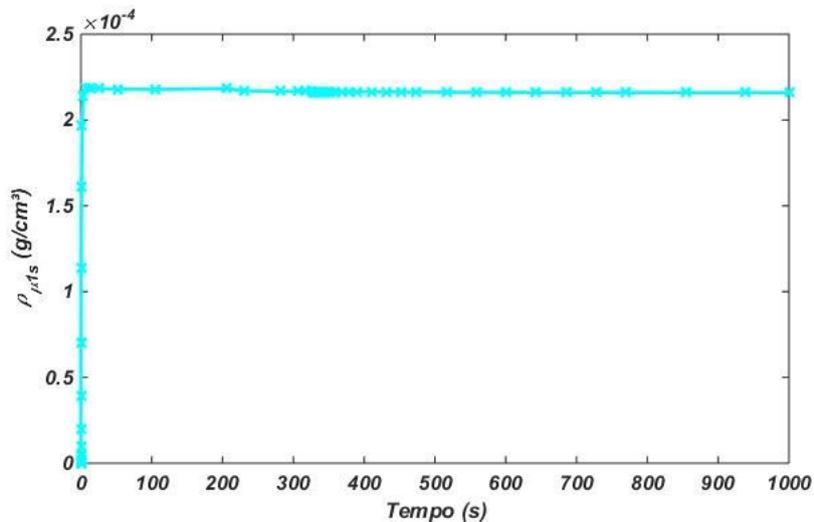


Figura 6.30: Perfil da concentração de polímero vivo um na fase sólida na saída do reator, para a etapa de iniciação.

6.3.3.3. Etapa de transferência de cadeia

Nesta etapa, o polímero vivo reage com o monômero ou com hidrogênio, ou com cocatalisador ou espontaneamente, para formar polímero morto. Sabendo que a contribuição da etapa de transferência é muito pequena para a formação de polímero, espera-se um baixo consumo de polímero vivo e uma formação pequena de polímero morto, cuja concentração logo diminui devido ao inchamento do catalisador pelo monômero, que ocorre a uma taxa maior do que a taxa de produção de polímero morto.

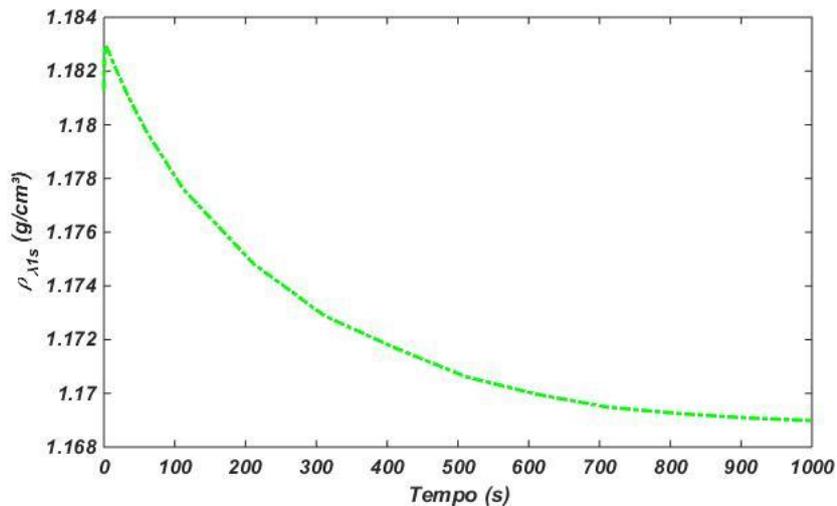


Figura 6.31: Perfil da concentração de polímero morto um na fase sólida na saída do reator, para as etapas de transferência de cadeia.

Logo, o que se nota é uma pequena formação de polímero morto nas etapas de transferência de cadeia, cuja concentração aumenta, mas logo diminui devido à quantidade de monômero na fase sólida ser crescente.

6.3.3.4. Etapa de desativação

Na etapa de desativação, o polímero vivo e o sítio ativo são desativados, formando sítios desativados, cujas concentrações devem aumentar ao longo do tempo, como mostra a Figura 6.32. Nessa etapa também é formado polímero morto, em função da desativação de polímero vivo; porém, em quantidade também pequena.

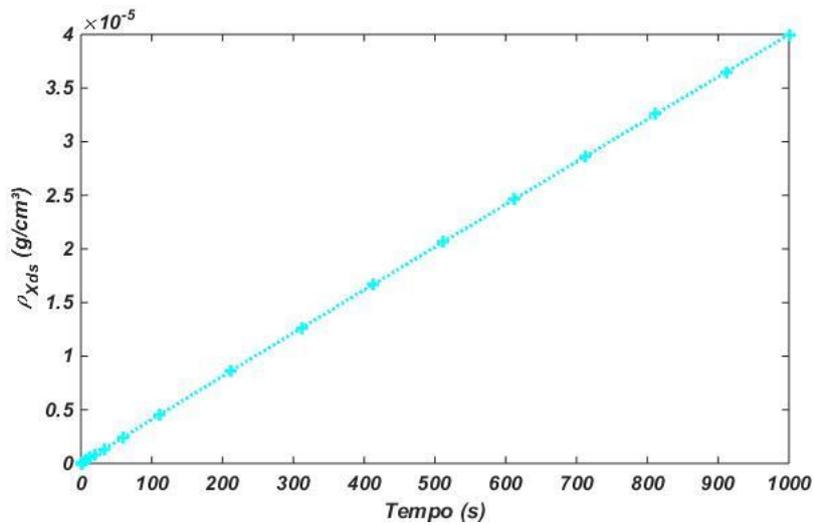


Figura 6.32: Perfil da concentração de sítio desativado na fase sólida na saída do reator, para a etapa de desativação.

6.3.3.5. Etapa de propagação

Essa é a etapa mais importante da reação, em que ocorre, de fato, a formação de polímero. O polímero vivo reage com monômero para crescer de tamanho e eventualmente formar polímero morto. Para esta simulação foi necessário aumentar a vazão de alimentação de gás, pois o consumo alto de monômero não permitia manter o volume do reator constante. Uma vez que o modelo não admite variação do volume do reator, os resultados gerados podem ser inconsistentes nesse tipo de situação. Então, para contornar esse problema, mais monômero foi alimentado, com velocidade incipiente $U_0 = 10 \cdot U_{mf}$. Além disso, foi necessário um tempo maior de simulação, para que as variáveis acomodassem a dinâmica do processo e atingissem um estado estacionário.

Os resultados dessas simulações podem ser vistos nas Figuras 6.33, 6.34 e 6.35.

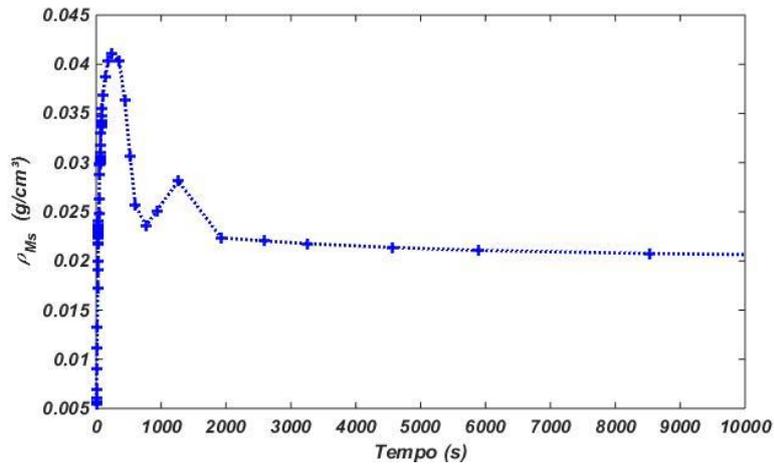


Figura 6.33: Perfil da concentração de monômero na fase sólida na saída do reator, para a etapa de propagação.

Para o monômero, na Figura 6.33, é esperado que haja inicialmente um aumento até atingir o estado estacionário, que é aproximadamente igual ao das demais simulações, haja vista que se considera que se atinge o equilíbrio de concentração de monômero no polímero. A dinâmica inicial, como visto acima, é fortemente dependente da abordagem numérica proposta.

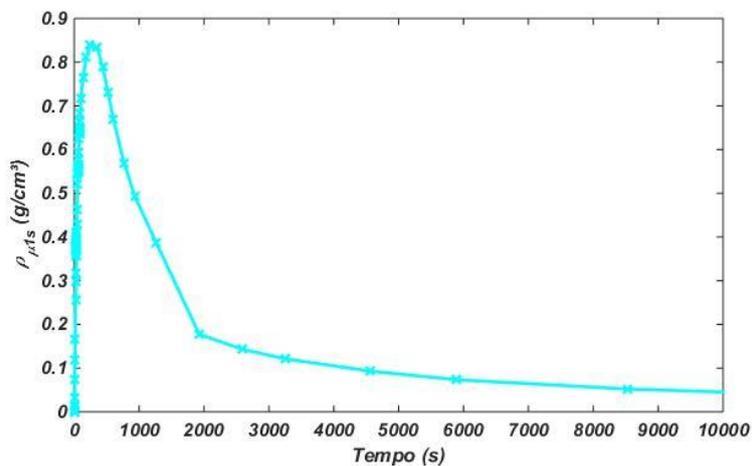


Figura 6.34: Perfil da concentração de polímero vivo na fase sólida na saída do reator, para a etapa de propagação.

Como era de se esperar, observando a Figura 6.34, é possível perceber que o polímero vivo formado inicialmente a altas taxas, é consumido posteriormente para formar polímero morto, representado na Figura 6.35.

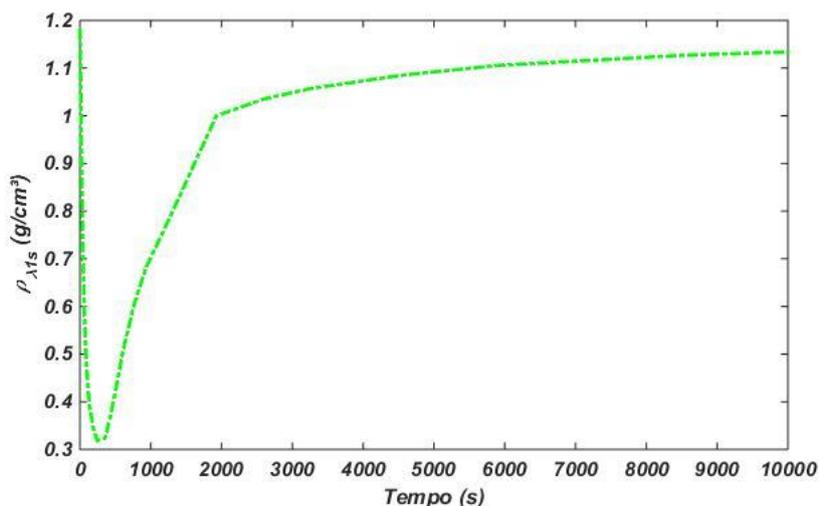


Figura 6.35: Perfil da concentração de polímero morto um na fase sólida na saída do reator, para a etapa de propagação.

