



OTIMIZAÇÃO DA TRANSIÇÃO DE *GRADES* NA POLIMERIZAÇÃO EM  
MASSA DO PROPENO

Jonildo dos Santos Silva

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: José Carlos Costa da Silva Pinto

Rio de Janeiro  
Outubro de 2018

OTIMIZAÇÃO DA TRANSIÇÃO DE *GRADES* NA POLIMERIZAÇÃO EM  
MASSA DO PROPENO

Jonildo dos Santos Silva

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 Jr, D.Sc.

---

Prof. Diego Martinez Prata, D.Sc.

---

Prof. Julio Cesar Sampaio Dutra, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL  
OUTUBRO DE 2018

Silva, Jonildo dos Santos

Otimização da transição de *grades* na polimerização em massa do propeno /Jonildo dos Santos Silva. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2018.

XX, 110 p.: il.; 29, 7cm.

Orientador: José Carlos Costa da Silva Pinto

Dissertação (mestrado) – UFRJ/COPPE/Programa de Engenharia Química, 2018.

Referências Bibliográficas: p. 102 – 110.

1. Transição de *Grades*. 2. Propeno. 3. Otimização. I. Pinto, José Carlos Costa da Silva. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

*Dedico esta dissertação aos meus  
pais, José Feliciano e Josefa.*

# Agradecimentos

Gostaria de agradecer primeiramente a Deus, pois sem Ele nada seria possível.

Aos meus pais, que desde cedo me incentivaram a buscar meus objetivos mesmo quando isso significava a minha ausência.

Aos meus irmãos e sobrinhos, pelo apoio nessa longa jornada.

Aos grandes amigos que ganhei no Rio, pois nos dias difíceis me fizeram acreditar em dias melhores e me incentivaram a continuar seguindo em frente trabalhando duro.

Ao meu orientador, Zé Carlos, pela paciência, sabedoria e excelente orientação.

Ao pessoal da G130, pela convivência.

À Capes, pelo apoio financeiro durante o desenvolvimento desta dissertação.

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

## OTIMIZAÇÃO DA TRANSIÇÃO DE *GRADES* NA POLIMERIZAÇÃO EM MASSA DO PROPENO

Jonildo dos Santos Silva

Outubro/2018

Orientador: José Carlos Costa da Silva Pinto

Programa: Engenharia Química

As poliolefinas são os plásticos mais produzidos mundialmente. A grande demanda por estes materiais está relacionada à sua grande versatilidade de uso na sociedade moderna. Dentre estes materiais, o polipropileno se destaca, ficando atrás em quantidade de produção apenas do polietileno. Para atender à demanda dos consumidores, as plantas industriais que produzem polipropileno precisam realizar frequentes transições de *grades*, de forma a produzir polímero com propriedades finais pré-especificadas. Na maioria das plantas, estas transições são realizadas com base na experiência dos operadores, utilizando estratégias heurísticas, o que pode ocasionar elevados tempos de transição e gerar grande quantidade de produto fora de especificação. Diante disto, nesta dissertação foi formulado e resolvido um problema de otimização dinâmica referente à transição de *grades* na polimerização em massa do propeno, de forma a encontrar trajetórias ótimas das variáveis manipuladas que resultem na minimização do tempo de transição. Os resultados mostram que as trajetórias ótimas encontradas ocasionam diminuição significativa do tempo de transição. Além disso, os efeitos da ativação/desativação do catalisador por aditivos e hidrogênio exercem influência significativa sobre as trajetórias ótimas. Adicionalmente, as transições também são avaliadas do ponto de vista da segurança operacional, sendo proposto que deve haver um compromisso entre a severidade das ações implementadas e a segurança do processo.

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

## OPTIMIZATION OF GRADE TRANSITIONS IN BULK PROPYLENE POLYMERIZATIONS

Jonildo dos Santos Silva

October/2018

Advisor: José Carlos Costa da Silva Pinto

Department: Chemical Engineering

Polyolefins are the most produced plastics worldwide. The large demand for these materials is related to the high versatility of use in the modern society. Among these materials, polypropylene deserves special attention, being surpassed only by polyethylene in terms of production volumes. In order to meet consumer demands, large scale plants must frequently perform transitions from one grade to another so as to manufacture polypropylene with pre-specified properties. In the majority of the plants, these grade transitions are performed by plant operators using knowledge-based strategies, which can eventually cause long transition times and large amounts of off-specification product. For this reason, this dissertation formulates and solves a dynamic optimization problem regarding grade transitions in bulk propylene polymerizations, in order to find optimal trajectories of the manipulated variables which lead to minimization of transition time. The results obtained show that the optimal trajectories result in significant reduction of transition times. Furthermore, it is shown that the effects of additives and hydrogen on catalyst activity also affect the shape of the optimal trajectories. Finally, the transitions were investigated in terms of safety of operation, being shown that a compromise between the implemented actions and process safety should be pursued.

# Sumário

|                                           |            |
|-------------------------------------------|------------|
| <b>Lista de Figuras</b>                   | <b>xi</b>  |
| <b>Lista de Tabelas</b>                   | <b>xv</b>  |
| <b>Lista de Símbolos</b>                  | <b>xvi</b> |
| <b>Lista de Abreviaturas</b>              | <b>xx</b>  |
| <b>1 Introdução</b>                       | <b>1</b>   |
| 1.1 Motivação e objetivos . . . . .       | 1          |
| 1.2 Organização da dissertação . . . . .  | 3          |
| <b>2 Revisão de Literatura</b>            | <b>4</b>   |
| 2.1 Poliolefinas . . . . .                | 4          |
| 2.2 Polietileno . . . . .                 | 7          |
| 2.3 Polipropileno . . . . .               | 10         |
| 2.3.1 Formas estereoespecíficas . . . . . | 11         |
| 2.3.2 Catalisadores . . . . .             | 13         |
| 2.3.3 Copolímeros . . . . .               | 19         |
| 2.3.4 Propriedades . . . . .              | 20         |
| 2.4 Processos de produção de PP . . . . . | 21         |



|          |                                                                                                                                |           |
|----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 2.4.1    | Processos em lama . . . . .                                                                                                    | 21        |
| 2.4.2    | Processos em solução . . . . .                                                                                                 | 22        |
| 2.4.3    | Processos em massa . . . . .                                                                                                   | 22        |
| 2.4.4    | Processos em fase gasosa . . . . .                                                                                             | 23        |
| 2.4.5    | Processos híbridos . . . . .                                                                                                   | 24        |
| 2.5      | Processo LIPP-SHAC . . . . .                                                                                                   | 24        |
| 2.5.1    | Descrição do processo . . . . .                                                                                                | 24        |
| 2.5.2    | Estudos abordando o processo LIPP-SHAC . . . . .                                                                               | 25        |
| 2.6      | Transição de <i>grades</i> na produção de poliolefinas . . . . .                                                               | 26        |
| 2.7      | Comentários finais . . . . .                                                                                                   | 36        |
| <b>3</b> | <b>Modelo Fenomenológico</b>                                                                                                   | <b>37</b> |
| 3.1      | Hipóteses simplificadoras . . . . .                                                                                            | 37        |
| 3.2      | Modelo cinético . . . . .                                                                                                      | 39        |
| 3.3      | Método dos momentos . . . . .                                                                                                  | 41        |
| 3.4      | Balanços de massa . . . . .                                                                                                    | 42        |
| 3.5      | Balanços de energia . . . . .                                                                                                  | 44        |
| 3.6      | Propriedades finais . . . . .                                                                                                  | 46        |
| 3.7      | Controle regulatório . . . . .                                                                                                 | 47        |
| 3.8      | Testes preliminares . . . . .                                                                                                  | 48        |
| 3.8.1    | Caso 1: Operação isotérmica, desconsiderando o efeito do H <sub>2</sub> e dos aditivos na atividade catalítica . . . . .       | 50        |
| 3.8.2    | Caso 2: Operação isotérmica, considerando o efeito do H <sub>2</sub> e dos aditivos na atividade catalítica . . . . .          | 52        |
| 3.8.3    | Caso 3: Considerando a dinâmica das temperaturas e o efeito do H <sub>2</sub> e dos aditivos na atividade catalítica . . . . . | 54        |

|          |                                                                                                              |            |
|----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 3.9      | Comentários finais . . . . .                                                                                 | 58         |
| <b>4</b> | <b>O Problema de Transição de <i>Grades</i></b>                                                              | <b>59</b>  |
| 4.1      | Otimização dinâmica . . . . .                                                                                | 59         |
| 4.2      | Abordagem sequencial . . . . .                                                                               | 62         |
| 4.3      | Método do enxame de partículas (PSO) . . . . .                                                               | 63         |
| 4.4      | Estratégia utilizada e comentários finais . . . . .                                                          | 64         |
| <b>5</b> | <b>Resultados e Discussões</b>                                                                               | <b>66</b>  |
| 5.1      | Transições de MI admitindo operação isotérmica e sem os efeitos do $H_2$ e dos aditivos . . . . .            | 66         |
| 5.2      | Transições de XS admitindo operação isotérmica e sem os efeitos do $H_2$ e dos aditivos . . . . .            | 75         |
| 5.3      | Transições de MI, XS e Prod admitindo operação isotérmica e sem os efeitos do $H_2$ e dos aditivos . . . . . | 81         |
| 5.4      | Transições de MI, XS e Prod admitindo operação isotérmica e os efeitos do $H_2$ e dos aditivos . . . . .     | 86         |
| 5.5      | Transições de MI, XS e Prod admitindo operação não isotérmica e os efeitos do $H_2$ e dos aditivos . . . . . | 89         |
| 5.6      | Aspectos computacionais . . . . .                                                                            | 97         |
| <b>6</b> | <b>Conclusões e Sugestões</b>                                                                                | <b>99</b>  |
|          | <b>Referências Bibliográficas</b>                                                                            | <b>102</b> |

# Lista de Figuras

|     |                                                                                                                                                                                            |    |
|-----|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 2.1 | Evolução da produção comercial de polietileno. <i>Adaptado com a permissão de Springer Nature, "Polyolefins - The History and Economic Impact" (HUTLEY e OUEDERNI, 2016).</i> . . . . .    | 8  |
| 2.2 | Evolução comercial da produção de polipropileno. <i>Adaptado com a permissão de Springer Nature, "Polyolefins - The History and Economic Impact". (HUTLEY e OUEDERNI, 2016).</i> . . . . . | 10 |
| 2.3 | Representação esquemática das moléculas de eteno e propeno. . . . .                                                                                                                        | 12 |
| 2.4 | Representação esquemática do centro quiral na molécula de polipropileno. . . . .                                                                                                           | 12 |
| 2.5 | Formas estereoquímicas quirais do polipropileno. . . . .                                                                                                                                   | 13 |
| 2.6 | Representação esquemática do processo LIPP-SHAC. Adaptado de DUTRA <i>et al.</i> (2014). . . . .                                                                                           | 25 |
| 3.1 | Representação esquemática detalhada do processo LIPP-SHAC. Adaptado de DUTRA <i>et al.</i> (2014). . . . .                                                                                 | 38 |
| 3.2 | Caso 1: Efeitos da variação de $\dot{m}_{H_2}$ mantendo $\dot{m}_{Cat}$ e $\dot{m}_{TEAL}/\dot{m}_{PEEB}$ constantes. . . . .                                                              | 50 |
| 3.3 | Caso 1: Efeitos da variação de $\dot{m}_{Cat}$ mantendo $\dot{m}_{H_2}$ e $\dot{m}_{TEAL}/\dot{m}_{PEEB}$ constantes. . . . .                                                              | 51 |
| 3.4 | Caso 1: Efeitos da variação de $\dot{m}_{TEAL}/\dot{m}_{PEEB}$ mantendo $\dot{m}_{H_2}$ e $\dot{m}_{Cat}$ constantes. . . . .                                                              | 52 |
| 3.5 | Caso 2: Efeitos da variação de $\dot{m}_{H_2}$ mantendo $\dot{m}_{Cat}$ e $\dot{m}_{TEAL}/\dot{m}_{PEEB}$ constantes. . . . .                                                              | 53 |

|      |                                                                                                                               |    |
|------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 3.6  | Caso 2: Efeitos da variação de $\dot{m}_{Cat}$ mantendo $\dot{m}_{H_2}$ e $\dot{m}_{TEAL}/\dot{m}_{PEEB}$ constantes. . . . . | 53 |
| 3.7  | Caso 2: Efeitos da variação de $\dot{m}_{TEAL}/\dot{m}_{PEEB}$ mantendo $\dot{m}_{H_2}$ e $\dot{m}_{Cat}$ constantes. . . . . | 54 |
| 3.8  | Caso 3: Efeitos da variação de $\dot{m}_{H_2}$ mantendo $\dot{m}_{Cat}$ e $\dot{m}_{TEAL}/\dot{m}_{PEEB}$ constantes. . . . . | 55 |
| 3.9  | Caso 3: Efeito da variação de $\dot{m}_{Cat}$ mantendo $\dot{m}_{H_2}$ e $\dot{m}_{TEAL}/\dot{m}_{PEEB}$ constantes. . . . .  | 55 |
| 3.10 | Caso 3: Efeito da variação de $\dot{m}_{TEAL}/\dot{m}_{PEEB}$ mantendo $\dot{m}_{H_2}$ e $\dot{m}_{Cat}$ constantes. . . . .  | 56 |
| 3.11 | Caso 3: Variáveis controladas e manipuladas para aumento de 10% em $\dot{m}_{Cat}$ . . . . .                                  | 57 |
| 3.12 | Efeitos da variação do <i>setpoint</i> do controlador em $+3K$ e $\dot{m}_{Cat}$ . . . . .                                    | 57 |
| 4.1  | Métodos utilizados para resolução de problemas de otimização dinâmica. 61                                                     |    |
| 4.2  | Diagrama ilustrativo da abordagem sequencial. . . . .                                                                         | 62 |
| 4.3  | Estratégia utilizada para otimização da transição de <i>grades</i> . . . . .                                                  | 64 |
| 5.1  | Transição de <i>MI</i> manipulando $\dot{m}_{H_2}$ , $N = 5$ . . . . .                                                        | 68 |
| 5.2  | Transição de <i>MI</i> manipulando $\dot{m}_{H_2}$ no sentido contrário, $N = 5$ . . . . .                                    | 68 |
| 5.3  | Transição de <i>MI</i> manipulando $\dot{m}_{H_2}$ , $N = 5, 10$ e $15$ . . . . .                                             | 70 |
| 5.4  | Transição de <i>MI</i> manipulando $\dot{m}_{H_2}$ no sentido contrário, $N = 5, 10$ e $15$ . . . . .                         | 70 |
| 5.5  | Transição de <i>MI</i> manipulando $\dot{m}_{H_2}$ com $w_1 = w_2 = 1$ e $N = 15$ . . . . .                                   | 72 |
| 5.6  | Transição de <i>MI</i> manipulando $\dot{m}_{H_2}$ em sentido contrário com $w_1 = w_2 = 1$ e $N = 15$ . . . . .              | 72 |
| 5.7  | Efeito de $w_1/w_2$ nas transições de aumento de <i>MI</i> , $N = 15$ . . . . .                                               | 74 |
| 5.8  | Efeito de $w_1/w_2$ nas transições de redução de <i>MI</i> , $N = 15$ . . . . .                                               | 74 |

|      |                                                                                                                                 |    |
|------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 5.9  | Transição de XS manipulando $\dot{m}_{TEAL}/\dot{m}_{PEEB}$ , $N = 5$ . . . . .                                                 | 76 |
| 5.10 | Transição de XS manipulando $\dot{m}_{TEAL}/\dot{m}_{PEEB}$ em sentido contrário,<br>$N = 5$ . . . . .                          | 76 |
| 5.11 | Transição de XS manipulando $\dot{m}_{TEAL}/\dot{m}_{PEEB}$ , $N = 5, 10$ e $15$ . . . . .                                      | 77 |
| 5.12 | Transição de XS manipulando $\dot{m}_{TEAL}/\dot{m}_{PEEB}$ em sentido contrário,<br>$N = 5, 10$ e $15$ . . . . .               | 78 |
| 5.13 | Transição de XS manipulando $\dot{m}_{TEAL}/\dot{m}_{PEEB}$ com $w_3/w_4 = 1$ e<br>$N = 15$ . . . . .                           | 79 |
| 5.14 | Transição de XS manipulando $\dot{m}_{TEAL}/\dot{m}_{PEEB}$ com $w_3/w_4 = 1$ em<br>sentido contrário e $N = 15$ . . . . .      | 79 |
| 5.15 | Influência de $w_3/w_4$ na transição de aumento de XS, $N = 15$ . . . . .                                                       | 80 |
| 5.16 | Influência de $w_3/w_4$ na transição de redução de XS, $N = 15$ . . . . .                                                       | 81 |
| 5.17 | Transição $A \rightarrow B$ com os pesos $\mathbf{W}_1$ . . . . .                                                               | 83 |
| 5.18 | Transição $B \rightarrow A$ com os pesos $\mathbf{W}_1$ . . . . .                                                               | 84 |
| 5.19 | Transição $A \rightarrow C$ com os pesos $\mathbf{W}_1$ . . . . .                                                               | 85 |
| 5.20 | Transição $A \rightarrow D$ com os pesos $\mathbf{W}_1$ . . . . .                                                               | 85 |
| 5.21 | Transição $A \rightarrow B$ com os efeitos do $H_2$ e dos aditivos, pesos $\mathbf{W}_1$ . . . . .                              | 87 |
| 5.22 | Transição $B \rightarrow A$ com os efeitos do $H_2$ e dos aditivos, pesos $\mathbf{W}_1$ . . . . .                              | 87 |
| 5.23 | Transição $A \rightarrow C$ com os efeitos do $H_2$ e dos aditivos, pesos $\mathbf{W}_1$ . . . . .                              | 88 |
| 5.24 | Transição $A \rightarrow D$ com os efeitos do $H_2$ e dos aditivos, pesos $\mathbf{W}_1$ . . . . .                              | 89 |
| 5.25 | Transição $A \rightarrow B$ com os efeitos do $H_2$ e dos aditivos, operação não<br>isotérmica e pesos $\mathbf{W}_1$ . . . . . | 90 |
| 5.26 | Transição $B \rightarrow A$ com os efeitos do $H_2$ e dos aditivos, operação não<br>isotérmica e pesos $\mathbf{W}_1$ . . . . . | 91 |
| 5.27 | Transição $A \rightarrow C$ com os efeitos do $H_2$ e dos aditivos, operação não<br>isotérmica e pesos $\mathbf{W}_1$ . . . . . | 91 |

|      |                                                                                                                                           |    |
|------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 5.28 | Transição $A \rightarrow D$ com os efeitos do $H_2$ e dos aditivos, operação não isotérmica e pesos $\mathbf{W}_1$ . . . . .              | 92 |
| 5.29 | Atuação das malhas regulatórias para a transição $A \rightarrow B$ com os efeitos do $H_2$ e dos aditivos, pesos $\mathbf{W}_1$ . . . . . | 93 |
| 5.30 | Atuação das malhas regulatórias para a transição $B \rightarrow A$ com os efeitos do $H_2$ e dos aditivos, pesos $\mathbf{W}_1$ . . . . . | 93 |
| 5.31 | Atuação das malhas regulatórias para a transição $A \rightarrow C$ com os efeitos do $H_2$ e dos aditivos, pesos $\mathbf{W}_1$ . . . . . | 94 |
| 5.32 | Atuação das malhas regulatórias para a transição $A \rightarrow D$ com os efeitos do $H_2$ e dos aditivos, pesos $\mathbf{W}_1$ . . . . . | 94 |
| 5.33 | Transição $A \rightarrow B$ com pesos $\mathbf{W}_1$ e $\mathbf{W}_2$ . . . . .                                                           | 95 |
| 5.34 | Atuação das malhas regulatórias para a transição $A \rightarrow B$ com pesos $\mathbf{W}_1$ e $\mathbf{W}_2$ . . . . .                    | 96 |
| 5.35 | Transição $B \rightarrow A$ com pesos $\mathbf{W}_1$ e $\mathbf{W}_2$ . . . . .                                                           | 96 |
| 5.36 | Atuação das malhas regulatórias para a transição $B \rightarrow A$ com pesos $\mathbf{W}_1$ e $\mathbf{W}_2$ . . . . .                    | 97 |

# Lista de Tabelas

|     |                                                                                                                                |    |
|-----|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 2.1 | Tipos de PE. . . . .                                                                                                           | 9  |
| 2.2 | Desempenhos característicos das diferentes gerações de catalisadores de poliolefinas (ALBIZZATI <i>et al.</i> , 1996). . . . . | 18 |
| 2.3 | Estudos relevantes sobre transição de <i>grades</i> na produção de poliolefinas. . . . .                                       | 28 |
| 3.1 | Modelo cinético proposto para representar a polimerização do propeno. . . . .                                                  | 39 |
| 3.2 | Parâmetros cinéticos utilizados para conduzir as simulações. . . . .                                                           | 48 |
| 3.3 | Parâmetros do processo utilizados para conduzir as simulações. . . . .                                                         | 49 |
| 3.4 | Parâmetros utilizados para o cálculo das propriedades e efeito de H <sub>2</sub> e dos aditivos. . . . .                       | 49 |
| 3.5 | Parâmetros utilizados para representar os controladores. . . . .                                                               | 49 |
| 3.6 | Limites das variáveis manipuladas. . . . .                                                                                     | 50 |
| 5.1 | Parâmetros do PSO utilizados. . . . .                                                                                          | 67 |
| 5.2 | <i>Grades</i> estudados. . . . .                                                                                               | 82 |
| 5.3 | Aspectos computacionais relevantes para os problemas numéricos tratados. . . . .                                               | 97 |

# Lista de Símbolos

|            |                                                                     |
|------------|---------------------------------------------------------------------|
| $C$        | Concentração de sítios ativos [ $mol L^{-1}$ ], p. 39               |
| $Cat$      | Concentração de espécies catalíticas ativas [ $mol L^{-1}$ ], p. 42 |
| $D$        | Concentração de polímero morto [ $mol L^{-1}$ ], p. 39              |
| $E_j$      | Energia de ativação da etapa $j$ [ $cal mol^{-1}$ ], p. 39          |
| $H_2$      | Concentração de hidrogênio [ $mol L^{-1}$ ], p. 39                  |
| $J$        | Função objetivo [ $adim.$ ], p. 60                                  |
| $M$        | Concentração de monômero [ $mol L^{-1}$ ], p. 39                    |
| $M_c$      | Massa de monômero no condensador [ $kg$ ], p. 45                    |
| $M_n$      | Peso molecular numérico médio [ $g mol^{-1}$ ], p. 47               |
| $M_w$      | Peso molecular ponderal médio [ $g mol^{-1}$ ], p. 47               |
| $M_{cw}$   | Massa de água na camisa [ $kg$ ], p. 45                             |
| $N$        | Número de subintervalos de discretização [ $adim.$ ], p. 63         |
| $N_u$      | Número de variáveis manipuladas [ $adim.$ ], p. 63                  |
| $P$        | Concentração de polímero vivo [ $mol L^{-1}$ ], p. 39               |
| $PEEB$     | Massa de PEEB no reator [ $kg$ ], p. 40                             |
| $PM_{Cat}$ | Massa molar do catalisador [ $g mol^{-1}$ ], p. 42                  |
| $PM_{H_2}$ | Massa molar do hidrogênio [ $g mol^{-1}$ ], p. 42                   |
| $PM_M$     | Massa molar do monômero [ $g mol^{-1}$ ], p. 42                     |
| $Pol$      | Massa de polímero no reator [ $kg$ ], p. 43                         |



|                  |                                                                                             |
|------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|
| $Pop$            | Tamanho do enxame de partículas [ <i>adim.</i> ], p. 67                                     |
| $Prod$           | Produtividade [ <i>adim.</i> ], p. 48                                                       |
| $Q_1$            | Calor retirado pelo condensador [ <i>cal h<sup>-1</sup></i> ], p. 45                        |
| $Q_2$            | Calor retirado pela camisa do condensador [ <i>cal h<sup>-1</sup></i> ], p. 45              |
| $R$              | Constante universal dos gases [ <i>cal mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup></i> ], p. 39         |
| $R_{Pol}$        | Taxa de polimerização [ <i>kg h<sup>-1</sup></i> ], p. 42                                   |
| $T$              | Temperatura do reator [ <i>K</i> ], p. 39                                                   |
| $TEAL$           | Massa de TEAL no reator [ <i>kg</i> ], p. 40                                                |
| $T_c$            | Temperatura do condensador [ <i>K</i> ], p. 45                                              |
| $T_e$            | Temperatura de alimentação de monômero [ <i>K</i> ], p. 45                                  |
| $T_w$            | Temperatura da camisa [ <i>K</i> ], p. 45                                                   |
| $T_{ref}$        | Temperatura de referência [ <i>K</i> ], p. 39                                               |
| $T_{sp}$         | <i>setpoint</i> do controlador de $T$ [ <i>K</i> ], p. 47                                   |
| $T_{we}$         | Temperatura de alimentação da camisa [ <i>K</i> ], p. 45                                    |
| $T_{wsp}$        | <i>setpoint</i> do controlador de $T_w$ [ <i>K</i> ], p. 47                                 |
| $UA$             | Coefficiente global de troca térmica [ <i>cal (kg<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>)</i> ], p. 45 |
| $V$              | Volume do reator [ <i>L</i> ], p. 42                                                        |
| $V_{sp}$         | <i>setpoint</i> do controlador de $V$ [ <i>L</i> ], p. 47                                   |
| $XS_R$           | Parâmetro para o cálculo de XS [% <i>p/p</i> ], p. 47                                       |
| $\dot{m}_H$      | Vazão mássica de hidrogênio [ <i>kg h<sup>-1</sup></i> ], p. 42                             |
| $\dot{m}_{Mc}$   | Vazão de monômero no condensador [ <i>kg h<sup>-1</sup></i> ], p. 45                        |
| $\dot{m}_M$      | Vazão mássica de monômero [ <i>kg h<sup>-1</sup></i> ], p. 42                               |
| $\dot{m}_{PEEB}$ | Vazão mássica de PEEB [ <i>kg h<sup>-1</sup></i> ], p. 42                                   |
| $\dot{m}_{Pol}$  | Vazão mássica de polímero [ <i>kg h<sup>-1</sup></i> ], p. 42                               |
| $\dot{m}_{TEAL}$ | Vazão mássica de TEAL [ <i>kg h<sup>-1</sup></i> ], p. 42                                   |

|                          |                                                                     |
|--------------------------|---------------------------------------------------------------------|
| $\dot{m}_{gas}$          | Vazão mássica de gás no separador [ $kg h^{-1}$ ], p. 43            |
| $\dot{m}_s$              | Vazão mássica de lama [ $kg h^{-1}$ ], p. 42                        |
| $\dot{m}_w$              | Vazão de água na camisa [ $kg h^{-1}$ ], p. 45                      |
| $\lambda_M$              | Calor latente de vaporização do monômero [ $cal kg^{-1}$ ], p. 45   |
| $\lambda_\kappa$         | Momento do polímero vivo de ordem $\kappa$ [ $mol L^{-1}$ ], p. 41  |
| $\mu_\kappa$             | Momento do polímero morto de ordem $\kappa$ [ $mol L^{-1}$ ], p. 41 |
| $\omega$                 | Fator de inércia [ <i>adim.</i> ], p. 64                            |
| $\rho$                   | Densidade do meio reacional, [ $kg L^{-1}$ ], p. 42                 |
| $\rho_{Pol}$             | Densidade do polímero [ $kg L^{-1}$ ], p. 43                        |
| $\tau_s$                 | Tempo integral do controlador de $V$ [ $h^{-1}$ ], p. 47            |
| $\tau_{Mc}$              | Tempo integral do controlador de $T$ [ $h^{-1}$ ], p. 47            |
| $\tau_w$                 | Tempo integral do controlador de $T_w$ [ $h^{-1}$ ], p. 47          |
| <b>e</b>                 | Vetor de restrições de tempo final, p. 60                           |
| <b>g</b>                 | Vetor de restrições de desigualdade, p. 60                          |
| <b>h</b>                 | Vetor de restrições de igualdade, p. 60                             |
| <b>p</b>                 | Vetor de parâmetros do modelo, p. 60                                |
| <b>u</b>                 | Vetor de variáveis manipuladas, p. 60                               |
| $\mathbf{v}_{p,d}$       | Velocidade da partícula na direção de busca $d$ , p. 64             |
| $\mathbf{x}_{p,d}^{glo}$ | Melhor posição encontrada pelo enxame, p. 64                        |
| $\mathbf{x}_{p,d}^{ind}$ | Melhor posição encontrada pela partícula, p. 64                     |
| <b>y</b>                 | Vetor de variáveis de estado, p. 60                                 |
| $a_1$                    | Constante [ <i>adim.</i> ], p. 40                                   |
| $a_2$                    | Constante [ $mol L^{-1}$ ], p. 40                                   |
| $a_3$                    | Constante [ <i>adim.</i> ], p. 40                                   |
| $a_4$                    | Constante [ <i>adim.</i> ], p. 40                                   |

|             |                                                                                                                 |
|-------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $c_1$       | Parâmetro cognitivo [ <i>adim.</i> ], p. 64                                                                     |
| $c_2$       | Parâmetro social [ <i>adim.</i> ], p. 64                                                                        |
| $c_{p,M}$   | Capacidade calorífica do monômero [ <i>cal kg<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup></i> ], p. 45                          |
| $c_{p,Pol}$ | Capacidade calorífica do polímero [ <i>cal kg<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup></i> ], p. 45                          |
| $c_{p,w}$   | Capacidade calorífica da água [ <i>cal kg<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup></i> ], p. 45                              |
| $d_1$       | Parâmetro para o cálculo de MI [ <i>log(g (mol)<sup>-1</sup>)</i> ], p. 47                                      |
| $d_2$       | Parâmetro para o cálculo de MI [ <i>log(g (10min)<sup>-1</sup>)</i> ], p. 47                                    |
| $f$         | Fator de ativação [ <i>adim.</i> ], p. 39                                                                       |
| $i$         | Tamanho de cadeia, p. 39                                                                                        |
| $j$         | Etapa da reação ( $c, p, tM, tH, ts, d$ ), p. 39                                                                |
| $k_c$       | Constante da taxa da etapa de iniciação [ <i>L (mol h)<sup>-1</sup></i> ], p. 39                                |
| $k_p$       | Constante da taxa da etapa propagação [ <i>L mol<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup></i> ], p. 39                       |
| $k_d$       | Constante da taxa da etapa de desativação [ <i>h<sup>-1</sup></i> ], p. 39                                      |
| $k_{j0}$    | Fator pré-exponencial da etapa $j$ , p. 39                                                                      |
| $k_{pM_c}$  | Ganho do controlador de $T$ [ <i>kg (h K)<sup>-1</sup></i> ], p. 47                                             |
| $k_{ps}$    | Ganho do controlador de $V$ [ <i>kg (h L)<sup>-1</sup></i> ], p. 47                                             |
| $k_{pw}$    | Ganho do controlador de $T_w$ [ <i>kg (h K)<sup>-1</sup></i> ], p. 47                                           |
| $k_{tH}$    | Constante da taxa da etapa transferência para o hidrogênio [ <i>L mol<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup></i> ], p. 39  |
| $k_{tM}$    | Constante da taxa da etapa de transferência para o monômero [ <i>L mol<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup></i> ], p. 39 |
| $k_{ts}$    | Constante da taxa da etapa de transferência espontânea [ <i>h<sup>-1</sup></i> ], p. 39                         |
| $k_{xs}$    | Parâmetro para o cálculo de XS [% <i>p/p</i> ], p. 47                                                           |
| $r_1, r_2$  | Números aleatórios no intervalo $[0, 1]$ , p. 64                                                                |
| $w_M$       | Fração de monômero na corrente de lama [ <i>adim.</i> ], p. 42                                                  |
| $w_{Pol}$   | Fração mássica de polímero na lama [ <i>adim.</i> ], p. 43                                                      |

# Lista de Abreviaturas

|        |                                                |
|--------|------------------------------------------------|
| DEAC   | Cloreto de dietil-alumínio, p. 14              |
| HECO   | Copolímero heterofásico, p. 11                 |
| HPP    | Homopolímero de polipropileno, p. 11           |
| MI     | Índice de fluidez, p. 1                        |
| MWD    | Distribuição de massas molares, p. 1           |
| NLP    | Problema de Programação Não Linear, p. 27      |
| PEAD   | Polietileno de alta densidade, p. 7            |
| PEBD   | Polietileno de baixa densidade, p. 7           |
| PEEB   | Para-etóxi-benzoato de etila, p. 15            |
| PELBD  | Polietileno linear de baixa densidade, p. 8    |
| PEUAPM | Polietileno de ultra alto peso molecular, p. 8 |
| PEUBD  | Polietileno de ultra baixa densidade, p. 8     |
| PE     | Polietileno, p. 1                              |
| PP     | Polipropileno, p. 1                            |
| PSO    | Método do enxame de partículas, p. 63          |
| RACO   | Copolímero aleatório, p. 11                    |
| TEAL   | Trietil-alumínio, p. 7                         |
| XS     | Teor de solúveis em xileno, p. 1               |

# Capítulo 1

## Introdução

### 1.1 Motivação e objetivos

Atualmente, há grande demanda da sociedade por plásticos em geral. Estes materiais encontram amplo uso nos mais diversos setores da sociedade, incluindo construção civil, embalagens e até mesmo na área da saúde, sendo utilizados na confecção de implantes (ALMA'ADEED e KRUPA, 2016). Dentre os plásticos em geral, destacam-se as poliolefinas sendo os representantes mais expressivos deste grupo o polietileno (PE) e polipropileno (PP). Estes materiais são *commodities*, sendo produzidos em larga escala para satisfazer a demanda do mercado consumidor (OWONUBI *et al.*, 2017).