Como se pode ver, durante determinado tempo, a concentração de polímero diminui e depois volta a crescer. Isso acontece, provavelmente, devido ao fato da transferência de monômero para o sólido ser superior ao seu consumo durante o período inicial. A partir do momento em que a dinâmica inicial arrefece e a reação de propagação se estabelece, a concentração de polímero cresce e a de monômero diminui, até atingirem um valor de equilíbrio.

6.3.3.6. Propriedades do polímero

Quando se estuda uma reação de polimerização, é importante estabelecer propriedades do material que ajudem a entender melhor o processo e a aplicabilidade do produto final. Algumas propriedades são fáceis de serem manipuladas, como os momentos das distribuições das massas molares do polímero, que permitem a descrição das propriedades molares médias. Dentre essas propriedades, vale destacar a massa molar média numérica, a massa molar média ponderal e o índice de polidispersão, além da vazão de polímero. A massa molar média numérica é dada por:

$$M_n = MM_m \left(\frac{\lambda_{1s}}{\lambda_{0s}} \right) \quad (6.4)$$

O perfil de distribuição ao longo do reator para o tempo final está representado na Figura 6.36, sendo possível perceber o aumento da massa molar média numérica à medida que se aproxima da entrada do reator, ou seja, do ponto em que o polímero está sendo retirado. Esse comportamento era esperado, uma vez que a concentração de monômero na partícula é maior na base do reator, onde é retirada e o gás é alimentado. Por isso, as partículas de maior peso estão concentradas no fundo do reator, enquanto as mais leves se localizam no topo. No caso analisado, a massa molar é muito elevada por causa do baixo teor de hidrogênio. Isso pode ser compensado com o aumento do teor de hidrogênio na corrente de alimentação.

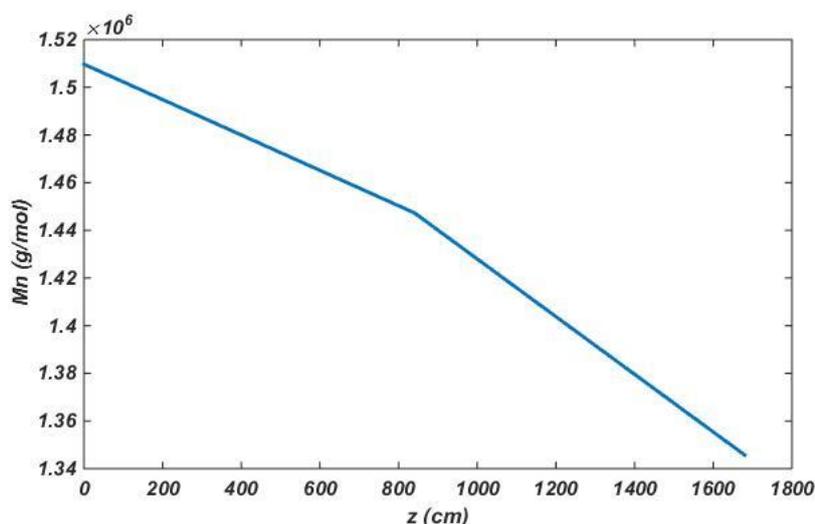


Figura 6.36: Perfil de massa molar média numérica ao longo do reator no tempo final.

A massa molar média ponderal, por sua vez, pode ser calculada como:

$$M_w = MM_m \left(\frac{\lambda_{2s}}{\lambda_{1s}} \right) \quad (6.5)$$

O comportamento observado segue a mesma tendência da massa molar média numérica. Por isso, M_w também apresenta crescimento conforme se aproxima da base do reator, como pode ser visto na Figura 6.37.

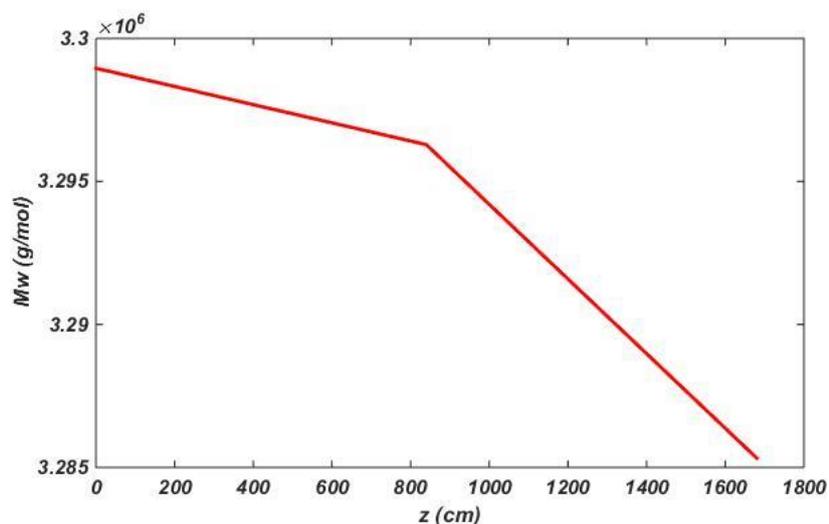


Figura 6.37: Perfil de massa molar média ponderal ao longo do reator no tempo final.

Por outro lado, o índice de polidispersão apresenta perfil contrário aos de massa molar média. Isto ocorre porque esse índice indica o nível de heterogeneidade dos tamanhos das cadeias. No momento inicial de reação há uma variação maior de concentração de monômero na fase sólida, de polímeros vivos e de polímeros mortos, de maneira que o índice de polidispersão deve aumentar enquanto se aproxima do topo do reator, onde a reação está em estágio inicial, tal como é mostrado na Figura 6.38.

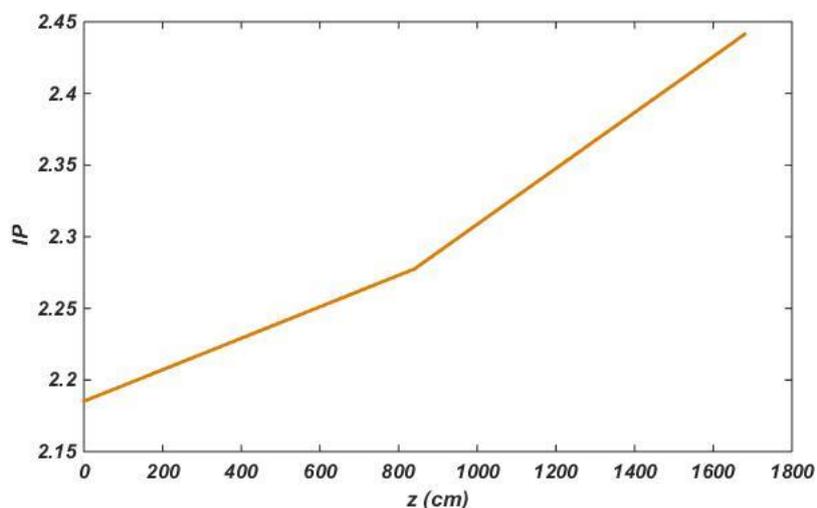


Figura 6.38: Perfil do índice de polidispersão ao longo do reator no tempo final.

O índice de polidispersão pode ser calculado a partir da relação entre as massas molares médias ponderal e numérica:

$$IP = \frac{M_w}{M_n} \quad (6.6)$$

Para representar a quantidade de polímero formado, calcula-se a vazão de polímero na saída do reator em (kg/h), na forma:

$$\dot{m}_{pol} = \rho_s(-U_s)A \quad (6.7)$$

em que ρ_s é a densidade do sólido na saída do reator (g/cm^3), que é controlada pela variação da velocidade do sólido, para que seja sempre constante igual a $1,2 \text{ g/cm}^3$, como pode ser visto na Figura 6.39.

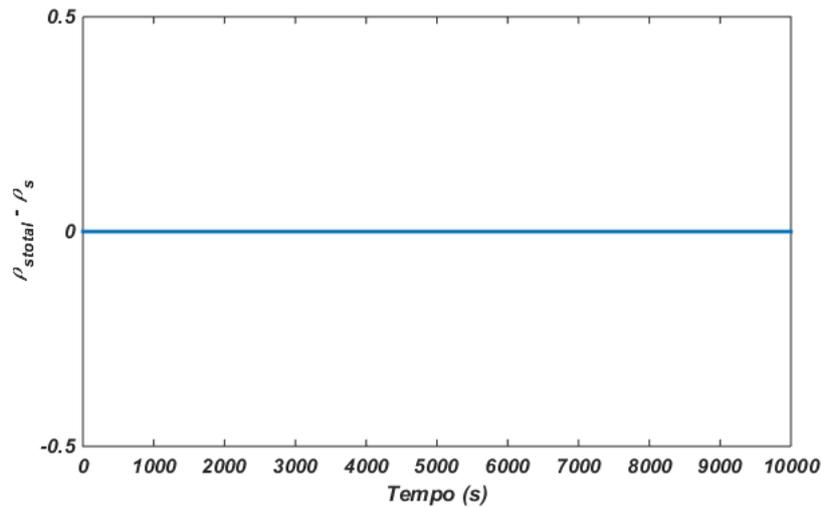


Figura 6.39: Perfil da diferença entre a concentração do sólido total e a concentração pré-estabelecida ao longo do tempo, para todos os pontos do reator.

em que ρ_{stotal} é dada pela soma das concentrações dos componentes presentes nesta fase, calculada pela Equação (6.8).

$$\begin{aligned} \rho_{stotal}(z, t) = & \rho_{Ms}(z, t) + \rho_{Hs}(z, t) + \rho_{Cas}(z, t) + \rho_{Xs}(z, t) \\ & + \rho_{P0s}(z, t) + \rho_{Xds}(z, t) + \rho_{\mu_{0s}}(z, t) + \rho_{\lambda_{0s}}(z, t) \end{aligned} \quad (6.8)$$

Vê-se que o controlador foi eficiente para manter a densidade do sólido constante, uma vez que o desvio observado pode ser considerado nulo. A velocidade de sólido (U_s),

como dito anteriormente, é a variável manipulada pelo controlador, que deve variar automaticamente, para controlar as frações das fases e, conseqüentemente, a massa do sólido e o nível de leito fluidizado, gerando o perfil mostrado na Figura 6.40.