Apesar do PE ser a poliolefina produzida em maior escala, grande atenção também é dada à produção de PP. Esta poliolefina apresenta grande versatilidade, possuindo amplo espectro de aplicações (OERTEL, 1996). Em geral, as aplicações são influenciadas e condicionadas pelas propriedades específicas do PP. Em ambiente industrial e comercial, é comum utilizar-se o termo *grade* para descrever um material com um conjunto de propriedades específicas que caracteriza a amostra polimérica. Tratando-se de PP, os *grades* são usualmente caracterizados em termos do índice de fluidez (MI) e do teor de solúveis em xileno (XS). O MI é uma medida indireta da viscosidade e da distribuição de massas molares (MWD), representando a massa de polímero fundido que escorre por um tubo em uma condição de ensaio padrão. Já o XS relaciona-se com o conteúdo cristalino da amostra. Por esta razão, estas propriedades são úteis para inferir propriedades de processamento e ópticas da amostra (MALPASS e BAND, 2012).

Dada a grande demanda por PP para diversas aplicações, as plantas industriais devem ser capazes de produzir diferentes *grades* em um mesmo processo ou reator em operação contínua. Na prática, é feita uma programação de produção para produzir lotes constituídos de *grades* específicos. Um problema que se torna evidente é relacionado à transição de condições operacionais de um *grade* para outro, ou simplesmente transição de *grades*, uma vez que elevado tempo de transição acarreta na produção de polímero fora de especificação, comprometendo a programação de produção e, conseqüentemente, os prazos de entrega aos consumidores. Deve-se ainda mencionar a diminuição da lucratividade da planta neste caso, dado o valor inferior do polímero fora de especificação.

Apesar da relevância do problema de transição de *grades*, a maioria as plantas industriais utiliza estratégias heurísticas baseadas no conhecimento de operadores para efetuar estas transições. Dada a natureza heurística das estratégias utilizadas, estas transições não são realizadas necessariamente da forma mais eficiente e podem ser melhoradas. Baseando-se nestes fatos, a presente dissertação persegue os seguintes objetivos principais:

- Formular um problema de transição de *grades* referente à polimerização em massa do propeno dado que este processo é muito usado para produzir resinas comerciais de PP;
- Resolver o problema por meio da abordagem sequencial de otimização dinâmica;
- Avaliar a influência da discretização das variáveis manipuladas na solução do problema, dado que a implementação de trajetórias dinâmicas contínuas e variáveis não é comum em plantas industriais;
- Avaliar a influência de hipóteses impostas na modelagem do processo sobre as trajetórias ótimas das variáveis manipuladas e de interesse;
- Avaliar a influência da existência de restrições operacionais de segurança sobre o desempenho do processo;
- Discutir aspectos computacionais, visando à aplicação da estratégia utilizada em uma planta real.

## 1.2 Organização da dissertação

Esta dissertação é organizada em seis capítulos independentes, incluindo esta breve introdução. Dando sequência, no Capítulo 2 é apresentada a revisão de literatura, mostrando os trabalhos relevantes sobre o assunto e focando tanto na produção de PE quanto de PP, uma vez que a estrutura do problema de transição de *grades* é independente da poliolefina particular considerada. Adicionalmente, a formulação do problema e técnica de solução usada em cada trabalho são detalhadas.

No Capítulo 3, o modelo fenomenológico usado para descrever o processo estudado é detalhado. Modificações feitas em relação a trabalhos anteriores são postas em evidência. Para testar a consistência do modelo, alguns testes preliminares são feitos e os resultados são discutidos quantitativamente.

No Capítulo 4, o problema de transição de *grades* é proposto na forma de um problema de otimização dinâmica. Uma sucinta explanação referente à técnica de otimização dinâmica e os métodos de solução do problema é apresentada. O objetivo deste capítulo é traduzir o problema do processo para a linguagem matemática de forma simples e clara.

O Capítulo 5 traz os principais resultados obtidos. Inicialmente versões simplificadas do problema são tratadas e posteriormente versões mais completas são abordadas. O propósito deste capítulo é mostrar como as hipóteses impostas ao problema afetam os resultados obtidos.

Na Conclusão, apresentada no Capítulo 6, os aspectos mais relevantes do trabalho são revisados e as principais conclusões e contribuições são destacadas. Algumas sugestões para trabalhos futuros são também delineadas. Dando sequência, é apresentada a lista de referências bibliográficas que serviram para embasar este trabalho.

Esta Dissertação de Mestrado foi desenvolvida no Laboratório de Modelagem, Simulação e Controle de Processos (LMSCP) do Programa de Engenharia Química (PEQ/COPPE) da Universidade Federal do Rio de Janeiro. O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

# Capítulo 2

## Revisão de Literatura

Neste capítulo, é feita uma revisão dos principais tópicos abordados nesta dissertação. Inicialmente, será apresentado um relato histórico sobre a descoberta das poliolefinas. Em seguida, as duas principais poliolefinas, PE e PP, são descritas, enfatizando-se sua importância. Mais ênfase é dada ao PP, uma vez que esta poliolefina constitui o tema central deste trabalho. Com relação ao PP, expõe-se o desenrolar das gerações de catalizadores Ziegler-Natta, bem como dos processos de produção e algumas propriedades importantes da resina. Dando sequência, é apresentado, em particular, o processo LIPP-SHAC. Para finalizar o capítulo, são mostrados criticamente alguns trabalhos relevantes sobre transição de *grades* na polimerização de poliolefinas

### 2.1 Poliolefinas

Do ponto de vista químico, as poliolefinas são macromoléculas (ou polímeros) formadas a partir da polimerização de moléculas mais simples: as olefinas. Estas, por sua vez, são moléculas menores, constituídas essencialmente de hidrogênio e carbono, em que há a presença de uma ligação dupla que caracteriza um grupo alceno. Propeno, eteno, i-buteno, isopreno e estireno são exemplos de olefinas. Quando a ligação dupla ocorre no primeiro átomo de carbono, estas moléculas são designadas como  $\alpha$ -olefinas. A presença da ligação dupla confere a estas moléculas alto potencial para síntese por meio de diferentes reações químicas (POSCH, 2017). A possibilidade que as olefinas têm de reagir por meio de reação de polimerização lhes proporciona grande importância para a sociedade moderna.



De forma geral, as olefinas são obtidas de fontes abundantes em carbono e hidrogênio, como por exemplo o petróleo e o gás natural, através de processo de separação, como destilação, ou por processo de craqueamento. O processo de craqueamento converte moléculas grandes em moléculas menores por meio da quebra de ligações intermoleculares. No craqueamento a vapor, a fonte líquida ou gasosa de hidrocarbonetos (nafta ou gás natural) é adicionada a uma corrente de vapor e então alimentada a fornos a temperaturas elevadas. Este é o principal processo industrial para a obtenção de olefinas, incluindo propeno e eteno (POSCH, 2017), embora a desidrogenação de alcanos de baixa massa molecular também seja uma alternativa (BURK e CRABTREE, 1987).

Comercialmente, PP e PE são as poliolefinas produzidas em maiores quantidade. Estas poliolefinas representam 50% da produção mundial de plásticos (TABBA *et al.*, 2016). A estimativa é que em 2018 sejam produzidas cerca de 86 e 100 milhões de toneladas de PP e PE (ALMA'ADEED e KRUPA, 2016), respectivamente. Estes materiais constituem matéria-prima para diversos segmentos industriais, incluindo a indústria alimentícia, automobilística e têxtil. A área médica também tem utilizado bastante estes plásticos, já que as aplicações e usos destes materiais são bastante abrangentes. Por isso, com o passar do tempo, novas possibilidades de uso vêm sendo estudadas e desenvolvidas. NOVÁK *et al.* (2016) descreveram o uso de poliolefinas nas indústrias alimentícia e de embalagens. SADIKU *et al.* (2017) relataram detalhadamente o uso de poliolefinas na indústria automobilística. KUPOLATI *et al.* (2017) abordaram o uso de poliolefinas em aplicações de geotêxteis, incluindo filtração, separação, drenagem, reforço e outras aplicações de engenharia. Para informações abrangentes sobre as aplicações biomédicas de poliolefinas, sugere-se consultar OWONUBI *et al.* (2017).

A ampla variedade de usos das poliolefinas está atrelada ao também amplo espectro de propriedades destes materiais. Em particular, os processos de produção, os sistemas catalíticos, os comonômeros e os aditivos permitem a obtenção de poliolefinas com propriedades vantajosas para cada aplicação (SOARES e MCKENNA, 2013). Esta flexibilidade é o que torna a produção de poliolefinas tão atraente.

No contexto histórico, as pesquisas voltadas para a produção de poliolefinas se iniciaram na década de 1930, quando Eric Fawcett e Reginald Gibson sintetizam o PE pela primeira vez na Imperial Chemical Industries em 1933 (BALLARD, 1986). Estes dois investigadores estavam envolvidos em um projeto direcionado à compreensão de reações orgânicas a elevada pressão. Uma das reações de interesse era entre eteno e benzaldeído. Como resultado desta reação, foi obtida uma pequena amostra de cera, que posteriormente foi caracterizada como PE. A massa de

0.4 gramas obtida foi analisada e a massa molecular foi estimada em 3700 g/gmol (TROSSARELLI e BRUNELLA, 2003). Experimentos posteriores tentaram reproduzir este resultado, mas foram frustradas devido à instabilidade do sistema que, eventualmente causou explosões (BALLARD, 1986).

A descoberta do PE por estes pesquisadores constituiu um evento em que a casualidade exerceu papel fundamental. Primeiramente, sabe-se hoje que o eteno utilizado nos experimentos estava provavelmente contaminado com oxigênio (BALLARD, 1986). A presença de oxigênio em altas temperaturas e pressões (170 °C e 1900 atm, segundo TROSSARELLI e BRUNELLA (2003)) gera peróxidos, que seguidamente são decompostos e dão origem a radicais livres. Estes radicais livres então funcionam como iniciadores para a reação de polimerização .

Devido à falta de sucesso em repetir o experimento, a descoberta do PE ficou esquecida por algum tempo. No entanto, em 1935 Michael Perrin, também da Imperial Chemical Industries, obteve êxito em preparar uma amostra maior de PE do que aquela obtida por Fawcett e Gibson (TROSSARELLI e BRUNELLA, 2003). O benzaldeído foi removido do meio e a reação prosseguiu de forma controlada, reduzindo a pressão do reator à medida que o eteno polimerizava (BALLARD, 1986).

Ironicamente, o desenrolar da Segunda Guerra Mundial exerceu papel estimulante para o desenvolvimento de aplicações para estes materiais recém descobertos. Em 1939 uma unidade de produção de PE da Imperial Chemical Industries entrou em operação, fornecendo material para isolar cabos de radares (MALPASS, 2010). A leveza do plástico proporcionava facilidade para o transporte destes equipamentos a bordo em aeronaves. Ao final da Segunda Guerra Mundial, a produção de PE na Inglaterra já havia aumentado 20 vezes (HÄFELE, 2006).

Apesar do sucesso do novo material descoberto, as elevadas pressões e temperaturas no processo produtivo ainda constituíam um desafio a ser vencido. No decorrer da década de 1940, grandes companhias realizaram esforços com o intuito de desenvolver uma rota catalítica para a produção de PE em condições mais amenas. No entanto, foi durante a década de 1950 que o resultados começaram a surgir. Em 1951, J. Paul Hogan e Robert L. Banks, trabalhando na Phillips Petroleum Company, Bartlesville, Oklahoma, investigavam formas de converter olefinas leves, por exemplo eteno e propeno, em componentes da gasolina (HOGAN e BANKS, 1986). Durante as pesquisas, notaram que o catalisador que estavam utilizando, uma mistura de óxidos de cromo e níquel suportado em sílica/alumina, convertia tanto o eteno quanto propeno em polímero (SAUTER *et al.*, 2017). Com este catalisador foi possível produzir tanto PE de alta densidade (PEAD) quanto PP, em condições

amenas de operação. O PE produzido por este processo possuía menos ramificações, diferentemente do PE de baixa densidade (PEBD) descoberto por Fawcett e Gibson em 1933.

Também na década de 1950, Karl Ziegler descobriu que a interação entre compostos organometálicos com eteno fornecia uma rota para a produção de polietileno em baixas pressões (NOWLIN, 1985). Estes compostos organometálicos, à base de  $\text{TiCl}_4/\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  (tetracloreto de titânio e trietil-alumínio - TEAL), permitiram a síntese de PEBD. Ziegler havia trabalhado no desenvolvimento de compostos organometálicos para formação de ligações carbono-carbono desde a década de 1920. Nesta época, os monômeros favoritos de Ziegler eram olefinas, dienos e estireno (SAUTER *et al.*, 2017).

Seguindo o trabalho de Ziegler, o italiano Giulio Natta conduziu a polimerização estereoespecífica do PP, utilizando o mesmo sistema catalítico. A primeira unidade de produção de PP entrou em operação em 1957 em Ferrara, na Itália, utilizando um processo de polimerização em lama (KULSHRESHTHA e TALAPATRA, 2000). Na década de 1960 o mercado de plásticos consistia de três produtos principais: PP, PEBD e PEAD. Sendo o PEBD produzido por processo em elevada pressão, e PP e PEAD produzidos em baixa pressão (NOWLIN, 1985).

Devido aos trabalhos pioneiros no desenvolvimento de catalisadores para a polimerização de olefinas em baixa pressão, Karl Ziegler e Giulio Natta receberam o prêmio Nobel de química em 1963. Os trabalhos de Ziegler e Natta foram apenas o início do que seria posteriormente uma nova era na ciência de catalisadores. Devido à crescente demanda do mercado, novas gerações de catalisadores foram desenvolvidas, as quais permitiram projetos de plantas mais simples e produtivas. Atualmente, existe ainda muito interesse nas pesquisas relacionadas a catalisadores para a produção de poliolefinas, principalmente PE e PP.

## 2.2 Polietileno

Desde a descoberta, em 1933, a produção de PE vem crescendo continuamente, conforme mostra a Figura 2.1. As aplicações de PE incluem o uso em embalagens, isolamento de cabos elétricos, tubulações, dentre outras. A depender do arranjo estrutural dos átomos na molécula, como por exemplo existência de ramificações, diferentes propriedades podem ser obtidas. Os cinco principais tipos de PE incluem PEBD e PEAD, já mencionados anteriormente, e adicionalmente, PELBD

(PE linear de baixa densidade), PEUBD (PE de ultra baixa densidade) e PEUAPM (PE de ultra alto peso molecular). A Tabela 2.1 mostra os principais tipos e as respectivas faixas de densidade (MALPASS e BAND, 2012).

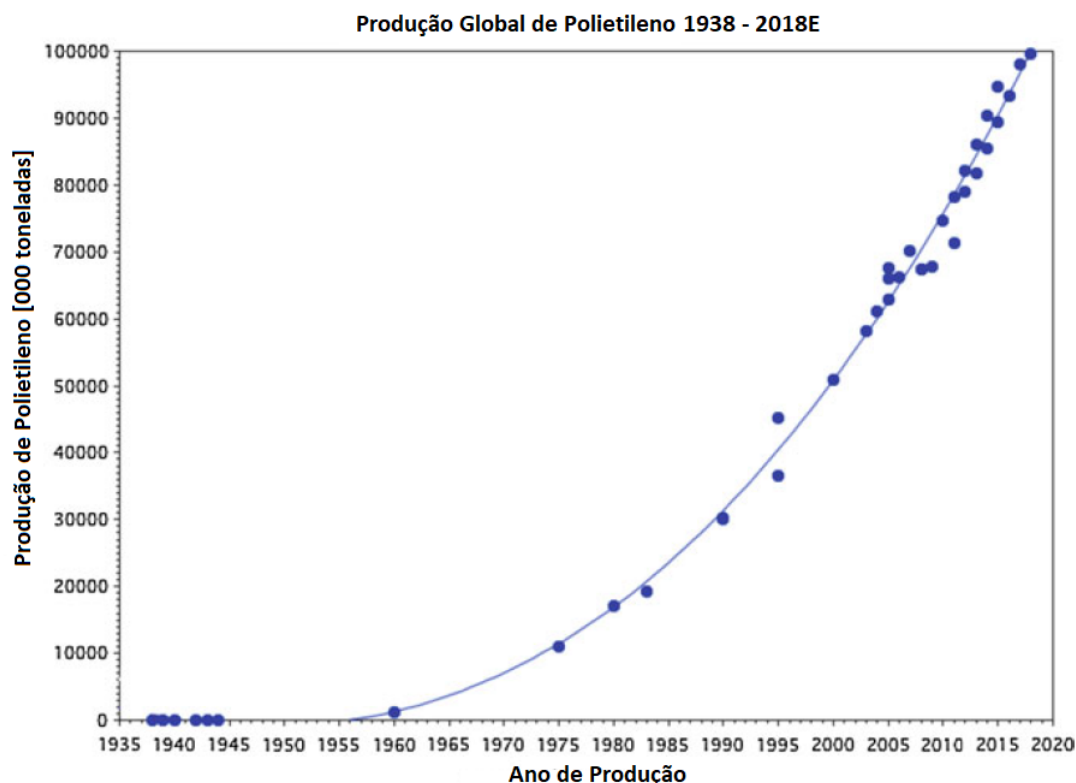


Figura 2.1: Evolução da produção comercial de polietileno. *Adaptado com a permissão de Springer Nature, "Polyolefins - The History and Economic Impact" (HUTLEY e OUEDERNI, 2016).*

Como pode ser observado na Tabela 2.1, as faixas de densidade para alguns tipos de PE se sobrepõem. O que difere um tipo de outro nestes casos é principalmente a quantidade e tamanho das ramificações. O processo de produção do PEBD utiliza pressões entre 1000 e 3000 atm e temperaturas entre 100 e 300 °C (COUTINHO *et al.*, 2003). As condições severas de reação favorecem o surgimento de ramificações nas moléculas por conta das reações radicalares inespecíficas. Este tipo de polietileno foi o primeiro tipo a ser produzido em escala industrial. O PEBD é produzido comercialmente em reatores tubulares ou autoclave, utilizando um mecanismo de polimerização por radicais livres, normalmente inicializado por peróxidos orgânicos (PATEL, 2017).

O PELBD é uma resina que contém diferentes  $\alpha$ -olefinas como 1-buteno, 1-hexeno ou 1-octeno (COUTINHO *et al.*, 2003). Neste caso, as moléculas possuem ramificações de cadeia curta, o que confere a esta resina maior cristalinidade, quando comparada ao PEBD. Outra característica acarretada pela presença predominante

Tabela 2.1: Tipos de PE.

| Tipo   | Densidade (MALPASS, 2010) |
|--------|---------------------------|
| PEBD   | 0.915 - 0.930 $g/cm^3$    |
| PELBD  | 0.915 - 0.930 $g/cm^3$    |
| PEUBD  | 0.885 - 0.915 $g/cm^3$    |
| PEAD   | 0.940 - 0.970 $g/cm^3$    |
| PEUAPM | $\sim 0.940 g/cm^3$       |

de ramificações de cadeia curta é a maior dificuldade de processamento (PATEL, 2017). Este tipo de PE pode ser produzido utilizando catalisadores Ziegler-Natta, cromo suportado em sílica (Phillips) ou catalisadores de único sítio (MALPASS, 2010). O sistema catalítico utilizado afeta consideravelmente a distribuição de ramificações curtas e as propriedades finais da resina. Isto ocorre porque os catalisadores apresentam múltiplos sítios, sendo que cada sítio possui maior afinidade por determinado comonômero. O PELDB produzido por catalisador Ziegler-Natta apresenta MWD com índice de polidispersão na faixa de 3.5 a 4.5 e larga distribuição de cadeias curtas (PATEL, 2017). O índice de polidispersão é definido como a relação entre a massa molar ponderal média e a massa molar numérica média.

A densidade baixa do PEUBD é alcançada quando se adicionam grandes quantidades de  $\alpha$ -olefinas como comonômeros. Os catalisadores Ziegler-Natta são utilizados predominantemente para a produção deste tipo de PE. Alguns *grades* produzidos utilizando catalisadores de único sítio, exibem características de plastômeros e elastômeros (MALPASS, 2010). Devido à baixa densidade, estas resinas apresentam melhor comportamento reológico, resistência ao impacto, transparência e facilitam o processamento (COUTINHO *et al.*, 2003).

O PEAD é produzido por catalisadores Ziegler-Natta e Phillips. Tipicamente, esses processos utilizam pressões entre 1 e 20 atm. Esta resina corresponde à maior parte do mercado de PE mundial (PATEL, 2017). A alta cristalinidade desta resina é consequência da baixa quantidade de ramificações (COUTINHO *et al.*, 2003). Com o objetivo de melhorar a processabilidade e a resistência a fraturas, pequenas quantidades de comonômeros podem ser introduzidas (MALPASS, 2010).

As resinas de PEUAPM apresentam massas molares médias maiores do que três milhões de Daltons (PATEL, 2017). Estas resinas apresentam notável resistência química, sendo recomendadas para a utilização em ambientes corrosivos a temperaturas moderadas (COUTINHO *et al.*, 2003). Apesar das excelentes propriedades

encontradas no PEUAPM (resistência à abrasão, resistência ao impacto, resistência química, resistência química do material sob tensão e baixo coeficiente de fricção superficial), métodos convencionais de processamento não podem ser utilizados, devido à elevada viscosidade no estado fundido (PATEL, 2017). Por isso, frequentemente esses materiais são usinados ou extrudados na forma final de uso diretamente na planta.

## 2.3 Polipropileno

O PP é a segunda poliolefina mais importante do mercado mundial (POSCH, 2017). Este polímero é utilizado de várias formas pela sociedade moderna, incluindo embalagens, revestimentos, móveis e utensílios médicos. Isto explica a crescente demanda por esta poliolefina, como mostrado na Figura 2.2.

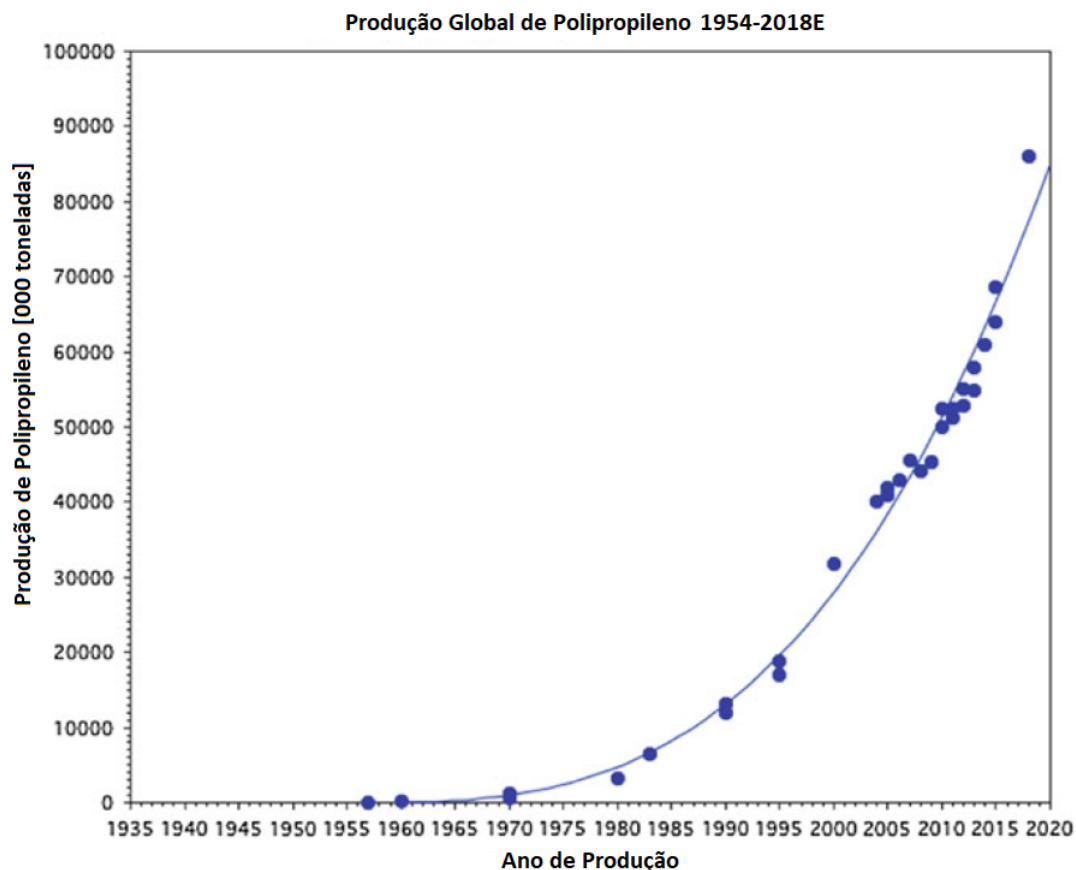


Figura 2.2: Evolução comercial da produção de polipropileno. *Adaptado com a permissão de Springer Nature, "Polyolefins - The History and Economic Impact". (HUTLEY e OUEDERNI, 2016).*

Antes da década de 1950, o PP já havia sido sintetizado na forma de um óleo de baixa massa molar e sem valor comercial (MOORE, 1996). No entanto, foi em 1954 que Giulio Natta sintetizou PP isotático e cristalino pela primeira vez no laboratório em que trabalhava no Instituto Politécnico de Milão, Itália. A polimerização estereoespecífica realizada por Natta abriu uma nova janela na química de polímeros. O desenvolvimento de catalisadores, processos e a busca pelo entendimento da relação entre as propriedades mecânicas e finais com a estrutura molecular foram alavancadas por esta descoberta.

O PP é uma poliolefina de grande versatilidade, sendo possível a produção de forma a apresentar propriedades finais que atendam as necessidades do mercado consumidor. Com base na técnica de produção utilizada, diversas formas de PP estão disponíveis no mercado: homopolímero de PP (HPP), copolímero heterofásico (HECO - *Heterophasic Copolymer*) e copolímero aleatório (RACO - *Random Copolymer*) são as principais variedades comerciais de PP. Vale ressaltar que para cada variedade existem diferentes *grades*.

### 2.3.1 Formas estereoespecíficas

A estereoquímica é o ramo da Química responsável por estudos sobre a estrutura tridimensional de moléculas orgânicas e suas propriedades (CRANGLE, 2017). Compostos isoméricos são de grande importância para a estereoquímica, sendo chamados isômeros constitucionais os compostos orgânicos que possuem a mesma fórmula molecular, apesar de apresentarem propriedades diferentes. Adicionalmente, os estereoisômeros são compostos em que os átomos estão conectados segundo a mesma sequência, embora apresentem arranjos espaciais diferentes.

Os estereoisômeros podem ser subdivididos em dois grupos a depender se a imagem especular é superponível ou não. Caso a imagem especular da molécula não seja superponível, o composto é um enantiômero, também conhecido como isômero quiral. Por outro lado, se a imagem especular for superponível o composto é um diastereoisômero, também conhecido como isômero aquiral. A causa da quiralidade em uma molécula está relacionada à presença de um centro assimétrico (centro quiral) (BRUICE, 2014). Este tema apresenta grande relevância para a polimerização do PP.

Diferente da molécula de eteno, a molécula de propeno é assimétrica devido à presença do grupo metila ligado a um dos carbonos da ligação dupla, como mostra a Figura 2.3. Como consequência, à medida que a reação de polimerização prossegue,

ocorre o surgimento de um centro quiral, como mostrado na Figura 2.4. Na Figura 2.4,  $m$  e  $n$  são números naturais que representam as quantidades de unidades méricas adicionadas nas adjacências do centro quiral. Dependendo da maneira com que as moléculas de monômero são adicionadas à cadeia polimérica em crescimento, diferentes formas de PP podem ser obtidas, com variadas propriedades e valor comercial (OWONUBI *et al.*, 2017).

O PP pode existir em três formas básicas: isotática, sindiotática e atática (MALPASS e BAND, 2012). Na forma isotática, todos os grupos metila estão localizados do mesmo lado na cadeia polimérica. A forma sindiotática é caracterizada por apresentar grupos metila e átomos de hidrogênio alternadamente do mesmo lado da cadeia. Por fim, na forma atática os grupos metila estão distribuídos aleatoriamente dos dois lados da cadeia sem qualquer padrão. Esta nomenclatura foi introduzida por Giulio Natta, sendo que os termos utilizados definem o conceito de taticidade, que constitui uma das principais propriedades do PP. A Figura 2.5 traz a representação das três formas descritas anteriormente.

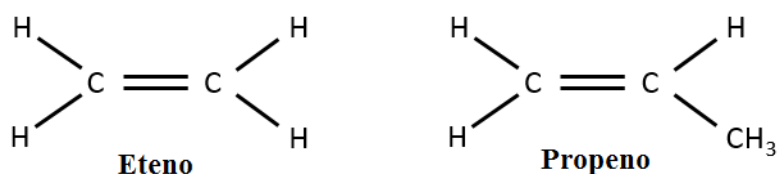


Figura 2.3: Representação esquemática das moléculas de eteno e propeno.

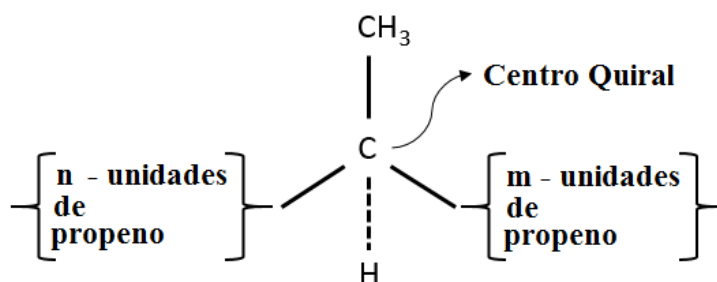


Figura 2.4: Representação esquemática do centro quiral na molécula de polipropileno.

A forma isotática representa a maior quantidade de polipropileno produzido industrialmente, sendo que o material isotático também apresenta o mais alto teor cristalino (MALPASS e BAND, 2012). A forma sindiotática tem menor valor comercial e apresenta baixa cristalinidade. A forma atática ou amorfa é a menos valorizada e hoje não é produzida comercialmente como produto principal. É importante enfatizar que os primeiros processos industriais da década de 1950 produziam



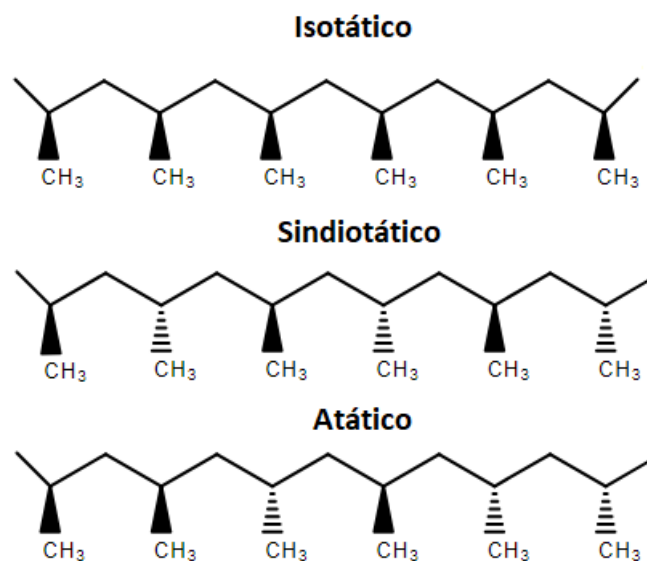


Figura 2.5: Formas estereoquímicas quirais do polipropileno.

a forma isotática e as demais formas em menores quantidades. Os catalisadores que foram desenvolvidos posteriormente permitiram maior controle da taticidade do PP (MOORE, 1996).