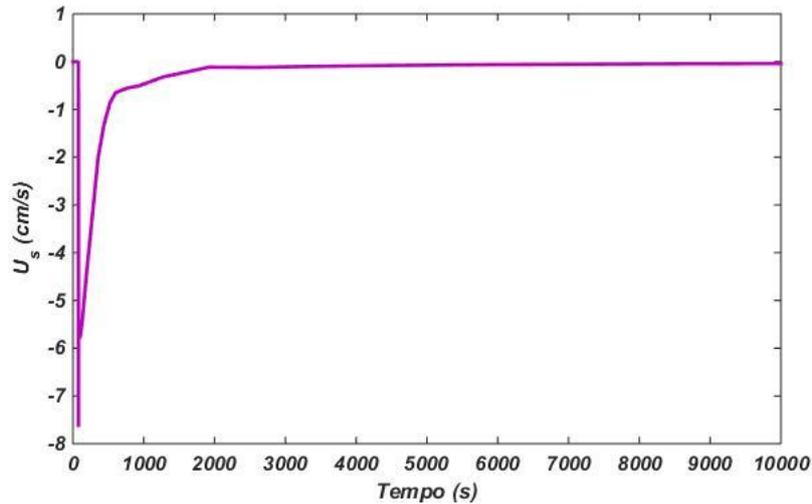


Figura 6.40: Perfil de velocidade do sólido ao longo do tempo na saída do reator.

Observando a Figura 6.40, é possível notar que a velocidade de sólido na saída do reator apresenta um rápido crescimento nos instantes iniciais, provavelmente com o intuito de acomodar o leito às condições de alimentação de gás e de sólido, que são muito destoantes entre si. Isto acontece porque a alta vazão de gás na base do reator em detrimento à baixa vazão de catalisador no topo, gera espaços vazios inicialmente (como pode ser notado na Figura 6.41), os quais precisam ser preenchidos pelo sólido. Por isso ocorre o aumento na velocidade. O fenômeno é decorrente da formação de polímero em grandes quantidades por causa da grande quantidade de catalisador vivo na partida, que provoca forte contração do leito e consumo do gás, que impõe dificuldades para controle do nível do leito fluidizado, aspecto negligenciado em trabalhos anteriores. Como a acomodação do leito e das taxas de reação, a velocidade do sólido começa a diminuir até uma velocidade constante.

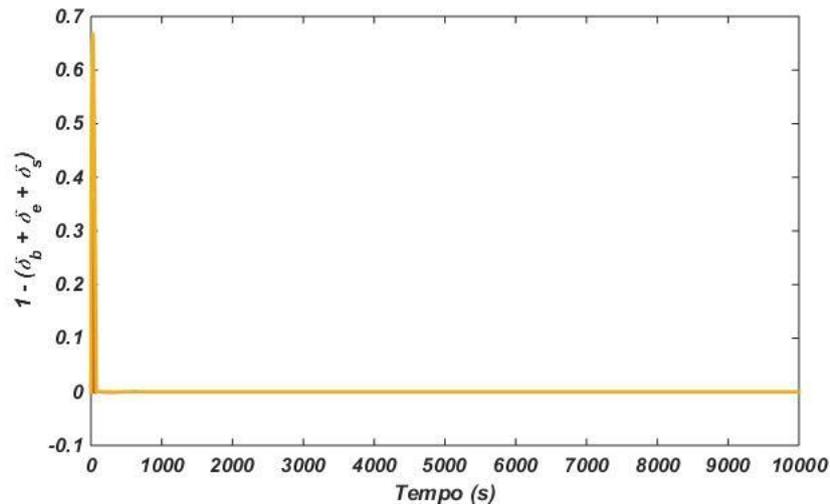


Figura 6.41: Variação da soma das frações das fases na saída do reator ao longo do tempo.

É importante destacar, por meio dessa simulação, a eficácia do controlador, que conseguiu manter as condições do leito dentro das restrições estabelecidas (de soma de fração igual a 1 e concentração no sólido igual a $1,2 \text{ g/cm}^3$), mesmo precisando acomodar o leito às condições difíceis de alimentação. Mais detalhes sobre o desempenho do controlador serão vistos na próxima seção.

Substituindo a velocidade de sólido no estado estacionário ($U_s = -0.02124 \text{ cm/s}$) na Equação (6.7), obtém-se a vazão de polímero:

$$\dot{m}_{pol} = 5370,3624 \text{ g/s} \quad (6.9)$$

Multiplicando a Equação (6.7) por $3,6 \frac{\text{kg/h}}{\text{g/s}}$, obtém-se a vazão média de polímero formado:

$$\dot{m}_{pol} = 19,33 \text{ t/h} \quad (6.10)$$

Esse valor de produção de polímero é muito próximo de valores industriais usados como referência no presente trabalho, iguais a 20 t/h de produção de polietileno. Logo, pode-se afirmar que se obteve boa representação do sistema com o modelo aqui proposto para a produção de polímero tal como acontece em escala industrial.

6.4 Análise do controlador

Com o objetivo de entender melhor o sistema e o funcionamento do controlador proposto, nesta seção são apresentadas simulações em que o controle é submetido a diversas condições e é comparado a um método de controle mais simples, que foi adotado anteriormente, mas substituído pela Equação (5.49) pelos motivos que serão apresentados a seguir.

Para este estudo, são feitas variações na vazão de catalisador na saída do reator, desde 2 kg/h até 20 t/h (correspondente à taxa de produção do polímero), aumentando a vazão a cada vez em 10 vezes, observando o comportamento da variável controlada (U_s): se é oscilatória ou estável e em que momento atinge o *set point*, aumentando-se o ganho cada vez que o processo apresente instabilidade. Um esquema da metodologia adotada está apresentado na Tabela 6.3.

Tabela 6.7: Relação da variação do ganho do controlador com a vazão de catalisador.

		Ganho K						
$F_{cat}(kg/h)$	1	10	10^2	10^3	10^4	10^5	10^6	10^7
2								
20								
$2 \cdot 10^2$								
$2 \cdot 10^3$								
$2 \cdot 10^4$								

Em que F_{cat} é a vazão de catalisador na saída do reator.

Essas relações mostram a tendência média de elevar o valor de K com a vazão. Foram implementados dois tipos de controladores, chamados de $Control_1$ e $Control_2$, representados pelas Equações (6.11) e (6.12).

$$Control_1 = -\frac{dU_s}{dt} + K|taxacontrole| (1 - \delta_b - \delta_e - \delta_s) \quad (6.11)$$

$$Control_2 = -\frac{dU_s}{dt} + K(1 - \delta_b - \delta_e - \delta_s) \quad (6.12)$$

O controlador $Control_2$ muda a variável de controle de maneira proporcional ao desvio entre a variável controlada e o *set point*, ao passo que o $Control_1$ aplica ao desvio do erro um fator de multiplicação, em norma, igual ao próprio desvio da variável, de maneira a garantir que quanto mais distante a variável estiver do *set point*, maior será a variação na velocidade do sólido para que seja corrigido esse erro com maior eficiência e agilidade. Assim, obtém-se um controlador mais robusto, que pode ser comparado com o mais simples.

Foram feitas simulações com os dois controladores em todas as combinações encontradas na Tabela 6.3, segundo as quais se chegou à conclusão que, nas menores vazões, $Control_2$ apresenta estabilidade mais rapidamente do que $Control_1$, mesmo gozando de baixo ganho, como pode ser visto nas Figuras 6.42 e 6.43, que representam o caso em que $F_{cat} = 2 \text{ kg/h}$ e $K = 1$, para $Control_1$ e $Control_2$, respectivamente.

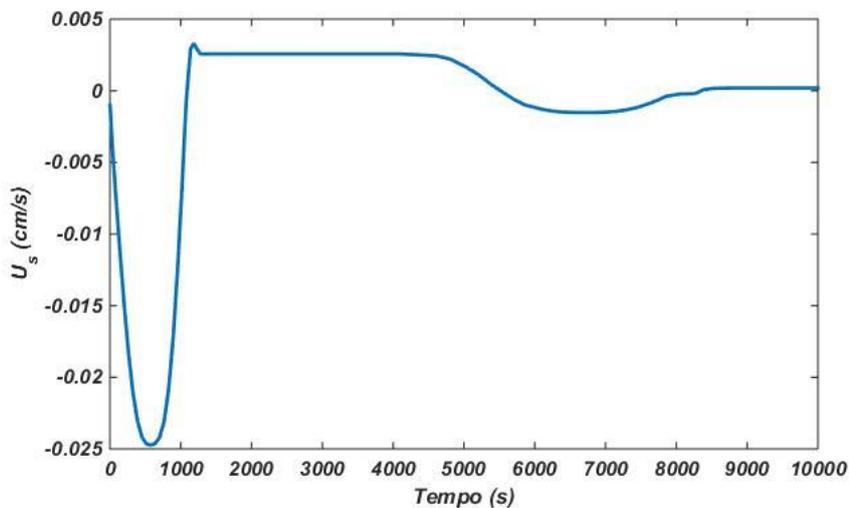


Figura 6.42: Perfil de velocidade de sólido na saída do reator usando $Control_1$, para o caso de $F_{cat} = 2 \text{ kg/h}$ e $K = 1$.

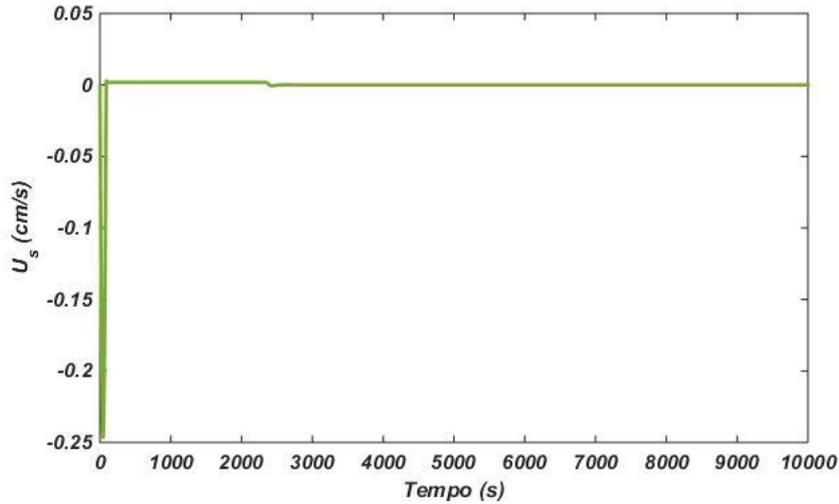


Figura 6.43: Perfil de velocidade de sólido na saída do reator usando $Control_2$, para o caso de $F_{cat} = 2\text{kg/h}$ e $K = 1$.

Observando a Figura 6.42, é possível notar que $Control_1$ não controlou bem o sistema nessas condições, uma vez que a velocidade do sólido chegou a atingir valores positivos, como se estivesse sendo arrastado pelo gás, o que o modelo não justifica. Portanto, para esta vazão de catalisador, $Control_2$ se mostrou mais adequado, haja vista que $Control_1$ somente se estabiliza quando $K = 10^2$ (vide Figura 6.44).

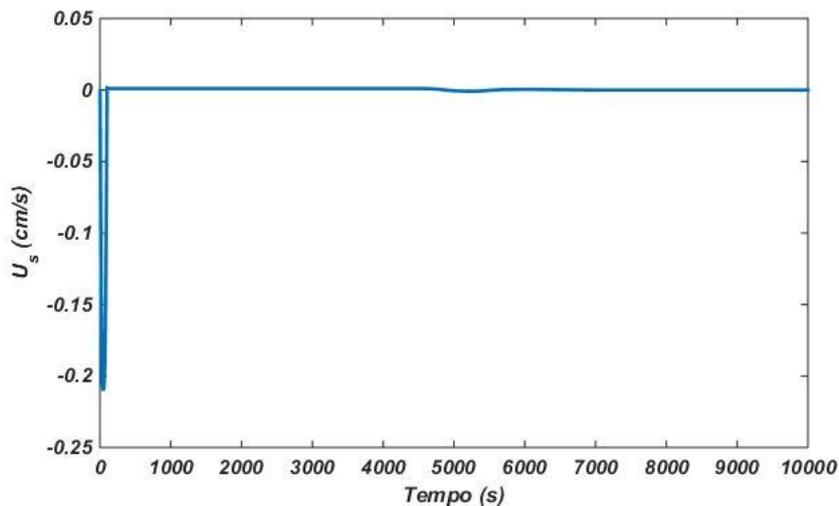


Figura 6.44: Perfil de velocidade de sólido na saída do reator usando $Control_1$, para o caso de $F_{cat} = 2\text{kg/h}$ e $K = 10^2$.

Esse comportamento se estende também para o caso de $F_{cat} = 20 \text{ kg/h}$. Isto acontece porque, nesse caso, a variação da velocidade do sólido deve ser pequena próxima da saída do reator, já que não há um aumento muito considerável de massa do sólido, nem variação muito expressiva nas frações de volume das fases, de maneira que um controlador mais simples é suficiente para manter o sistema nas condições de restrição. Por isso, fazer uso do controlador mais robusto, nesses casos mais simples, acaba gerando variações na variável de controle maiores do que o necessário, provocando grande custo numérico e dificuldade na convergência, já que correções pequenas são possíveis.

Em contrapartida, o controlador mais robusto $Control_1$ se mostrou melhor nos casos de vazões maiores, tais como $F_{cat} = 2 \cdot 10^3 \text{ kg/h}$ e $F_{cat} = 2 \cdot 10^4 \text{ kg/h}$. Para resumir e exemplificar, será mostrado o caso de maior vazão $F_{cat} = 2 \cdot 10^4 \text{ kg/h}$ para os dois tipos de controlador, variando o ganho a fim de contornar as instabilidades.

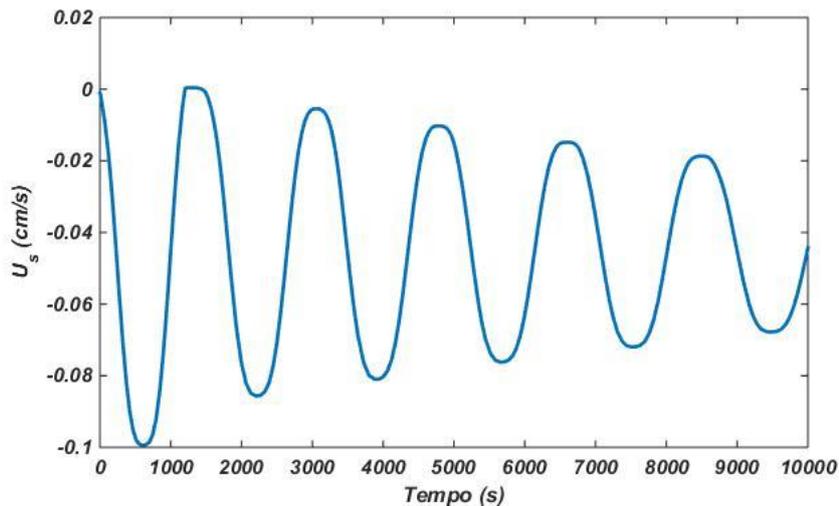


Figura 6.45: Perfil de velocidade de sólido na saída do reator usando $Control_1$, para o caso de $F_{cat} = 2 \cdot 10^4 \text{ kg/h}$ e $K = 1$.

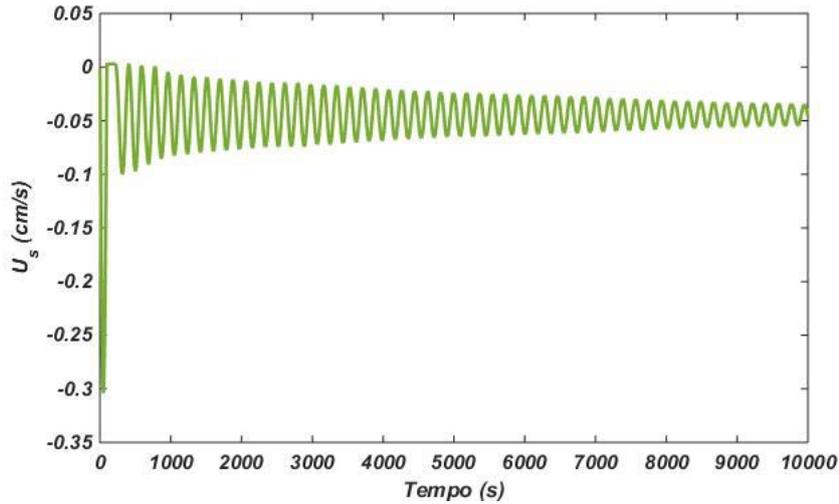


Figura 6.46: Perfil de velocidade de sólido na saída do reator usando $Control_2$, para o caso de $F_{cat} = 2 \cdot 10^4 \text{ kg/h}$ e $K = 1$.

Observando as Figuras 6.45 e 6.46, é notório que o controlador mais simples apresenta mais oscilações, as quais impõem uma dificuldade maior para corrigir o erro entre a variável calculada e o *set point*. Porém, nem mesmo o controlador mais robusto foi capaz de controlar no tempo determinado para esta simulação. Por isso, foi necessário aumentar o ganho do controlador, uma vez que este parâmetro serve para diminuir a instabilidade, aumentando a rapidez com que o controlador responde ao estímulo. A resposta do controlador ao aumento no ganho está representada pelas Figuras 6.47 e 6.48

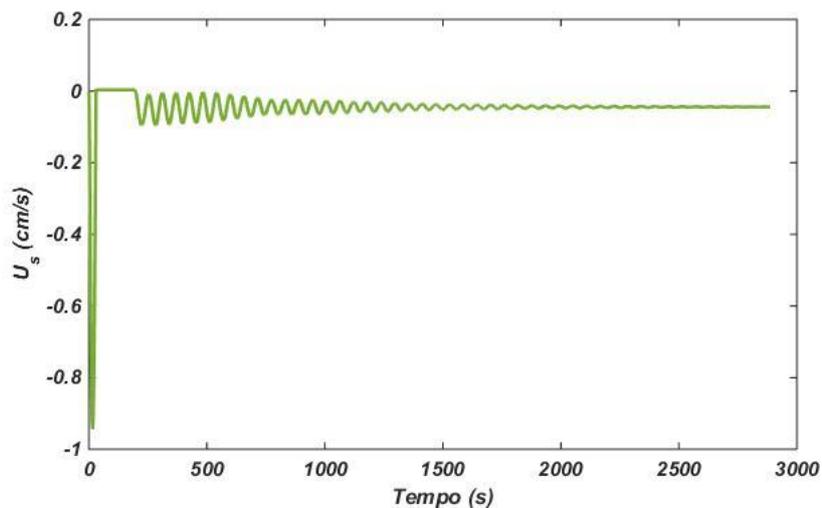


Figura 6.47: Perfil de velocidade de sólido na saída do reator usando $Control_2$, para o caso de $F_{cat} = 2 \cdot 10^4 \text{ kg/h}$ e $K = 10$.

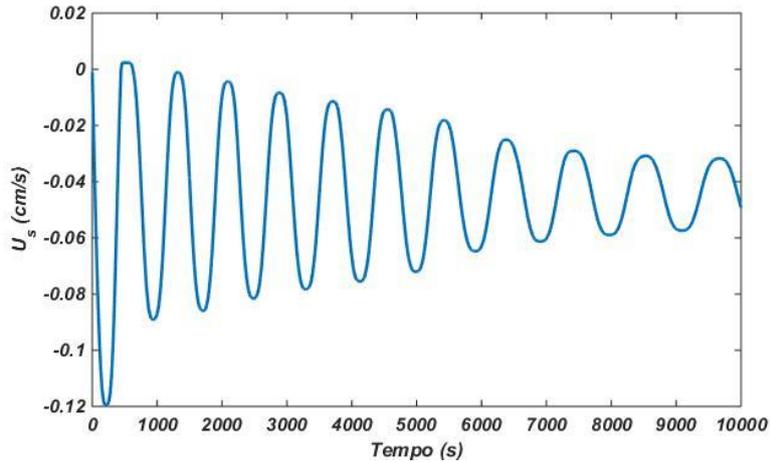


Figura 6.48: Perfil de velocidade de sólido na saída do reator usando $Control_1$, para o caso de $F_{cat} = 2.10^4 \text{ kg/h}$ e $K = 10$.