### 2.3.2 Catalisadores

O catalisador utilizado por Natta inicialmente foi o  $\text{TiCl}_4$  usando TEAL como cocatalisador (GALLI *et al.*, 1995). Posteriormente, este sistema catalítico ficou conhecido como catalisador Ziegler-Natta. "Os catalisadores Ziegler-Natta são compostos de metais de transição que possuem uma ligação carbono-metal e tornam possível a inserção repetida de olefinas" (ALBIZZATI *et al.*, 1996). O conteúdo isotático obtido por Natta com esse sistema catalítico foi inferior a 50% (MALPASS e BAND, 2012).

Inicialmente, o baixo conteúdo de PP isotático obtido em escala laboratorial constituiu um entrave para a produção em larga escala, dadas as pobres propriedades mecânicas do material atático. Um passo em direção à mudança deste cenário foi dado graças à observação de Natta sobre o efeito da estrutura cristalina do catalisador sobre a sua atividade e seletividade (CERRUTI, 1999).  $\text{TiCl}_3$ , resultante da redução de  $\text{TiCl}_4$ , pode existir de quatro formas possíveis: hexagonal ( $\alpha$ ), fibrosa ( $\beta$ ), cúbica ( $\gamma$ ) e hexagonal-cúbica ( $\delta$ ) (SEVERN e JONES JR, 2010). As formas  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\delta$  têm alta estereoseletividade, sendo a forma  $\delta$  a que apresenta maior atividade para a polimerização do PP (SOARES e MCKENNA, 2013). Diante disso, visando

à preparação do catalisador fora do ambiente do reator, foi notado que a redução do  $\text{TiCl}_4$  com hidrogênio ou alumínio metálico gera preferencialmente a forma  $\alpha$ . No entanto, a redução utilizando alumínio metálico mostrou-se mais eficiente, apesar do inconveniente de também produzir a forma  $\beta$ . Graças à esta observação, a produção de catalisador foi então otimizada por meio da redução por alumínio metálico, seguida da moagem, visando à obtenção da forma  $\alpha$  (MALPASS e BAND, 2012).

$\text{AlEt}_2\text{Cl}$  (DEAC - *Diethylaluminium chloride*) também foi utilizado como co-catalisador; entretanto, apesar do índice isotático obtido estar em torno de 90%, a produtividade era baixa (ALBIZZATI *et al.*, 1996). MALPASS e BAND (2012) afirmaram que este catalisador era capaz de produzir 200 g de polipropileno por grama de catalisador com índice isotático de 96%. Como consequência desta estereoespecificidade elevada e da baixa produtividade, tornava-se necessário separar o catalisador do polímero e remover o conteúdo atático com o auxílio de solventes. Isso gerou processos complicados e caros. Estes sistemas catalíticos ficaram conhecidos como a primeira geração de catalisadores Ziegler-Natta.

No início da década de 1970, a Solvay introduziu a segunda geração de catalisadores Ziegler-Natta. Esta nova geração de catalisadores possuía área específica elevada, em comparação à geração anterior, tornando o átomo de Ti mais acessível. Com esta nova geração de catalisadores, tornou-se possível o desenvolvimento de processos em massa onde o monômero propeno líquido passou a substituir hexano e heptano como diluente (MALPASS e BAND, 2012).

Os catalisadores de segunda geração apresentavam maior atividade e estereoseletividade em comparação aos catalisadores de primeira geração. Contudo, os processos ainda requeriam de operações de separação do conteúdo atático e remoção do catalisador do polímero final (TANIIKE e TERANO, 2013). Apesar deste inconveniente, esta geração de catalisadores ainda foi utilizada por um longo período em alguns processos comerciais utilizando DEAC como cocatalisador (ALBIZZATI *et al.*, 1996).

Uma característica dos catalisadores não suportados é o fato de que grande quantidade do metal de transição permanece inativa. Em torno de 90% dos sítios do metal de transição ficam inativos (MALPASS e BAND, 2012). Isto afeta negativamente a produtividade do catalisador. Baseando-se nesta observação, investigadores realizaram tentativas de utilizar suportes nas gerações posteriores de catalisadores Ziegler-Natta.

Os primeiros suportes foram desenvolvidos a partir de sílica, titânia, alumina e até mesmo PP (MALPASS e BAND, 2012). Algumas tentativas tiveram resultados

positivos para a polimerização do PE; no entanto, o mesmo não foi observado para o PP, em consequência da baixa atividade observada (ALBIZZATI *et al.*, 1996). Na década de 1960, a Shell patenteou um processo que utilizava suportes de suportes de  $MgCl_2$  (SEVERN e JONES JR, 2010). Pouco tempo depois, a Mitsui e a Montecatini desenvolveram independentemente um suporte "ativado" de  $MgCl_2$  que, em combinação com  $TiCl_4$ , levava a produtividades elevadas (CERRUTI, 1999). Apesar da alta atividade do catalisador, tornando dispensável as etapas posteriores de separação do catalisador presente no polímero, o índice isotático obtido ainda não dispensava a remoção do conteúdo atático do PP. Devido a este fato, estes catalisadores suportados foram aplicados inicialmente para a polimerização do PE.

O problema da baixa isotaticidade foi resolvido com a utilização de bases de Lewis para aumentar a estereoespecificidade (CERRUTI, 1999). Mais precisamente, duas bases de Lewis passaram a incrementar o sistema catalítico: uma atuando como doador externo e outra atuando como doador interno. Isso resultou no aumento do índice isotático por um fator de até 10%, utilizando benzoato de etila (EB) como doador interno e para-etóxi-benzoato de etila (PEEB) como doador externo (TANIIKE e TERANO, 2013). O cocatalisador empregado era TEAL, substituindo o DEAC utilizado com  $TiCl_3$ , uma vez que o mesmo reduzia o conteúdo de cloretos no polímero final (MALPASS e BAND, 2012). Essa nova classe de catalisadores ficou conhecida como a terceira geração de catalisadores Ziegler-Natta.

Para-toluato de metila também pode ser utilizado como doador externo. Além disso, o doador externo pode ser usado para compensar a grande quantidade de doador interno que é consumida devido às reações de alquilação e/ou complexação (SEVERN e JONES JR, 2010). Os catalisadores de terceira geração alcançaram atividade 100 vezes superiores às dos catalisadores de segunda geração, com índice isotático entre 92 e 94% (TANIIKE e TERANO, 2013). Apesar da alta atividade catalítica, a remoção do conteúdo atático ainda era uma tarefa dispendiosa. As pesquisas posteriores focaram na busca de novas combinações de doadores internos e externos para reduzir os teores de material atático (ALBIZZATI *et al.*, 1996).

Novos trabalhos levaram ao desenvolvimento de catalisadores com alta atividade e estereoespecificidade, conhecidos como SHAC (*super high active catalysts*) (ALBIZZATI *et al.*, 1996). Estes novos catalisadores utilizavam novas bases de Lewis como doadores. Alquilftalatos e alcoxilanos foram utilizados como doadores interno e externo, respectivamente. TEAL permaneceu sendo utilizado como cocatalisador. A produtividade aumentou para 50 kg de polímero por grama de catalisador e o índice de isotaticidade alcançou 98% (MALPASS e BAND, 2012). Estes ficaram conhecidos como catalisadores Ziegler-Natta de quarta geração. Com estes catalisa-

dores, as etapas posteriores de separação foram eliminadas definitivamente, dando origem aos processos em massa que utilizam o próprio monômero líquido como meio reacional.

Como consequência da alta atividade catalítica, nestes sistemas foi observado o superaquecimento da partícula catalítica, que pode provocar a sua ruptura, a aglomeração e o amolecimento do polímero (MALPASS e BAND, 2012). Isto, por sua vez, representa um grave problema operacional. A morfologia do catalisador passou então a constituir um fator de alta relevância para os processos. Uma das formas encontradas de contornar este problema foi a etapa de pré-polimerização. A maior vantagem destes catalisadores é a morfologia controlada, o que os torna adequados para a maior parte dos processos comerciais de produção de PP (CHANDA e ROY, 2008). Diferentemente da terceira geração de catalisadores, nos catalisadores de quarta geração o hidrogênio é utilizado como agente controlador do tamanho das cadeias e exerce efeito mínimo na diminuição do índice de isotaticidade (MALPASS e BAND, 2012).

A busca por melhorias do catalisador acarretou no desenvolvimento de doadores internos que não eram removidos do suporte pelo contato com o TEAL (SEVERN e JONES JR, 2010). Catalisadores contendo 1,3- diéter como doador interno exibem atividade relativamente alta e isoespecificidade, sendo desnecessário a adição de um doador externo para compensar ou suprimir o efeito da diminuição da atividade e estereoespecificidade durante a polimerização (TANIKE e TERANO, 2013). Estes catalisadores ficaram conhecidos como a quinta geração de catalisadores Ziegler-Natta.

Além da alta atividade, os catalisadores de quinta geração apresentam estabilidade apreciável, com rendimentos de mais de 100 kg de polipropileno por g de catalisador (SEVERN e JONES JR, 2010). Outra característica importante são as estreitas distribuições de massas molares e a maior sensibilidade ao hidrogênio. Estes catalisadores são cerca de 20 vezes mais sensíveis ao hidrogênio, quando comparados aos de quarta geração, isso permitiu a produção de PP com índices de fluidez de até 100 g/min (MALPASS e BAND, 2012). Apesar do aumento considerável da atividade destes catalisadores em relação aos catalisadores de quarta geração, sua aplicabilidade é bastante reduzida. Esses catalisadores são utilizados apenas na produção de um número pequeno de *grades*. Um dos motivos para isto são, como já mencionado acima, as estreitas distribuições de massas molares, o que torna mais difícil conciliar a rigidez e fluidez do PP resultante. Os menores índices de isotaticidade também se tornaram um problema (SEVERN e JONES JR, 2010).

Logo depois, doadores internos baseados em ésteres dicarboxílicos alifáticos, tais como malonatos e glutamatos, e em particular succinatos e ésteres polióis, foram empregados (TANIIKE e TERANO, 2013). A grande vantagem da utilização destes doadores externos é a obtenção de distribuição de massas molares mais largas.

Na literatura referente aos catalisadores usados para polimerização de PP, há certo conflito no que se refere às gerações de catalisadores. Para MALPASS e BAND (2012) existem seis (de 0<sup>a</sup> a 5<sup>a</sup>) gerações de catalisadores Ziegler-Natta, sendo que a geração 0 corresponde às primeiras versões resultantes dos experimentos de Ziegler e Natta. Para TANIIKE e TERANO (2013) são seis gerações (1<sup>a</sup> a 6<sup>a</sup>) de catalisadores, sendo que a sexta geração resulta da utilização de succinato como doador interno nos doadores de quinta geração. ALBIZZATI *et al.* (1996) relataram a existência de cinco gerações de catalisadores Ziegler-Natta, sendo que a sexta geração corresponde aos catalisadores metalocênicos. Para SOARES e MCKENNA (2013), os catalisadores Ziegler-Natta podem ser divididos em quatro gerações.

O número de gerações pode gerar confusão em um primeiro momento. No entanto, a história e o desenvolvimento relatado por cada autor são essencialmente os mesmos. Apenas por questões de padronização e para facilitar o entendimento, neste texto foi adotado a convenção de que até então existem cinco gerações de catalisadores Ziegler-Natta para a polimerização de PP, sendo que a sexta geração de catalisadores corresponde aos catalisadores metalocênicos, como originalmente proposto por ALBIZZATI *et al.* (1996).

Um marco histórico na catálise de poliolefinas foi a descoberta aleatória por Sinn e Kaminsky de que a combinação de metil-aluminoxano (MAO) e compostos metalocênicos era muito mais ativa para a polimerização de olefinas do que os catalisadores Ziegler-Natta (WU e WANKE, 2010). Um composto metalocênico corresponde a um metal de transição coordenado por hidrocarbonetos cíclicos e insaturados. A respeito da polimerização de PP, o domínio da taticidade é uma das características mais notáveis dos catalisadores metalocênicos, também conhecidos como catalisadores de único sítio. O controle da quiralidade deriva de dois mecanismos: controle pela quiralidade do centro catalítico e controle da quiralidade do último monômero inserido (MALPASS e BAND, 2012). Nos catalisadores em questão, os centros ativos quirais são bem definidos, o que torna possível estabelecer relações entre a estrutura molecular do catalisador e a microestrutura do polímero (FINK, 2013). De forma a resumir todas as informações apresentadas nesta seção, a Tabela 2.2 apresenta as principais características das gerações de catalisadores discutidas anteriormente.

Tabela 2.2: Desempenhos característicos das diferentes gerações de catalisadores de poliolefinas (ALBIZZATI *et al.*, 1996).

| Geração        | Composição                                                           | Produtividade <sup>a</sup><br>(KgPP/gCat)   | Ind.Isot.          | Controle<br>fológico     | Mor- | Exigências<br>do Processo         |
|----------------|----------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------|--------------------|--------------------------|------|-----------------------------------|
| 1 <sup>a</sup> | $\delta$ -TiCl <sub>3</sub> + DEAC                                   | 0.8-12                                      | 90-94              | Não permite <sup>b</sup> |      | Remoção de catalisador e atáticos |
| 2 <sup>a</sup> | $\delta$ -TiCl <sub>3</sub> DEAC                                     | 3-5<br>(10-15)                              | 94-97              | Permite                  |      | Remoção de catalisador            |
| 3 <sup>a</sup> | TiCl <sub>4</sub> /Éster/MgCl <sub>2</sub> + AlR <sub>3</sub> /Éster | 5-10<br>(15-30)                             | 90-95              | Permite                  |      | Remoção de atáticos               |
| 4 <sup>a</sup> | TiCl <sub>4</sub> /Diéster/MgCl <sub>2</sub> + TEA/Silano            | 10-25<br>(30-60)                            | 95-99              | Permite                  |      |                                   |
| 5 <sup>a</sup> | TiCl <sub>4</sub> /Diéter/MgCl <sub>2</sub> + TEA                    | 25-35<br>(70-120)                           | 95-99              | Permite                  |      |                                   |
| 6 <sup>a</sup> | Zirconoceno + MAO                                                    | 5-9.10 <sup>3</sup><br>(em Zn) <sup>c</sup> | 95-99 <sup>d</sup> | A ser alcançado          |      |                                   |

<sup>a</sup> Polimerização: lama de hexano, 70°C, 0.7 MPa, 4 hrs, H<sub>2</sub> para controle do peso molecular (valores entre parêntesis são para a polimerização em massa por 2 hrs a 70°C, com H<sub>2</sub>)

<sup>b</sup> possível apenas com TiCl<sub>3</sub> reduzido por alumínio-alquil, com tamanho na faixa de 200-300  $\mu$ m

<sup>c</sup> uma hora de polimerização

<sup>d</sup> *mmm* (<sup>13</sup>C Ressonância magnética nuclear)

### 2.3.3 Copolímeros

Nas seções anteriores não foi mencionado o uso de qualquer comonômero na polimerização do PP. Estava implícito que o único monômero utilizado era o propeno. Desta forma, estava sendo tratado de HPP. Contudo, o propeno pode ser polimerizado com outras poliolefinas, como por exemplo eteno, 1-buteno e 1-hexeno, como comonômeros obtendo-se copolímeros. O propósito de utilizar outros comonômeros é a obtenção de produtos com propriedades finais que não são possíveis de serem obtidas com homopolímeros. A principal desvantagem do HPP é sua baixa resistência ao impacto em baixa temperatura. Esta é a principal razão que motiva a produção de copolímeros de PP (POSCH, 2017).