A partir deste ponto, $Control_2$ apresentou problemas na convergência, os quais causaram a pausa da simulação antes mesmo que fosse atingido o tempo final, mesmo tendo mostrado uma tendência de estabilização melhor do que $Control_1$, como pode ser visto na Figura 6.47. Esse comportamento se estendeu para os demais aumentos no ganho. Por esse motivo, $Control_1$ foi escolhido para este trabalho, já que com a reação, a taxa de vazão de polímero chega a valores tão altos quanto esse, em que $Control_1$ se apresentou mais estável e eficiente.

Portanto, de agora em diante são apresentadas simulações somente para $Control_1$, variando o ganho até ser atingido o *set point* em tempo hábil. Junto a isso, são mostrados gráficos do erro entre a variável calculada e o *set point* em cada caso.

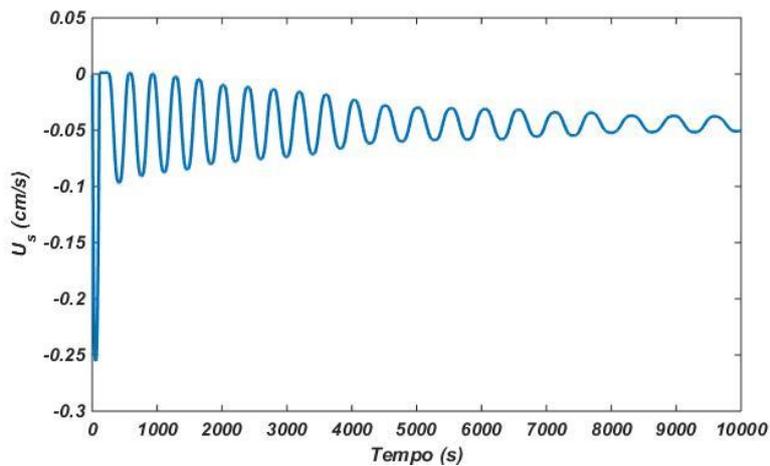


Figura 6.49: Perfil de velocidade de sólido na saída do reator usando $Control_1$, para o caso de $F_{cat} = 2.10^4 \text{ kg/h}$ e $K = 10^2$.

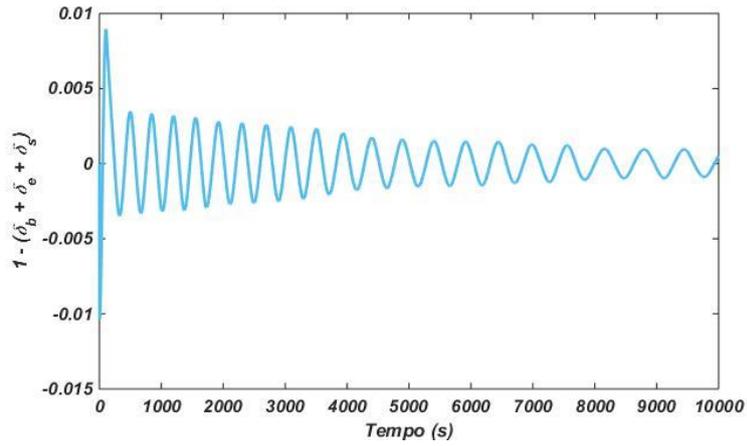


Figura 6.50: Perfil do erro entre a variável calculada e o set point na saída do reator usando $Control_1$, para o caso de $F_{cat} = 2 \cdot 10^4 \text{ kg/h}$ e $K = 10^2$.

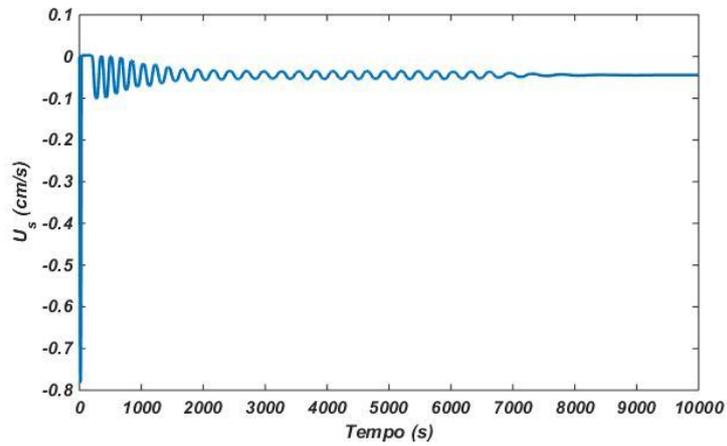


Figura 6.51: Perfil de velocidade de sólido na saída do reator usando $Control_1$, para o caso de $F_{cat} = 2 \cdot 10^4 \text{ kg/h}$ e $K = 10^3$.

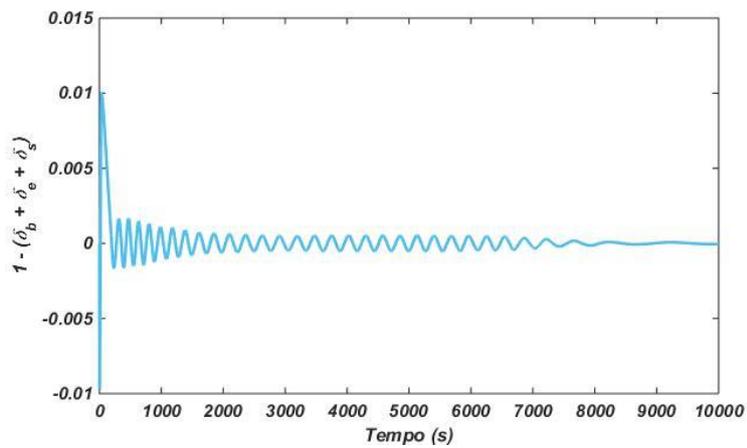


Figura 6.52: Perfil do erro entre a variável calculada e o set point na saída do reator usando $Control_1$, para o caso de $F_{cat} = 2 \cdot 10^4 \text{ kg/h}$ e $K = 10^3$.

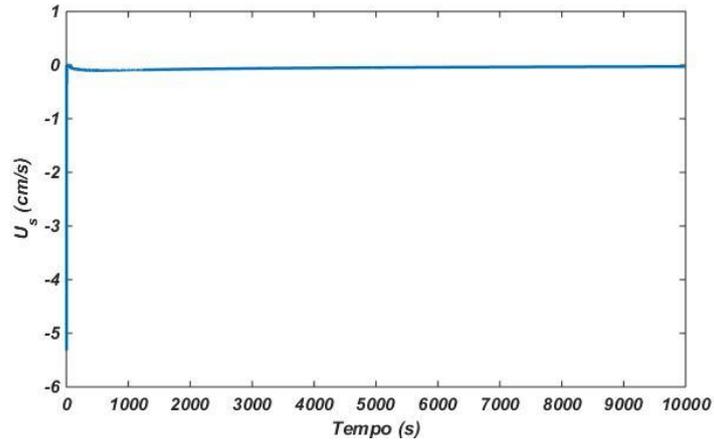


Figura 6.53: Perfil de velocidade de sólido na saída do reator usando $Control_1$, para o caso de $F_{cat} = 2 \cdot 10^4 \text{ kg/h}$ e $K = 10^4$.

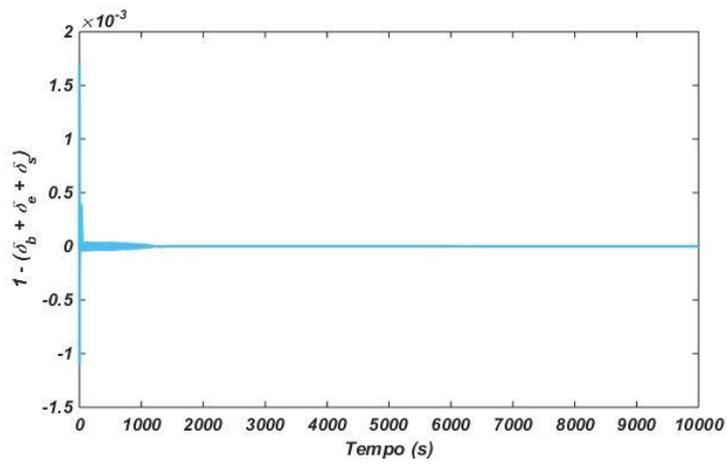


Figura 6.54: Perfil do erro entre a variável calculada e o set point na saída do reator usando $Control_1$, para o caso de $F_{cat} = 2 \cdot 10^4 \text{ kg/h}$ e $K = 10^4$.

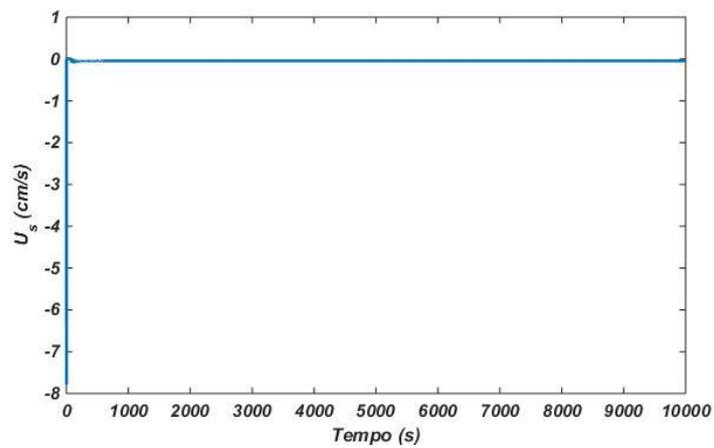


Figura 6.55: Perfil de velocidade de sólido na saída do reator usando $Control_1$, para o caso de $F_{cat} = 2 \cdot 10^4 \text{ kg/h}$ e $K = 10^7$.

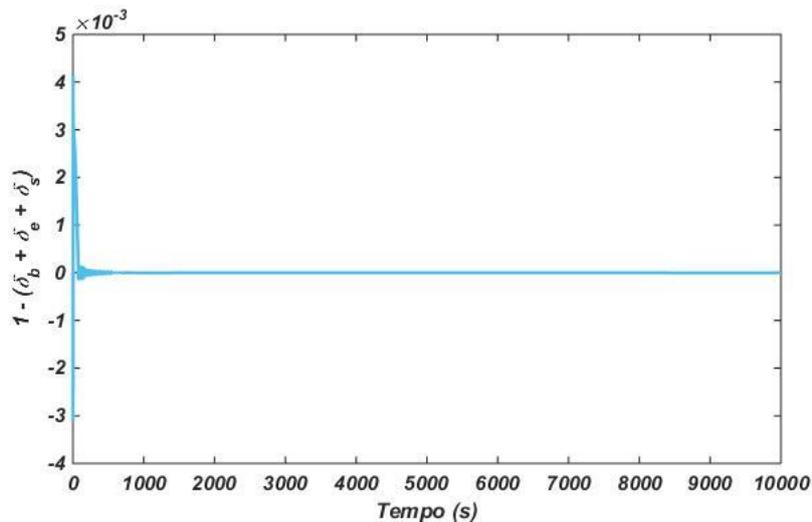


Figura 6.56: Perfil do erro entre a variável calculada e o set point na saída do reator usando $Control_1$, para o caso de $F_{cat} = 2 \cdot 10^4 \text{ kg/h}$ e $K = 10^7$.

Observando as figuras, é possível notar uma tendência à convergência para o *set point* e para a estabilidade, quanto maior é o ganho do controlador, culminando na melhor combinação para o controle da velocidade do sólido na saída do reator, com $K = 10^7$, representado nas Figuras 6.55 e 6.56. Para tanto, a velocidade do sólido varia bruscamente, atingindo valores maiores quando K aumenta; o que era esperado, já que ele imprime à função da velocidade do sólido uma taxa de variação proporcional. Isso quer dizer que, na combinação das condições operacionais, o controlador consegue atingir as condições de restrição à custa de uma alta variação da variável manipulada, que reflete também na acomodação da dinâmica inicial do sistema. Com isso, é justificado o uso do controlador $Control_1$ para este trabalho, sendo atribuído a ele o ganho de $K = 10^7$, aplicado a todas as simulações das etapas de reação. Deve-se observar que em todas as simulações conduzidas com o controlador $Control_1$, as variações do leito foram inferiores a 1%.

Capítulo 7

Conclusões

Neste trabalho, foi desenvolvido um novo modelo para o processo de polimerização de etileno em leito fluidizado, em que se considera que existem três fases (fase bolha, fase emulsão e fase sólida) presentes no leito, tendo todas elas comportamento de fluxo com dispersão axial. Esse foi o primeiro modelo a considerar a verdadeira natureza heterogênea do sistema, levando em conta a influência de cada uma das fases sobre as demais; diferentemente da maioria dos modelos da literatura, que muitas vezes tratam as fases na forma pseudo-homogêneas ou compostas somente por duas fases. O modelo que mais se aproxima ao proposto neste trabalho é o de FERNANDES e LONA (2001), que considerou as três fases, porém escoando sempre em fluxo empistonado. Tal consideração gera prejuízo à formulação do processo, pois estabelece que cada elemento de fluido escoar de maneira independente, sem interagir com os demais. Sabe-se que essa situação não é real para o caso de produção encontrado na indústria, em que se nota um certo grau de mistura presente no leito. Por isso, é mais aconselhável utilizar o conceito de dispersão axial ou reatores CSTR em série para caracterizar o leito fluidizado.

O presente trabalho se destaca também por ser o primeiro a considerar que os gases presentes no leito devem atender a uma condição termodinâmica, que no caso foi a de gases ideais, de maneira que eles devem seguir não somente a fluidodinâmica do meio. Com isso, o gás presente na bolha e na emulsão foi tratado de maneira mais rigorosa, trazendo um maior refinamento ao modelo.

Além disso, foi considerado o modelo de crescimento do diâmetro da bolha, proposto por MORI e WEN (1975), segundo o qual determina-se que as bolhas sofrem coalescência à medida que percolam o leito, provocando o aumento do diâmetro, o que implica na variação da velocidade da bolha, da velocidade da emulsão e do coeficiente de transferência de massa entre as fases bolha e emulsão (MCAULEY *et al.*, 1994). Esta última consideração mostrou-se ser dispensável neste trabalho, haja vista que foi feito um estudo comparativo entre os casos em que se considera o coeficiente de transferência de

massa entre essas fases variando e depois constante, e chegou-se a resultados bem próximos de frações de fases e concentrações dos componentes nas fases para ambos os casos. Assim, foi possível concluir que o diâmetro da bolha não deve influenciar muito a transferência de massa, como já havia destacado HATZANTONIS *et al.* (1998). Por esse motivo, e por fins de simplificação numérica, o coeficiente de transferência de massa entre a bolha e a emulsão foi considerado constante.

Afora isso, outras medidas simplificadoras precisaram ser tomadas para contornar situações limitadoras artificiais provocadas pelo ambiente computacional e pelo método numérico, as quais não existem, de fato, na operação industrial. Tais medidas foram a transformação da variável integrada correspondente ao produto da concentração do componente na fase pela fração de volume dessa mesma fase ($\rho_{ij}\delta_j$) em uma única variável (y_{ij}), passível de integração; e a admissão de que existe sempre uma certa quantidade de monômero no sólido (5% em massa) para garantir que haja formação de polímero, uma vez que estava acontecendo uma limitação de produção provocada pela transferência de massa para o sólido. Essa limitação não acontece, de nenhuma maneira, na realidade, justamente graças ao ótimo contato entre o insumo de gás e sólido promovido pelo leito fluidizado, o que é uma das principais vantagens desse tipo de processo. Em outras palavras, o coeficiente de transferência de massa para a fase sólida é muito alta.

Também foi feito um estudo sobre o método de discretização a ser adotado, a partir do qual se chegou a melhores respostas utilizando o método das diferenças finitas do tipo *Upwind Scheme*. Outro estudo foi feito para a validação do modelo fluidodinâmico, isolado, segundo o qual foram obtidas respostas de variação do diâmetro da bolha, da velocidade do sólido e do coeficiente de transferência de massa, de acordo com a literatura e validados por pesquisas anteriores.

Uma das principais dificuldades enfrentadas ao se desenvolver esse modelo foi estabelecer uma relação matemática para o cálculo da velocidade de sólido, tendo em vista a literatura falar muito pouco do sólido como fase isolada no leito fluidizado. Quando o faz, a literatura considera que a fase sólida está em mistura perfeita com a emulsão, ou apresentando a mesma velocidade que essa fase. Nesse contexto, este trabalho sugere que o cálculo da velocidade do sólido seja feito com auxílio de um controlador do tipo proporcional, baseando-se no desvio da soma das frações das fases (variável calculada) da restrição imposta, que seja sempre essa soma igual a 1 (*set point*).

Com isso, o que se tem é um controle do nível do leito, de maneira que quando a fase sólida começa a crescer (leito expandir, ou seja, começa a formar polímero), a velocidade de sólido deve aumentar, como se estivesse uma válvula aberta para remover polímero. Em contrapartida, quando há uma contração do leito, a velocidade do sólido deve diminuir para que haja acúmulo, o que corresponde a dizer que a válvula da saída de polímero deve ser fechada. Esse controlador se mostrou eficiente para o sistema em questão, conseguindo atingir os valores desejados em tempo hábil, mesmo enfrentando problemas de acomodação inicial da dinâmica do leito. Para isso, foram feitos estudos submetendo o controlador a diversas condições, até que se chegasse à combinação ideal de ganho e da forma do controlador.

Uma vez estabelecida a fluidodinâmica, foi feito um estudo do modelo ligando cada uma das partes que compõem o balanço de massa do sistema, a fim de avaliar a influência primeiro da dispersão axial, depois da transferência de massa e, por fim, da reação de polimerização, sobre a dinâmica do leito. O que se observou é que imprimir mistura ao leito faz com que as concentrações dos componentes nas fases e as frações volumétricas das mesmas variem com comportamento muito parecido ao longo de todo o leito, sendo o sólido e a bolha as fases mais influenciadas pelo efeito da mistura.

No caso da transferência de massa, o comportamento das fases foi tal qual o esperado, segundo as condições atribuídas ao leito, cujas medidas priorizavam a transferência de monômero para o sólido, visando à polimerização que ocorre no catalisador. Vale destacar que, devido à restrição termodinâmica imposta aos gases, a transferência de massa de gás da fase bolha para a emulsão implica na redução do volume da fase bolha, ao mesmo tempo que implica no aumento do volume da fase emulsão, de tal forma que essa compensação faz com que as concentrações dos componentes gasosos nessas fases não variem muito.

Finalmente, foi adicionado ao modelo a etapa da reação, que consiste na homopolimerização de etileno em catalisador Ziegler-Natta de um único sítio ativo, cujo mecanismo foi baseado no modelo básico de HUTCHINSON *et al.* (1992) e as constantes cinéticas baseadas em HATZANTONIS *et al.* (2000). O comportamento de cada uma das etapas foi tal como o esperado, segundo a literatura, e o sistema foi capaz de produzir polímero em condições semelhante às industriais, com taxa de produção de polímero na saída do reator de 19,33 t/h. Isso justifica a aplicabilidade e a importância do modelo desenvolvido neste trabalho.

7.1. Sugestões para trabalhos futuros

Mesmo com a boa representação do sistema obtida por este modelo, várias sugestões podem ser feitas para trabalhos futuros, tais como:

- Tratar o sistema como não-isotérmico, uma vez que a reação altamente exotérmica deve gerar gradientes de temperatura, mesmo que o processo UNIPOL[®] apresente sistema de controle de temperatura;
- Tendo em vista a variação de temperatura, as propriedades dos componentes, bem como propriedades fluidodinâmicas e cinéticas devem ser dependentes da temperatura;
- O cálculo do coeficiente de dispersão axial do componente da fase deve ser feito considerando também a presença dos demais componentes;
- Fazer um estudo sobre a técnica de discretização utilizada, abordando outros métodos, tais como elementos finitos, volumes finitos e colocação ortogonal, visando achar um método que aproxime cada vez mais os dados calculados de dados experimentais;
- Fazer a validação do modelo comparando-o com dados experimentais;
- Fazer análise de sensibilidade do modelo a parâmetros considerados importantes na literatura, como, por exemplo, a velocidade incipiente de gás, o diâmetro da partícula, a vazão e o tempo de residência do catalisador;
- Desenvolver um controlador mais robusto, integral e derivativo também, para diminuição das oscilações e aumento da estabilidade;
- Tratar o sistema como sendo de fronteiras móveis, permitindo que o modelo se aproxime cada vez mais da realidade, compreendendo as expansões e contrações que ocorrem no leito;
- Fazer distribuição de tamanho de partícula e avaliar a sua influência na dinâmica do processo, considerando sua elutriação e aglomeração.