Eteno é o comonômero mais utilizado em copolimerizações com PP (MALPASS e BAND, 2012). Dentre os copolímeros mais produzidos estão RACO e o HECO. A maior diferença entre estes dois copolímeros está na forma com que o comonômero é adicionado à cadeia em crescimento e também a quantidade de comonômero incorporada.

#### Copolímero aleatório

O RACO contém até 5% em peso de eteno ou outros comonômeros inseridos aleatoriamente na cadeia (POSCH, 2017). Contudo, distribuições largas de composição podem surgir devido ao processo e ao catalisador (SEVERN e JONES JR, 2010). Às vezes, o padrão de inserção dos comonômeros na molécula pode não seguir uma estatística aleatória devido às diferenças de reatividade (MALPASS e BAND, 2012). O eteno tem o efeito de interferir na estrutura regular da cadeia de PP resultando na redução da cristalinidade da resina (MADDAH, 2016). O RACO é utilizado em aplicações em que a transparência, o baixo ponto de fusão e o baixo módulo são desejáveis (POSCH, 2017).

#### Copolímero heterofásico

O HECO também é conhecido como copolímero de impacto. Usualmente, estes polímeros contêm até 40% de borracha de eteno-propeno (EPR - *ethylene-propylene rubber*) (POSCH, 2017). O HECO possui resistência ao impacto melhorada em temperaturas baixas. A produção de HECO exige a utilização de um ou mais reatores secundários, em que o homopolímero ou o copolímero que deixa o primeiro reator reage com a mistura de eteno-propeno para formar a segunda fase na matriz polimérica (GALLI *et al.*, 1995). A fase borracha é amorfa ou possui cristalinidade muito baixa. Apesar da mesma ser imiscível com o homopolímero ou copolímero, apresenta-se intimamente dispersa na matriz polimérica

por conta da dispersão de catalisador na massa de polímero.

### 2.3.4 Propriedades

Cada um dos três principais tipos de PP (HPP, RACO e HECO) apresenta propriedades que atendem um mercado particular (DUCA e MOORE JR, 1996). O desenvolvimento de sistemas catalíticos mais ativos e que propiciam melhor controle sobre as propriedades das moléculas, bem como os processos utilizados constituem aspectos relevantes para as propriedades do PP obtido.

As principais propriedades mecânicas de interesse para o desenvolvimento de novos produtos de PP são a rigidez, a tensão de escoamento e a resistência ao impacto (KISSEL *et al.*, 2003). Essas propriedades têm relação direta com o uso dos produtos finais. A rigidez é uma medida da resistência à deformação; a tensão de escoamento é a resistência oferecida ao escoamento; e a resistência ao impacto é a resistência oferecida ao impacto de uma força de choque. No nível molecular, estas propriedades relacionam-se com a MWD e com a taticidade das moléculas. A MWD tem influência tanto no processamento quanto nas propriedades finais. O peso molecular e a MWD são funções do catalisador e das condições da polimerização, principalmente da concentração de hidrogênio (MALPASS e BAND, 2012).

Em ambiente industrial a massa molar média é normalmente inferida pelo MI. O MI representa a quantidade de polipropileno que passa através de um molde padrão em 10 minutos numa determinada temperatura, sendo geralmente expresso em  $g (10min)^{-1}$ . O MI é controlado pela quantidade de hidrogênio, que atua como agente de transferência de cadeia. MI e massa molar são inversamente proporcionais, sendo que alto MI implica baixa massa molar e vice-versa (MALPASS e BAND, 2012).

A taticidade do PP pode ser averiguada indiretamente por meio de XS. Do ponto de vista físico, o polímero isotático é praticamente insolúvel em solventes orgânicos. Isto constitui a base para avaliar o conteúdo de atáticos em uma amostra polimérica. No caso do polipropileno, a amostra de PP isotático é dissolvida em xileno aquecido, ao resfriar-se lentamente a amostra, o conteúdo isotático pode ser quase completamente cristalizado, deixando o conteúdo atático em solução (MALPASS e BAND, 2012). De forma que o teor de solúveis em xileno é uma medida do teor de material atático e de oligômeros.



O MI e o XS são as principais propriedades utilizadas para caracterizar os *grades* de PP produzidos industrialmente. Como alternativa às técnicas laboratoriais de determinação destas propriedades, alguns trabalhos na literatura desenvolveram modelos para estas propriedades como função de variáveis mais facilmente disponíveis. LATADO *et al.* (2001) desenvolveram modelos empíricos para correlacionar propriedades de uso final, como MI e XS, para vários *grades* de PP e copolímeros. MACHADO e PINTO (2011) desenvolveram um modelo dinâmico para representar o XS em um processo de polimerização em massa do PP. A inferência destas propriedades com o auxílio de outras variáveis de processo é de fundamental importância para o monitoramento da qualidade e o desenvolvimento de estratégias de controle e otimização dos processos de produção.

## 2.4 Processos de produção de PP

### 2.4.1 Processos em lama

Os processos de polimerização em lama foram os primeiros utilizados para produzir PP industrialmente. Estes processos utilizavam os catalisadores Ziegler-Natta de primeira geração, que apresentavam baixa atividade e baixa estereoespecificidade. Devido a estas características, tornavam-se necessárias uma série de operações à jusante do reator, de forma a remover o conteúdo atático e o catalisador.

Os primeiros processos, comercializados em Ferrara, na Itália, pela Montecantini, e em seguida em Parlin, Nova Jersey, nos Estados Unidos pela Hercules, eram baseados no uso de um hidrocarboneto como diluente para suspender as partículas de polímero cristalino e dissolver a fração polimérica amorfa (LIEBERMAN e LENOIR, 1996). Estes processos eram conduzidos em batelada, em temperaturas entre 50 e 80 °C (MALPASS e BAND, 2012). A desativação do catalisador era realizada através do uso de álcool, resultando em vários resíduos que podiam causar sérios problemas aos equipamentos posteriores, incluindo a corrosão. Por isso, estes processos eram difíceis de operar. Além disso, plantas baseadas nesta tecnologia, exigiam grande quantidade de equipamento, espaço e possuíam fluxogramas complicados (KISSEL *et al.*, 2003). Alto investimento inicial era necessário para a construção destas plantas. Atualmente, estes processos são considerados obsoletos apesar de algumas plantas ainda o utilizarem (MALPASS e BAND, 2012).

## 2.4.2 Processos em solução

A polimerização em solução ocorre em temperaturas acima de 140 °C, condição na qual PP cristalino é solúvel em hidrocarbonetos alifáticos (LIEBERMAN e LENOIR, 1996). Os processos em solução são os menos comuns dentre os demais. De forma resumida, a diferença central entre os processos em lama e os processos em solução é o fato da temperatura de operação ser mais elevada (MALPASS e BAND, 2012). O processo Eastman é o um exemplo de processo em solução utilizado para a produção de PP cristalino (LIEBERMAN e LENOIR, 1996). A Dow recentemente desenvolveu um processo em solução para a produção de plastômeros e elastômeros de polipropileno-etileno, apesar deste tipo de processo também ser considerado obsoleto (MALPASS e BAND, 2012). Os custos operacionais para a purificação final do polímero e recuperação do solvente são incompatíveis com os preços praticados nos mercados de plástico hoje.

## 2.4.3 Processos em massa

O desenvolvimento de catalisadores com elevada atividade e estereoespecificidade propiciou o desenvolvimento de processos em que o solvente utilizado para facilitar a remoção do conteúdo atático foi substituído pelo monômero, propeno líquido. Tais processos são conhecidos como processos em massa.

As duas principais vantagens da utilização do próprio monômero como meio reacional, ao invés de hidrocarbonetos como solvente, são as elevadas taxas de polimerização e a simplificação do processo, o que reduz custos operacionais (LIEBERMAN e LENOIR, 1996). Neste tipo de processo, as etapas de purificação e recuperação do solvente são dispensadas. O processo Rexene, também conhecido com Rexal ou El Paso, desenvolvido pela Dart Industries, foi o primeiro a utilizar esta tecnologia (MALPASS e BAND, 2012). O processo Rexene utiliza um reator do tipo tanque agitado com jaqueta para a remoção do calor proveniente da polimerização (LIEBERMAN e LENOIR, 1996). Desenvolvido no mesmo período de desenvolvimento do processo Rexene, o processo Phillips utiliza um reator do tipo *loop* (MALPASS e BAND, 2012). Shell, Phillips e Sumitomo são alguns praticantes que licenciam esta tecnologia. O processo LIPP-SHAC (*Liquid Polymerization of Propylene with Super High Activity Catalyst*) é outro exemplo de processo em massa, desenvolvido pela Shell em 1987 (COMYNS, 2014).

A temperatura de operação destes processos está entre 45 e 80 °C e a pressão deve ser alta o suficiente para manter o propeno na fase líquida (CHANDA e ROY,

2008). Como consequência da alta taxa de polimerização alcançada pela utilização do próprio monômero como meio reacional e da elevada atividade do catalisador, uma grande quantidade de calor é liberada. Esta grande quantidade de calor exige que a área de troca térmica seja suficientemente alta para manter a temperatura dentro da região operacional. No processo Phillips, o reator *loop* apresenta elevada razão de área de resfriamento por volume do reator, o que favorece a troca térmica (LIEBERMAN e LENOIR, 1996). No caso de reatores do tipo tanque agitado, um trocador de calor externo pode ser utilizado (SATO e OGAWA, 2009). O refluxo do monômero não reagido em condensadores de topo pode melhorar a troca térmica, por conta do seu calor latente de vaporização em grandes reatores (LIEBERMAN e LENOIR, 1996).

#### 2.4.4 Processos em fase gasosa

Os processos em fase gasosa surgiram quase paralelamente aos processos em massa (KISSEL *et al.*, 2003). A maior vantagem destes processos em relação aos anteriores está no fato dos mesmos não utilizarem qualquer tipo de solvente. Isto resulta em várias implicações positivas nos projetos de plantas industriais. Uma vez que a reação ocorre na fase gasosa, não há necessidade de utilização de processos extras de separação.

Unipol, Novolen e Amoco são os principais processos em fase gasosa. O processo Unipol foi desenvolvido pela Union Carbide (Dow Chemicals, atualmente) inicialmente para a produção de polietileno, sendo adaptado depois para a produção de PP utilizando catalisadores Shell - SHAC (*Shell High Activity Catalyst*) (MALPASS e BAND, 2012). Este processo utiliza um reator de leito fluidizado borbulhante, sendo considerada a tecnologia de maior sucesso dentre os processos em fase gasosa.

O processo Novolen, desenvolvido pela BASF, utiliza um reator vertical de leito agitado no qual o calor liberado durante a polimerização é removido pela vaporização de propeno líquido no leito (KISSEL *et al.*, 2003). Devido à agitação mecânica, problemas com incrustações nas paredes são menos prováveis do que no processo Unipol (MALPASS e BAND, 2012). O processo Amoco utiliza um reator de leito agitado horizontal. Este reator comporta-se como uma série de reatores de tanque agitado, com estreita distribuição de tempos de residência (LIEBERMAN e LENOIR, 1996).

## 2.4.5 Processos híbridos

Atualmente, alguns novos processos foram desenvolvidos combinando-se alguns dos processos anteriores. Exemplos são os processos: Spheripol, Spherizone e Borstar. O processo Sheripol (Himont, atualmente LyondellBasell), utiliza dois reatores do tipo *loop* (processo em massa) e um reator em fase gasosa (GALLI *et al.*, 1995). Também de propriedade da LyondellBasell, o processo Spherizone utiliza a idéia de um reator em fase gasosa com multiplas zonas, em que as partículas poliméricas circulam em diferentes regimes (SEVERN e JONES JR, 2010). O processo Borstar, desenvolvido pela Borealis, utiliza dois reatores *loop*, sendo o primeiro menor, onde ocorre a pré-polimerização, e um reator em fase gasosa (MALPASS e BAND, 2012). Os processos híbridos tem a flexibilidade suficiente para produzir homopolímeros e copolímeros.

## 2.5 Processo LIPP-SHAC

### 2.5.1 Descrição do processo

O processo LIPP-SHAC é de suma importância para a presente dissertação. Esta tecnologia atualmente pertence à LyondellBasel (COMYNS, 2014). A representação esquemática do processo é mostrada na Figura 2.6. De acordo com esta tecnologia, apenas um reator do tipo tanque agitado é utilizado (MATTOS NETO e PINTO, 2001). Sendo um processo em massa, o processo não utiliza solvente e a polimerização é conduzida em propeno líquido resultando em elevada taxa de polimerização. Este processo pode ser utilizado para a produção de HPP e RACO.

No processo LIPP-SHAC, o reator não possui jaqueta de resfriamento, de forma que o calor liberado pela polimerização é removido pela condensação do propeno evaporado e pelo propeno recirculado (PRATA *et al.*, 2009b). O sistema catalítico SHAC é composto de um catalisador Ziegler-Natta de quarta geração e aditivos. TEAL e PEEB são utilizados como cocatalisador e doador de elétrons, respectivamente. Este processo utiliza hidrogênio como agente de transferência de cadeia para controlar a MWD e, conseqüentemente o MI (MATTOS NETO e PINTO, 2001).

O monômero é alimentado na fase líquida e a pressão de operação é em torno de 30 atm (PRATA *et al.*, 2009b). A corrente de saída do reator é composta de PP e monômero não reagido (DUTRA *et al.*, 2014). As quantidades de catalisador e

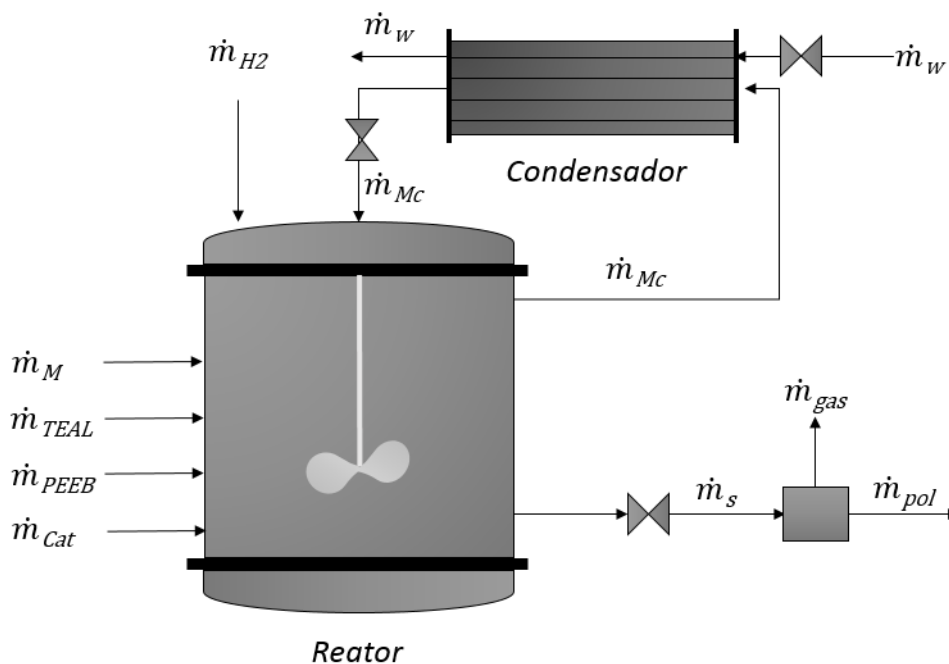


Figura 2.6: Representação esquemática do processo LIPP-SHAC. Adaptado de DUTRA *et al.* (2014).

aditivos são insignificantes, quando comparados à massa de propeno fresco alimentado. À jusante do reator, uma unidade de separação onde ocorre a redução súbita da pressão é utilizada para remover os componentes em fase gasosa.

Para este processo, é de extrema relevância a manutenção do teor de sólidos em suspensão, do teor de propano (contaminante) na fase líquida e do XS (MATTOS NETO e PINTO, 2001). A presença de propano na fase líquida pode deteriorar a qualidade do produto final obtido e diminuir a atividade do catalisador, resultando em queda da produtividade do processo (PRATA *et al.*, 2009b). Altos valores de XS indicam grande quantidade de polímero atático produzido, o que não é interessante economicamente por conta das propriedades menos nobres do produto final.