Referências Bibliográficas

- ALIZADEH, M., MOSTOUFI, N., PORMAHDIAN, S. *et al.*, 2004, “Modeling of fluidized bed reactor of ethylene polymerization”, *Chemical Engineering Journal*, v. 97, pp. 27-35.
- AMARAL, L., A, 1995, *A Química*. São Paulo, Edições Loyola.
- ATTALA, G., BERTINOTTI, F., 1983, “Comparison between a linear and a branched low-density polyethylene”, *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 28, n. 11, pp. 3503-3511.
- BABU, S.P., SHAH, B., TALWALKAR, A., 1978, “Fluidization correlations for coal gasification materials: minimum fluidization velocity and fluidized bed expansion ratio”, *AIChE Symposium Series*, v. 176, n. 74, pp. 176-186.
- BAEYENS, J., GELDART, D., 1973, “Fluidization and Its Application”, *Proc. Int. Symp. Fluid. Appl.*, pp. 263.
- BILLMEYER, F. W. J., 1984, *Textbook of Polymer Science*. USA, Wiley-Interscience.
- BIRD, R. B., STEWART, W. E., LIGHTFOOT, N., 1960. *Transport Phenomena*. Wiley, New York.
- BRASKEM. *História*. Disponível em: <<https://www.braskem.com.br/historia>>. Acesso em: 20 dez. 2014.
- BRASKEM. *Relatório Anual 2014*. Disponível em: <<http://www.braskem-ri.com.br/relatorios-anuais/2014>>. Acesso em: 10 dez. 2015.
- BROADHURST, T. E., BECKER, H. A., 1975, “The onset of fluidization and slugging in beds of uniform particles”, *AIChE J.*, v. 21, pp. 238-247.

- BROWN, G.L., WARNER, D.F., BYON, J.H., 1981, *Exothermic Polymerization in a Vertical Fluid Bed Reactor System Containing Cooling Means therein and Apparatus Therefore*. U.S.Patent 4255542, March 10.
- BUKUR, D. B., WITTMANN, C. V., AMUDSON, N. R., 1974, “Analysis of a model for a nonisothermal continuous fluidized bed catalytic reactor”, *Chemical Engineering Science*, v. 29, n. 5, pp. 1173-1192.
- CALDERON, F. L., SCHMITT, V., BIBETTE, J., 2007, *Emulsion Science: Basic Principles*. 1 ed. Springer.
- CANEVAROLO JR., S. V., 2002, *Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros*. 2 ed. São Paulo, Artliber editora.
- CARMAN, P.C., 1937, “Fluid flow through granular beds”, *Institution of Chemical Engineers*, London, v. 15, pp. 150-166.
- CHATZIDOUKAS, C., KIPARRISSIDES, C., PERKINS, J.D. *et al.*, 2003, “Optimal grade transition campaign scheduling in a gas-phase polyolefin FBR using mixed integer dynamic optimization”, In: *Bingzhen Chen and Arthur W. Westerberg, Editor(s)*, v.15, pp. 744-747.
- CHINH, K.Y., DUMAIN, A., 1990, *Process and Apparatus for the Gas Phase Polymerization of Olefins in a Fluidized Bed Reactor*. Eur.Patent Appl. EP351068 AI, Jan 17.
- CHITESTER, D. C., KORNOSKY, R. M., FAN, L. *et al.*, 1984, “Characteristics of fluidization at high pressure”, *Chem. Eng. Sci.*, v. 39, n. 2, pp. 253-261.
- CHOI, K. Y., RAY, W. H., 1985, “The dynamic behaviour of fluidized bed reactors for solid catalysed gas phase olefin polymerization”, *Chemical Engineering Science*, v. 40, n. 12, pp. 2261-2279.
- COUDERC, J. P., ANGELINO, H., 1970, *Chim. Ind., Genie Chim.*, v.225, pp. 103.

- COUTINHO, F. M. B., MELLO, I. L., SANTA MARIA, L. C. de., 2003, “Polietileno: Principais Tipos, Propriedades e Aplicações”. *Polímeros: Ciência e Tecnologias*, v.13, n.1, pp.0113.
- CUSSLER, E. L., 2007, *Diffusion: mass transfer in fluid systems*. 3 ed. New York, United States of America: Cambridge University Press.
- DANCKWERTS, P.V., 1953, “Continuous flow systems: Distribution of residence times”, *Chemical Engineering Science*, v. 2, n. 1, pp. 1-13.
- DAVIDSON, J. F., HARRISON, D., 1963, *Fluidised Particles*. London, Cambridge University Press.
- DAVIDSON, J. F., CLIFT, R., HARRISON, D., 1985, *Fluidization*. 2 ed. London, Academic Press Inc. Ltd.
- DAVIES, L., TAYLOR, G. L., 1950, “The mechanics of large bubbles rising through liquids in tubes”. *Proc. R. Soc. London A.*, v. 200, pp. 375-390.
- DOAK, K. W., 1986, Ethylene Polymers. In: *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, John-Wiley & Sons, v. 6, New York.
- EBEWELE, R. O., 2000, *Polymer Science and Technology*. United States of America, CRC.
- EL KAISY, M. M., HOMSY, G. M., 1976, “Instability waves and the origin of bubbles in fluidized beds”, *Int. J. Multiphase Flow*, v. 2, pp. 379-395.
- FERNANDES, F. A. N., 1999, *Modelagem e Simulação de Reatores de Leito Fluidizado para Produção de Polímeros*. Dissertação de Msc., Faculdade de Engenharia Química/Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, SP, Brasil.

- FERNANDES, F. A. N., LONA, L. M. F., 1999, “Fluidized bed reactor and physical-chemical properties modeling for polyethylene production”. *Computers and Chemical Engineering*, v. 23, pp. S803 - S806.
- FERNANDES, F. A. N., LONA, L. M. F., 2001, “Heterogeneous modeling for fluidized-bed polymerization reactor”, *Chemical Engineering Science*, v. 56, n. 3, pp. 963-969.
- FERNANDES, F. A. N., LONA, L. M. F., 2004, *Introdução à Modelagem de Sistemas de Polimerização*. 1 ed. São Carlos, SP, Editora Booklink.
- FLORES, T. M., 2006, *Modelagem da Copolimerização de Olefinas: Estudo da Aplicabilidade de Dados em Fase Líquida para a Fase Gás*. Dissertação de Msc., Escola de Engenharia/Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brasil.
- FLOYD, S., CHOI, K.Y., TAYLOR, T.W. *et al.*, 1986, “Polymerization of olefins through heterogeneous catalysis III: Polymer Particle Modeling of particle with an Analysis of Intraparticle Heat and Mass Transfer Effects”, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 32, n. 1, pp. 2935–2960.
- FROMENT, G., BISCHOFF, K. B., 2011, *Chemical Reactor Analysis and Design*. 2 ed. New York, John Wiley and Sons.
- GAMBETTA, R., 2001, *Modelagem e Simulação de Reatores de Polimerização em Leito Fluidizado*. Dissertação de Msc., Escola de Engenharia/Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brasil.
- GARCIA, A., 2005, *Estudo comparativo entre as técnicas de polimerização radical livre convencional e radical livre “viva” via raft para produção de poli(dimetilaminodetilmetacrilato) – PDMAEMA*. FAENQUIL/USP, São Paulo, SP, Brasil.

- GRACE, J. R., 1982, In: *Handbook of Multiphase Systems*, Chapter 8.1. Hemisphere Publ. Corp., Washington D.C.
- GRACE, J. R., HARRISON, D., 1969, "The behavior of freely bubbling fluidized beds", *Chem. Eng. Sci.*, v. 24, pp. 497-508.
- HANDLEY, D., DORAISAMY, A., BUTCHER, K. L. *et al.*, 1966, "A study of the fluid and particle mechanics in liquid-fluidised beds", *Transf. Inst. Chem. Eng.*, v. 44, pp. 260-173.
- HARRISON, D., LEUNG, L. S., 1961, "Bubble formation at an orifice in a fluidized bed", *Trans. Inst. Chem. Eng.*, v. 39, pp.409.
- 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, n. 22–23, pp. 5145-5156.
- HASSETT, N. J., 1961, "The mechanism of fluidization", *Br. Chem. Eng.*, v. 11, pp.777-780.
- 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, n. 18, pp. 3251-3267.
- HATZANTONIS, H., YIANNOULAKIS, H., YIAGOPOULOS *et al.*, 2000, "Recent developments in modeling gas-phase catalyzed olefin polymerization fluidized-bed reactors: The effect of bubble size variation on the reactor's performance", *Chemical Engineering Science*, v. 55, n. 16, pp. 3237-3259.
- HIGBIE, R., 1935, "The Rate of Absorption of a Pure Gas into a Still Liquid During Short Periods of exposure", *Trans. Am. Inst. Chem. Engrs.*, v. 35, pp. 365-389.

- HOLMES, M. K., *Initial Values Problems for ODEs and DAES*. Disponível em: http://eaton.math.rpi.edu/faculty/holmes/courses/csums/spring09/resources/ode_help.pdf. Acesso em: 20 março 2015.
- HUTCHINSON, R. A., CHEN, C. M., RAY, W. H., 1992, “Polymerization of olefins through heterogeneous catalysis, X. Modeling of particle growth and morphology”. *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 44, pp. 1389-1414.
- IBREHEM, A. S., HUSSAIN, M. A., GHASEM, N. M., 2009, “Modified mathematical model for gas phase olefin polymerization in fluidized-bed catalytic reactor”, *Chemical Engineering Journal*, v. 149, n. 1–3, pp. 353-362.
- INOUE, I., 1999, Influência da Incorporação de PEBDL em PEBD Industrial, *Boletim Técnico OPP*, n.1.
- KIASHEMASHAKI, A., MOATOUFI, N., SOTUDEH-GHAREBAGH, R., 2006, “Two-phase modeling of a gas phase polyethylene fluidized bed reactor”, *Chemical Engineering Science*, v. 61, n. 12, pp. 3997-4006.
- KOLDITZ, O., 2002, *Computational Methods in Environmental Fluid Mechanics*. 1 ed. New York, Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- KOZENY, J., 1927, “Ueber kapillare Leitung des Wassers im Boden”. *Sitzungsber Akad. Wiss.*, v. 136(2a), pp. 271-306.
- KUNII, D., LEVENSPIEL, O., 1969, *Fluidization Engineering*. New York, John Willey & Sons Inc.
- KUNII, D., LEVENSPIEL, O., 1991, *Fluidization Engineering*. 2 ed. United States of America, Botterworth-Heinemann.
- LAWSON, A., HASSETT, N. J., 1967, In: *Proceedings of The International Symposium on Fluidization*, pp. 113, Netherlands University Press, Amsterdam.

- LEVA, M., 1959, *Fluidization*. New York, McGraw-Hill.
- LEVENSPIEL, O., 2000, *Engenharia das Reações Químicas*. 3 ed. São Paulo, Editora Blucher.
- LEVEQUE, R. J., 2007, *Finite Differences Methods for Ordinary and Partial Differential Equations*. Philadelphia, Society for Industrial and Applied Mathematics.
- LIMA, A.F., NELE, M., LIBERMAN, S. A., PINTO, J. C., 2011, “Produção de Copolímeros de Olefinas e Diolefinas com Catalisador Ziegler-Natta”. *11º CBPol Congresso Brasileiro de Polímeros*, Campos do Jordão, v. 1, pp. 1-6.
- LYNCH, D. T., WANKE, S. E., 1991, “Reactor design and operation for gas-phase ethylene polymerization using Ziegler-Natta catalyst”. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 69, pp. 332-339.
- MAGNABOSCO, A., SATO, K. *Braskem lucra R\$ 2,9 bilhões em 2015, 299% acima de 2014*. Disponível em: <http://economia.estadao.com.br/noticias/negocios,braskem-lucra-r-2-9-bilhoes-em-2015--299-acima-de-2014,10000017028>. Acesso em: 18 fev. 2016.
- MATOS, V., MATTOS NETO, A. G., PINTO, J. C, 2001 “Method for Quantitative Evaluation of Kinetic Constants in Olefin Polymerizations. 1. Kinetic Study of Conventional Ziegler-Natta Catalyst Used for Propylene Polymerizations”, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 79, pp. 2076-2108.
- MCAULEY, K. B., MACGREGOR, I. F., HAMIELEC, A. E., 1990, “A Kinetic Model for Industrial Gas-Phase Ethylene Copolymerization”. *A.J.Ch.E.J.*, v. 36, pp. 837-850.
- MCAULEY, K. B., TALBOT, J. P., HARRIS, T. J., 1994, “A Comparison of Two-Phase and Well-Mixed Models for Fluidized-Bed Polyethylene Reactors”. *Chem.Eng.Sci.*, v. 49, pp. 2035-2045.

- MILES, D. C., BRISTON, J. H., 1965, *Polymer Techonoloy*. London, Temple Press Book.
- MIRANDA, G. P., 2014, *Modelagem e Simulação de Reatores de Leito Fluidizado para Gaseificação da Biomassa*. Dissertação de Msc. COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- MOORE, E.P., 1996, *Polypropylene Handbook: Polymerization, Characterization, Properties, Processing, Applications*. New York, Hanser Publishers.
- MORI, S., WEN, C. Y., 1975, “Estimation of bubble diameter in gaseous fluidized beds”. *AIChE J.*, v. 21, pp. 109-115.
- MORTON, M., 1983, *Anionic Polymerization: Principles and Practice*, 2 ed. New York, Academic Press.
- NETZ, P. A., ORTEGA, G. G., 2014, *Fundamentos de Físico-Química: Uma abordagem conceitual para as ciências farmcêuticas*. Artmed Editora.
- ODIAN, G., 2003, *Principles of Polymerization*. 4 ed. New York, John Wiley & Sons.
- PARK, W. H., KANG, W. L., CAPES, C. E., OSBERG, G. L., 1969, “The Properties of Bubbles in Fluidized Beds of Conducting Particles as Measured by an Electroresistivity Probe”, *Chem. Eng. Sci.*, v. 24, pp. 851-865.
- PEACOCK, A. J., 2000, *Handbook of Polyethylene*. New York, Marcel Dekker Inc.
- PINTO, J. C., LAGE, P. L. C., 2001, *Métodos numéricos em problemas de Engenharia Química*. Brasil, E-papers Serviços Editoriais Ltda..
- QUARTERONI, A., SACCO, R., SALERI, F., 2000, *Numerical Mathematics*. New York, Springer-Verla.

- REGINATO, A. S., 2001, *Modelagem e Simulação dos Reatores de Polimerização em Fase Líquida do Processo Sheripol*. Dissertação de Msc., UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil.
- RETO, M. A. S., 2012, *Polietilenos – Mercado brasileiro do polímero sofre com crise na transformação*. Revista Plástico Moderno. Disponível em: <<http://www.plastico.com.br/plastico/534/polietilenos-mercado-brasileiro-do-polimero-sofre-com-crise-na-transformacao/>>. Acesso em: 15 jan. 2016.
- RICHARDSON, J. F., 1971, In: J. F. Davidson e D. Harrison eds., *Fluidization*, pp. 25, Academic Press, New York.
- RIVAS, E. O., 2012, *Unit Operations of Particulate Solids: Theory and Practice*. Taylor & Francis Group, United States of America.
- ROSA, I. S., 2013, *Análise Dinâmica e de Estabilidade de Reatores Tubulares de Polimerização de Propeno do Tipo Loop*. Tese de Dsc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- ROWE, P. N., 1961, “Drag forces in a hydraulic model of a fluidized bed. Part. II.”, *Trans. Inst. Chem. Eng.*, v. 39, pp. 175.
- SAGEL, E., 2012, *Polyethylene Global Overview*. Disponível em: <<http://www.ptq.pemex.gob.mx/productosyservicios/eventosdescargas/Documentos/Foro%20PEMEX%20Petroqu%C3%ADmica/2012/PEMEX%20PE.pdf>>. Acesso em: 15 jan. 2016.
- SALAU, N. P. G., 2004, *Controle de Temperatura em Reatores de Polimerização em Fase Gasosa*. Dissertação de Msc., Escola de Engenharia/Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RG, Brasil.
- SANTOMAURO, A. C., 2015, *Feiplastic 2015 – Resinas & Aditivos: Petroquímica digere os maus resultados obtidos em 2014*. Revista Plástico Moderno. Disponível em: <<http://www.plastico.com.br/plastico/17632/feiplastic-2015->

[resinas-aditivos-petroquimica-digere-os-maus-resultados-obtidos-em-2014/>](#).

Acesso em: 15 jan. 2016.

SAXENA, S. C., VOGEL G. J., 1977, “The measurement of incipient fluidization velocities in a bed of coarse dolomite at temperature and pressure”, *Trans. Inst. Chem. Eng.*, v. 55, pp.184-189.

SCHOUTERDEN, P., GROENINCKX, G., HEIJDEN, B. V. der *et al.*, 1987, “Fractionation and thermal behavior of linear low density polyethylene”, *Polymer*, v. 28, n. 12, pp. 2099-2104.

SHAMIRI, A., HUSSAIN, M. A., MJALLI, F. S. *et al.*, 2012, “Improved single phase modeling of propylene polymerization in a fluidized bed reactor”, *Computers & Chemical Engineering*, v. 36, pp. 35-47.

SHIRAYAMA, K., KITA, S., WATABE, H., 1972, “Effects of branching on some properties of ethylene/ α -olefin copolymers”, *Die Makromol. Chem.*, v. 151, n. 1, pp. 97-120.

SILVA, A.L.N., ROCHA, M.C.G., COUTINHO, F.M.B. *et al.*, 2000, *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 75, pp.692.

SILVA, A.L.N., ROCHA, M.C.G., LOPES, L. *et al.*, 2001, *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 81, pp. 3530.

SMITH, J.M., VAN NESS, H.C., ABBOT, M.M., 2007, *Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química*. 7 ed. Rio de Janeiro, LTC.

STRIKWERDA, J. C., 2004, *Finite Difference Schemes and Partial Differential Equations*. 2 ed. Philadelphia, Society for Industrial and Applied Mathematics.

STROM, E. T., RASMUSSEN, S. C., 2011, *100+ Years of Plastics. Leo Baekelend and Beyond*. Washington, DC, American Chemical Society.

- TADMOR, Z., GOGOS, C. G., 2006, *Principles of Polymer Processing*. 2 ed. United States of America, John Wiley & Sons, Inc.
- TORRES, E. M., 1997. “A evolução da indústria petroquímica brasileira”. *Química Nova*. v. 20, pp. 49-54.
- TRIESCHMANN, H.G., AMBIL, K.H., RAU, W. *et al.*, 1977, *Method of Removing Heat from Polymerization Reactions of Monomers in the Gas Phase*. U.S.Patent 4012573, March 15.
- WAGNER, B. E., GOECKE, G. L., KAROL, F. J. *Process for the preparation of high density ethylene polymers in fluid bed reactors*, 1981, United States Patent, 4, 303, 771.
- WALLIS, G. B., 1969, *One-dimensional two-phase flow*. Universidade de Michigan, McGraw-Hill.
- WALTERS, J. K., 1962, *The dynamics of the initial motion of a bubble and its application to leakage from sieve trays*. Ph.D. dissertation, University of Cambridge, USA.
- WALTERS, J. K., DAVIDSON, J. F., 1963, “The initial motion of a gas bubble formed in a inviscid liquid. Part 2. The three-dimensional bubble”, *Journal of Fluid Mechanics*, v. 17, pp. 321-336.
- WEN, C. W., YU, Y. H., 1966, “A generalized method for predicting the minimum fluidization velocity”, *AIChE J.*, v. 12, pp. 610-612.
- WILHELM, R. H., KWAUK, M., 1948, *Chem. Eng. Prog., Symp. Ser.*, v. 201, pp. 44.
- XIE, T., MCAULEY, K. B., HSU, J. C. C. *et al.*, 1994, “Gas phase ethylene polymerization: production process, polymer properties, and reactor modelling”. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 33, pp. 449-479.

ZABISKY, R.C.M., CHAN, W.-M., GLOOR, P.E. *et al.*, 1992, "A kinetic model for olefin polymerization in high-pressure tubular reactors: a review and update", *Polymer*, v. 33, n. 11, pp. 2243-2262.

ZACCA, J. J., DEBLING, J. A., RAY, W.H., 1996, "Reactor residence time distribution effects on the multistage polymerization of olefins—I. Basic principles and illustrative examples, polypropylene", *Chemical Engineering Science*, v. 51, n. 21, pp. 4859-4886.

ZACCA, J. J., DEBLING, J. A., RAY, W.H., 1997, "Reactor residence time distribution effects on the multistage polymerization of olefins—II. Polymer properties: bimodal polypropylene and linear low-density polyethylene", *Chemical Engineering Science*, v. 52, n. 12, pp. 1941-1967.