## 2.5.2 Estudos abordando o processo LIPP-SHAC

MATTOS NETO e PINTO (2001) desenvolveram um modelo em estado estacionário para a polimerização do HPP no processo LIPP-SHAC. O modelo consiste nos balanços de massa e energia do processo e utiliza a técnica dos momentos para calcular as médias das distribuições de massas molares. Propriedades de uso final, bem como propriedades morfológicas, foram modeladas com base nas equações empíricas propostas por LATADO *et al.* (2001). As predições do modelo

foram confrontadas com dados reais e mostraram concordância, validando o modelo proposto.

PRATA *et al.* (2006) desenvolveram um modelo dinâmico, incluindo balanços de massa, energia e correlações para as propriedades de interesse. Estes autores argumentaram que utilizaram um modelo de equações algébrico-diferenciais simplificado do processo porque o propósito do trabalho era a reconciliação dinâmica de dados e estimação de parâmetros. A estratégia desenvolvida foi validada em ambiente industrial em tempo real, comprovando a acurácia do modelo para representação do processo. Em trabalhos posteriores, PRATA *et al.* (2008, 2009b, 2010) utilizaram com sucesso o mesmo modelo para reconciliação dinâmica não linear robusta de dados industriais reais e estimação de parâmetros.

MACHADO e PINTO (2011) desenvolveram um modelo para representar a dinâmica do XS. Estes autores investigaram o efeito do cocatalisador e aditivos nesta variável. O modelo foi validado com dados reais referente transições de XS em uma planta real.

Baseando-se no trabalho de PRATA *et al.* (2009b), DUTRA *et al.* (2014) desenvolveram um modelo considerando a utilização de três sistemas catalíticos, sendo dois sistemas Ziegler-Natta e um sistema metalocênico. O objetivo foi desenvolver uma estratégia de controle baseada em reconfiguração para manter a operação segura do processo durante as trocas de catalisadores. DUTRA *et al.* (2014) atingiram de forma bem sucedida o objetivo proposto.

Mais recentemente, DIAS *et al.* (2017) fizeram simplificações no modelo e consideraram o reciclo de monômero não reagido. O modelo modificado foi empregado em um problema de controle e estimação com a técnica Bayesiana de filtro de partículas em conjunto com uma rede neural.

## 2.6 Transição de *grades* na produção de poliolefinas

Embora o foco central desta dissertação seja o processo LIPP-SHAC para a produção de PP, os problemas de transição de *grades* são genéricos e, desta forma, fazem parte da rotina de operação de todas as plantas de produção de poliolefinas. Por esta razão, nesta revisão também foram incluídos os estudos envolvendo o PE. Os aspectos mais relevantes dos trabalhos encontrados na literatura são resumidos

na Tabela 2.3. Uma descrição mais detalhada de cada estudo é feita ao longo desta seção.

MCAULEY e MACGREGOR (1992) realizaram um trabalho sistemático em que foram avaliadas estratégias de transição de *grades* em um reator de leito fluidizado borbulhante para a copolimerização do eteno e 1-buteno sobre um catalisador Ziegler-Natta. Como variáveis manipuladas, os autores utilizaram as vazões de hidrogênio, 1-buteno, catalisador, gás de sangria e os *setpoints* da temperatura do reator e do nível do leito. As propriedades de interesse para caracterizar o *grade* foram o MI e a densidade. Foram formuladas funções objetivo quadráticas, penalizando desvios das variáveis de interesse em relação aos seus respectivos *setpoints*. As transições foram averiguadas em um horizonte de tempo fixo.

O problema de programação não linear (NLP) foi formulado por meio da aplicação da abordagem sequencial. A abordagem sequencial propõe que apenas as variáveis manipuladas sejam discretizadas, havendo a necessidade de que o modelo dinâmico do processo seja resolvido em cada passo do algoritmo de otimização, enquanto que na abordagem simultânea tanto as variáveis manipuladas quanto o modelo são discretizados resultando em um NLP de maior dimensão (BIEGLER, 2007). Neste caso, as variáveis manipuladas foram parametrizadas como rampas em subintervalos determinados arbitrariamente, com base no conhecimento prévio do processo. Para a solução do NLP foi utilizado o pacote MINOS 5.1 (MURTAGH e SAUNDERS, 1987), que utiliza programação quadrática sequencial. Os autores utilizaram propriedades instantâneas e cumulativas na função objetivo e argumentaram que transições que apresentam *overshoots* devem ser evitadas, a fim de evitar que o polímero produzido durante a transição interfira nas propriedades do polímero no novo *grade*. Foi ressaltado que a manipulação do *setpoint* da temperatura do reator favorece transições envolvendo o índice de fluidez. Além disso, os autores mostraram que a manipulação da vazão de catalisador e do *setpoint* do nível do leito ocasiona a diminuição da quantidade de produto fora da especificação.

DEBLING *et al.* (1994) avaliaram diferentes estratégias para realizar as transições de *grades* em processos em fase gasosa, solução e lama, utilizando o simulador POLYRED (UWPREL, 1993). No entanto, o problema de otimização dinâmica não foi formulado, o que leva a concluir que as estratégias desenvolvidas por estes autores são subótimas. Os autores relataram que variáveis de projeto, tempo de residência, distribuição de tempo de residência do polímero e tempo de campanha são variáveis que influenciam o tempo de transição e a quantidade de polímero fora da especificação.

Tabela 2.3: Estudos relevantes sobre transição de *grades* na produção de poliolefinas.

| Autor                                        | Processo                                | Poliolefina | F. Objetivo                                           | Abordagem  |
|----------------------------------------------|-----------------------------------------|-------------|-------------------------------------------------------|------------|
| MCAULEY e MACGREGOR (1992)                   | Fase gasosa                             | PE          | MI e densidade                                        | Sequencial |
| DEBLING <i>et al.</i> (1994)                 | Fase gasosa<br>lama, solução<br>e massa | PE e PP     | Massa molar                                           | -          |
| TAKEDA e RAY (1999)                          | Lama                                    | PE          | Massa molar e densidade                               | Sequencial |
| CERVANTES <i>et al.</i> (2000a)              | Fase gasosa                             | PE          | Butano no reciclo                                     | Simultânea |
| WANG <i>et al.</i> (2000)                    | Lama                                    | PE          | MI, produção<br>estados e var.<br>manipuladas         | Sequencial |
| CHATZIDOUKAS <i>et al.</i> (2003a) e (2003b) | Fase gasosa                             | PE          | MI e densidade                                        | Sequencial |
| HEUI-SEOK <i>et al.</i> (2003)               | Lama                                    | PE          | MI, densidade e<br>var. manipuladas                   | Sequencial |
| GISNAS <i>et al.</i> (2003)                  | Fase gasosa                             | PE          | <i>Off-spec</i> e tempo de transição                  | Sequencial |
| BONVIN <i>et al.</i> (2005)                  | Fase gasosa                             | PE          | Tempo de transição                                    | Indireta   |
| PRATA A. <i>et al.</i> (2008)                | -                                       | -           | Tempo de campanha,<br><i>Off-spec</i> e matéria prima | Sequencial |
| ALI <i>et al.</i> (2010)                     | Massa                                   | PP          | Viscosidade e conversão                               | Sequencial |
| TOULOUPIDES <i>et al.</i> (2011)             | Lama                                    | PE          | Densidade e<br>tempo de transição                     | Sequencial |
| ZHENGSHUN <i>et al.</i> (2012)               | Fase gasosa                             | PE          | MI e densidade                                        | -          |
| XU <i>et al.</i> (2013)                      | Lama                                    | PE          | MI e densidade                                        | Simultânea |
| LIAO <i>et al.</i> (2013)                    | Lama                                    | PE          | MI, densidade<br>e catalisador                        | Indireta   |
| SHI <i>et al.</i> (2016a, 2016b)             | Lama                                    | PE          | MI, densidade e<br>var. manipuladas                   | Simultânea |
| TORRAGA e GIUDICI (2016)                     | Lama                                    | PP          | MI                                                    | Sequencial |



TAKEDA e RAY (1999) realizaram um estudo de otimização dinâmica para encontrar políticas ótimas de operação para transições de *grade* na polimerização em lama do eteno em reatores do tipo *loop*. Na modelagem, estes autores consideraram o mecanismo da copolimerização do eteno e 1-hexeno sobre um catalisador Ziegler-Natta, em dois reatores conectados serialmente. A função objetivo empregada consistia em termos de mínimos quadrados ponderados pela variável tempo. Tal formulação teve como objetivo penalizar simultaneamente desvios elevados do valor desejado das propriedades finais do polímero por meio do termo de mínimos quadrados, e desvios ao longo de extensos horizontes temporais, fazendo a ponderação pela variável tempo. Adicionalmente, a função objetivo foi adaptada para representar os valores desejados das propriedades finais como intervalos ou faixas. Em tal formulação, o valor da função objetivo assume valores elevados, caso a propriedade de interesse esteja fora da faixa de interesse (penalização). Vale ressaltar que esta última formulação pode resultar em resultados mais práticos do ponto de vista industrial, uma vez que, para atender as necessidades dos consumidores, as propriedades finais devem estar dentro de uma estreita faixa de especificações.

TAKEDA e RAY (1999) utilizaram a abordagem sequencial, em que o NLP foi formulado por meio da discretização das variáveis manipuladas como constantes em cada subintervalo. Neste caso, as variáveis manipuladas foram as vazões de hidrogênio e eteno em ambos os reatores e a vazão de 1-hexeno no primeiro reator. Para a resolução do NLP, foi utilizado o método da programação quadrática sequencial. A aplicação de restrições às variáveis manipuladas também foi investigada. Os resultados obtidos por estes investigadores estão em concordância com o que ocorre durante as frequentes transições de *grades* em ambiente industrial. Além disso, as trajetórias ótimas foram comparadas com a transição aplicando um degrau e mostraram melhoria significativa no tempo de transição. No entanto, a utilização de um método de otimização que requer de informação referente ao gradiente torna a solução do problema fortemente dependente da estimativa inicial. Além disso, a inclusão de intervalos das propriedades de interesse na função objetivo, tal como foi feito, introduz descontinuidades que podem causar problemas de convergência do método.

CERVANTES *et al.* (2000a) avaliaram transições de *grades* em um reator tubular em escala industrial para produção de PEBD. Estes investigadores modelaram a planta completa, não apenas o reator, levando em consideração os atrasos do processo. O modelo desenvolvido considerou múltiplas entradas de monômero e agentes de transferência de cadeia ao longo do comprimento do reator.

Na formulação da função objetivo, a variável levada em consideração foi a concentração de butano em uma corrente de reciclo, uma vez que esta variável permite inferir as propriedades finais do polímero. Mais especificamente, o quadrado do desvio desta variável em relação à condição nominal do novo *grade* foi integrado ao longo do tempo. Como variáveis manipuladas foram utilizadas a alimentação de butano e uma corrente de purga. Os autores relatam que este tipo de prática é comum em ambiente industrial. O NLP foi formulado por meio da abordagem simultânea. Foram investigadas duas transições, sendo uma o oposto da outra (acréscimo e decréscimo da massa molar, respectivamente). NLPs de dimensão elevada, contendo mais de 80000 variáveis, foram resolvidos com auxílio de um algoritmo de ponto interior (CERVANTES *et al.*, 2000b). Comparando-se ao que ocorre na prática industrial, uma redução significativa no tempo de transição foi obtida.

WANG *et al.* (2000) estudaram transições de *grade* em um reator de polimerização em lama em escala industrial para produção de polietileno. Da mesma forma que TAKEDA e RAY (1999), estes investigadores utilizaram a abordagem sequencial para formular o problema de otimização dinâmica e programação quadrática sequencial para solucioná-lo; todavia, a parametrização foi realizada de forma a evitar descontinuidades nas variáveis manipuladas (vazões de monômero, hidrogênio e catalisador). Para atingir este propósito, funções do tipo rampa foram adicionadas entre os subintervalos da parametrização. A principal vantagem desta abordagem foi a possibilidade de avaliar as sensibilidades e, conseqüentemente, o gradiente, uma vez que os perfis das variáveis manipuladas passam a ser suaves.

Na elaboração da função objetivo, foram levados em consideração desvios das variáveis manipuladas, variáveis de estado e propriedades finais em relação ao estado estacionário do novo *grade*. O tamanho de cada subintervalo de tempo da parametrização também foi incluído no NLP em algumas simulações. Foi observado que a inclusão do tamanho dos intervalos no problema reduz o tempo de transição. Adicionalmente, a resposta das propriedades finais exibiu *overshoot* menor.

CHATZIDOUKAS *et al.* (2003a) investigaram estratégias de transição de *grades* em um reator de leito fluidizado borbulhante para a copolimerização de eteno e 1-butenos sobre um catalisador Ziegler-Natta. Neste trabalho, dois problemas foram tratados simultaneamente. O primeiro problema foi voltado a encontrar políticas ótimas de transição de *grades*. O segundo problema objetivou sintonizar os parâmetros das malhas de controle regulatório, de forma a melhorar a solução do anterior. Para alcançar este objetivo, foi empregada uma estratégia de otimização dinâmica mista inteira (ALLGOR e BARTON, 1999), em que o pro-

blema de otimização dinâmica (problema primal) foi resolvido com auxílio do pacote gOPT/gPROMS, utilizando o a abordagem sequencial para formular o NLP. O problema de sintonizar os parâmetros das malhas de controle (problema mestre) foi resolvido com o do método de programação linear mista inteira no pacote GAMS/CPLEX. A função objetivo a ser minimizada consistiu de desvios absolutos das propriedades de interesse em relação ao valor desejado. Não foram incluídos termos referentes às variáveis manipuladas na função objetivo. A vazão de hidrogênio e razão de comonômero foram utilizadas para controlar as propriedades de interesse MI e densidade, respectivamente.

Para fins comparativos, os autores realizaram a síntese das malhas de controle por meio da técnica da matriz de ganhos relativos (BRISTOL, 1966) e em seguida realizaram a otimização dinâmica com a configuração obtida. Foi observado que, com esta configuração ótima, a solução obtida gerou uma quantidade de polímero fora da especificação maior do que a solução obtida utilizando a estratégia de otimização dinâmica mista inteira. A partir desta observação, os autores enfatizaram a necessidade de que os dois problemas mencionados anteriormente sejam abordados de forma conjunta. Por último, os autores observaram com que as transições são realizadas pode afetar os perfis de operação.

Em um trabalho posterior, CHATZIDOUKAS *et al.* (2003b) utilizaram a mesma metodologia desenvolvida no trabalho anterior para realizar o planejamento de produção em uma unidade industrial. Desta vez, o problema de programação linear mista inteira foi utilizado para encontrar a sequência ótima de transições durante campanhas de operação. Foi alcançada uma redução significativa na quantidade de polímero fora de especificação durante as campanhas. Também notou-se que, nas trajetórias ótimas obtidas, a densidade varia monotonicamente (só aumenta ou só diminui), o que não foi observado para o índice de fluidez.

HEUI-SEOK *et al.* (2003) investigaram transições de *grades* em uma planta de polimerização de PEAD em lama. Estes investigadores utilizaram uma abordagem baseada em duas camadas hierárquicas. Na primeira camada foi realizada uma otimização estacionária para encontrar os valores das variáveis correspondentes ao novo *grade*. Na camada inferior, foi realizada a otimização dinâmica em si a fim de se encontrar as trajetórias ótimas das vazões de hidrogênio, eteno e comonômero. Estes autores empregaram funções objetivo quadráticas, penalizando desvios do MI, densidade e variáveis manipuladas na condição do novo *grade*. O NLP foi formulado por meio da abordagem sequencial. Adicionalmente, o tempo de transição também foi utilizado como variável na otimização, o que, segundo os autores, resultou em transições com perfis sem *overshoots* e *undershoots*.

GISNAS *et al.* (2003) investigaram transições de *grade* na polimerização do polietileno em fase gasosa. Assim como HEUI-SEOK *et al.* (2003), estes autores resolveram um problema de otimização estacionária previamente. Contudo, a função objetivo formulada no problema de otimização dinâmica levou em consideração o tempo de transição ou a quantidade de *off-spec* produzida. Também foram averiguados dois conjuntos de variáveis manipuladas, resultando em um total de quatro problemas abordados. As variáveis manipuladas foram parametrizadas com números de subintervalos diferentes para cada problema, utilizando a abordagem sequencial. A variável utilizada para caracterizar o *grade* foi o MI. Os autores chegaram à conclusão de que a inclusão da vazão de saída de polímero do reator e corrente de sangria como variáveis manipuladas não altera significativamente o tempo de transição e a quantidade de *off-spec* produzido. Por fim, observou-se que a solução do problema de otimização dinâmica é função das restrições aplicadas ao processo.

BONVIN *et al.* (2005), baseados no modelo estudado por GISNAS *et al.* (2003) estudaram as transições rastreando as condições necessárias para otimalidade. De forma simplificada, este método baseia-se em modificar as variáveis manipuladas iterativamente, a fim de que as condições de otimalidade sejam satisfeitas. A grande desvantagem desta abordagem é a dependência de medições e cálculo de sensibilidades, o que pode ser inviável, a depender da complexidade da modelagem empregada e do processo existente.

PRATA A. *et al.* (2008) realizaram um estudo de planejamento de produção e transições de *grades*. Os autores não deram informações do processo estudado por motivos de confidencialidade. No entanto, os autores mencionaram que o modelo levado em consideração possui similaridade com o modelo de MCAULEY e MACGREGOR (1992). Para a formulação do problema de programação não linear mista inteira, foi utilizado um esquema de discretização baseado em *single and multiple shooting* na abordagem sequencial (OLDENBURG e MARQUARDT, 2005). Diferentemente dos trabalhos anteriores, na formulação da função objetivo foram incluídos termos referentes ao tempo de produção, quantidade de matéria prima utilizada e quantidade de produto fora de especificação. As propriedades de interesse que caracterizam o *grade* foram inseridas como restrições.

Os autores formularam ainda três problemas: o primeiro problema foi o de programação de produção fixa; o segundo sendo a programação de produção variável a ser otimizada; o terceiro problema foi o mais complexo de todos, em que a data de entrega dos produtos também entrou na formulação. A resolução do problema foi realizada com o pacote DyOS (BRENDDEL *et al.*, 2003), que possui interface para os

códigos CPLEX para resolver o problema de programação não linear mista inteira (problema mestre); NPSOL (GILL *et al.*, 1986) e SNOPT (GILL *et al.*, 2005) para resolver o NLP (problema primal). Quanto maior foi a complexidade do problema formulado, maior foram o tempo e o esforço computacional exigidos. Os autores enfatizaram a aplicabilidade da metodologia utilizada em tempo real com curtos horizontes de tempo.

ALI *et al.* (2010) usaram um modelo simplificado para desenvolver uma estratégia de controle das transições de *grades* na polimerização do PP em massa. As trajetórias ótimas das variáveis manipuladas (hidrogênio e catalisador) foram obtidas *off-line* com o auxílio da resolução de um NLP, parametrizando as variáveis manipuladas e utilizando a abordagem sequencial. Foi utilizado o esquema de controle generalizado baseado em modelo (LEE e SULLIVAN, 1988). A variável de interesse para caracterizar o *grade* foi a viscosidade do polímero. Os autores ressaltaram a viscosidade como uma variável representativa da massa molar média do polímero.

A função objetivo foi formulada exclusivamente com base na viscosidade do polímero e na conversão, que é uma variável importante do ponto de vista econômico do processo. Para garantir que o estado estacionário atingido fosse economicamente viável, os autores incluíram um termo referente à conversão no tempo final da simulação. É importante salientar que a penalização da conversão ao longo da transição pode comprometer, e mais especificamente retardar, a transição, resultando em grande quantidade de *off-spec*. Na formulação do NLP, o tempo de mudança das variáveis manipuladas também foi incluído. Neste trabalho os autores não deram detalhes específicos sobre o método utilizado para resolver o NLP.

TOULOUPIDES *et al.* (2011) averiguaram transições de *grade* em uma série de reatores *loop* para polimerização do eteno com 1-hexeno sobre um catalisador Ziegler-Natta em lama. Para a formulação e resolução do NLP, os autores utilizaram a abordagem sequencial e a técnica de programação quadrática sequencial, respectivamente. A propriedade utilizada para caracterizar o *grade* foi a densidade; desta forma, a variável manipulada escolhida foi a vazão de comonômero (1-hexeno). O tempo de transição também foi incluído na função objetivo. Os autores implementaram a política de operação ótima obtida na série de reatores em escala piloto, sendo observado que os dados simulados estavam em concordância com a resposta obtida na planta, o que evidenciou a acurácia do modelo desenvolvido para representar o processo.

ZHENGSHUN *et al.* (2012) propuseram uma modelagem baseada em modelo auto-regressivo com entradas exógenas e redes neurais artificiais, para representar o processo de polimerização do etileno em um reator de leito fluidizado borbulhante e realizar um estudo das transições de *grades*. O modelo baseado em dados relacionava as variáveis manipuladas (neste caso, as razões hidrogênio/monômero e comonômero/monômero) com as variáveis de estado e as propriedades finais de interesse.

Os autores argumentam que a grande vantagem desta abordagem está no fato de não ser necessário realizar a integração de equações diferenciais de um modelo fenomenológico. Desta forma, o esforço computacional pode ser reduzido consideravelmente. Para fins comparativos, os autores solucionaram o mesmo problema utilizando a abordagem sequencial. Em termos de tempo computacional, a técnica apresentada obteve resultados muito satisfatórios reduzindo o tempo de processamento de 186.10 segundos para 28.13 segundos. A metodologia apresentada possui características atraentes do ponto de vista da aplicabilidade em ambiente industrial, devido à disponibilidade de dados históricos de operação do processo, o que torna possível a elaboração de modelos baseados em dados.

XU *et al.* (2013) aplicaram um método de otimização híbrido baseado em exame de partículas (PSO)(EBERHART e KENNEDY, 1995) e método da região de confiança (*Trust region*) para solucionar o problema de otimização dinâmica formulado a partir da discretização das variáveis manipuladas e variáveis de estado. Neste caso, a abordagem simultânea foi utilizada para formular o NLP que representava a transição de *grades*. Os autores enfatizam que a aplicação de um método heurístico combinado com um método baseado em gradiente melhora a convergência do algoritmo. Além disso, a solução ótima obtida tem maior probabilidade de ser um ótimo global, devido às características de busca global do PSO. O processo estudado por estes autores foi a polimerização do polietileno em lama.

LIAO *et al.* (2013) desenvolveram uma estratégia de transição de *grades*, combinando conhecimento heurístico a respeito do processo de polimerização em lama do polietileno e otimização dinâmica. Na etapa inicial da transição, um conjunto de regras heurísticas foi utilizado. Logo em seguida, foi solucionado um problema de otimização dinâmica, para encontrar as trajetória ótimas das variáveis manipuladas. Os autores utilizaram regras heurísticas, a fim de evitar *overshoots* excessivos, os quais deterioram a qualidade do polímero. Na formulação da função objetivo, foram levadas em consideração propriedades cumulativas e instantâneas, bem como o tempo de transição e as propriedades finais obtidas na extrusora. Os autores utilizaram programação quadrática sequencial para resolver o NLP.

SHI *et al.* (2016a) estudaram transições de *grade* na polimerização em solução do polietileno em um reator do tipo *loop*. Os autores desenvolveram um modelo cinético completo para a copolimerização do eteno com 1-octeno. Adicionalmente, um modelo de equilíbrio de fases foi utilizado. A incorporação deste modelo teve como finalidade impor restrições operacionais na resolução do problema. Foram realizadas simulações de transição em único estágio; ou seja, uma única transição no horizonte de tempo, e transições múltiplas no horizonte de tempo, em múltiplos estágios. Neste último caso, longos horizontes de tempo foram simulados. Os autores formularam um NLP e o resolveram por meio da abordagem simultânea, utilizando colocação ortogonal em elementos finitos. Os autores ressaltam que a vantagem da abordagem simultânea em relação à abordagem sequencial é a facilidade de lidar com restrições impostas as variáveis de estado do modelo. Por outro lado, a dimensão do NLP aumenta consideravelmente (mais de 150.000 variáveis de estado neste caso). Para a solução do NLP, os autores utilizaram o pacote IPOPT (*Interior Point Optimizer*) (WÄCHTER, 2009).

Na simulação e otimização das transições em simples e múltiplos estágios, a função objetivo levou em consideração desvios das variáveis manipuladas e variáveis de estado em relação à condição do *grade* no novo estado estacionário. Pesos foram introduzidos, a fim de obter um compromisso entre a minimização do tempo de transição e a suavidade das variáveis manipuladas.

Dando continuidade ao trabalho anterior, SHI *et al.* (2016b) realizaram o mesmo estudo admitindo incertezas no processo. Para isto, utilizaram uma técnica de otimização robusta acoplada à otimização dinâmica. Os autores enfatizaram que a presença de incertezas no processo pode exercer influência negativa no tempo de transição. Também foi evidenciado o alto custo computacional exigido, dificultando a implementação da estratégia desenvolvida *online*.

TORRAGA e GIUDICI (2016) estudaram transições de *grades* na polimerização do PP em um reator do tipo *loop*. Estes autores utilizaram a função objetivo formulada por MCAULEY e MACGREGOR (1992), que penalizava desvios do MI instantâneo e cumulativo. Uma vez que foi estudada uma homopolimerização, apenas o índice de fluidez foi incluído na otimização. Desta forma, a vazão de hidrogênio foi a única variável manipulada. Os autores concluíram que a duração da ação das variáveis manipuladas tem forte influência no tempo de transição.

## 2.7 Comentários finais

Nesta revisão de literatura, foram abordados os principais aspectos sobre poliolefinas, principalmente PE e PP, incluindo as pesquisas iniciais e a descrição dos processos. Com relação ao PP, suas propriedades devem ser ajustadas de forma a atender certas exigências do mercado consumidor, dada a enorme versatilidade destes materiais.

Industrialmente, vários *grades* de PP são produzidos no mesmo processo. As variáveis utilizadas para caracterizar os *grades* de PP são comumente o MI e o XS. Estas variáveis são importantes, pois estão relacionadas à processabilidade, desempenho mecânico e à aparência da resina. Surpreendentemente, em ambiente industrial as frequente transições de *grades* são realizadas quase sempre com base na experiência de operadores.

Uma vez que existem modelos na literatura para o cálculo das variáveis que caracterizam o *grade*, torna-se atraente a formulação de problemas de otimização dinâmica para encontrar políticas ótimas de operação durante as transições, o que pode minimizar o tempo de transição e, conseqüentemente, a quantidade de produto fora de especificação, resultando no aumento da lucratividade da planta.

Na literatura consultada, não foi encontrado qualquer estudo de transição de *grades* referente ao processo LIPP-SHAC, sendo esta a principal motivação da presente dissertação. Com relação à metodologia utilizada para a resolução do problema de otimização dinâmica, grande parte dos investigadores utilizou a abordagem sequencial e métodos determinísticos de otimização para solucionar o problema. Por esta razão, outra motivação desta dissertação é o uso da abordagem sequencial em conjunto com um método heurístico de otimização. Adicionalmente, nenhum dos estudos prévios considerou a variável XS, fundamental para a especificação de qualidade de resinas de PP. Este fato também constitui aspecto de grande relevância para este trabalho.



# Capítulo 3

## Modelo Fenomenológico

Neste capítulo, o modelo referente ao processo LIPP-SHAC é descrito detalhadamente. Aspectos referentes à cinética de polimerização, à técnica dos momentos, aos balanços de massa e energia, às malhas de controle regulatório e propriedades que caracterizam os *grades* são abordados. Deve-se salientar que a principal diferença em relação aos modelos estudados por PRATA *et al.* (2009b) e DUTRA *et al.* (2014) reside no fato de que o presente modelo considera a ativação/desativação do catalisador por hidrogênio e aditivos, o que o torna mais condizente com o processo real. Por fim, alguns testes preliminares na forma de simulações dinâmicas são realizados, com o objetivo de averiguar a consistência do modelo proposto e a sensibilidade das variáveis.

### 3.1 Hipóteses simplificadoras

As hipóteses simplificadoras servem para facilitar a representação do problema abordado. Contudo, deve haver um compromisso entre o nível de simplificação e a acurácia na descrição do fenômeno em questão. O nível de complexidade de um modelo matemático tem relação direta com a dificuldade para sua resolução. Com relação à modelagem do processo LIPP-SHAC, DUTRA *et al.* (2014) utilizaram as seguintes hipóteses simplificadoras:

- Sistema reacional constituído de três fases (gasosa, líquida e sólida) em equilíbrio termodinâmico;
- Reações ocorrem na fase sólida e não há efeitos difusivos;

- Mistura perfeita e ideal (calor de mistura é nulo), na forma de modelo de parâmetro concentrado, sem variação espacial das variáveis de estado;
- Distribuição de tempo de residência idêntica à distribuição do CSTR ideal;
- Dinâmica térmica desprezível dos tubos e conexões;
- Não é considerado acúmulo no condensador (dinâmica desprezível);
- Não há acúmulo na jaqueta (dinâmica desprezível)
- Trabalho de eixo desprezível;
- Termos relativos às energias cinética e potencial podem ser negligenciados;
- Alimentação constituída de propeno puro;
- Não há borbulhamento;
- Aditividade de volumes.

Apesar de já exposto no Capítulo 2, na Figura 3.1 é mostrada com mais detalhes a representação do processo, incluindo as malhas de controle regulatório.

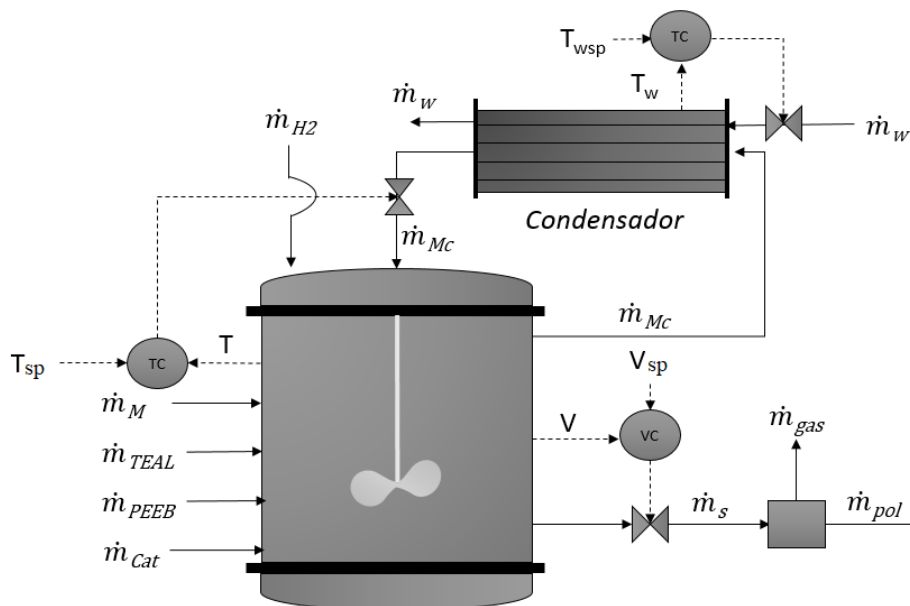


Figura 3.1: Representação esquemática detalhada do processo LIPP-SHAC. Adaptado de DUTRA *et al.* (2014).

## 3.2 Modelo cinético

O modelo cinético proposto se refere à homopolimerização do propeno em massa, utilizando um sistema catalítico Ziegler-Natta de quarta geração. Adicionalmente, são utilizados TEAL e PEEB como aditivos. São consideradas as etapas de iniciação da cadeia, propagação, transferência (para o hidrogênio, para o monômero e espontânea) e desativação do sítio. Além disso, o modelo considera apenas um único tipo de sítio (DUTRA *et al.*, 2014).

Tabela 3.1: Modelo cinético proposto para representar a polimerização do propeno.

| Etapa         | Reação                                   | Taxa             |
|---------------|------------------------------------------|------------------|
| Iniciação     | $C + M \xrightarrow{k_c} P_1$            | $k_c MC$         |
| Propagação    | $P_i + M \xrightarrow{k_p} P_{i+1}$      | $k_p MP_i$       |
| Transferência | $P_i + H_2 \xrightarrow{k_{tH}} D_i + C$ | $k_{tH} H_2 P_i$ |
|               | $P_i + M \xrightarrow{k_{tM}} D_i + C$   | $k_{tM} MP_i$    |
|               | $P_i \xrightarrow{k_{ts}} D_i + C$       | $k_{ts} P_i$     |
| Desativação   | $P_i \xrightarrow{k_d} D_i$              | $k_d P_i$        |

Na Tabela 3.1,  $C$ ,  $M$  e  $H_2$  representam a concentração de sítios ativos, de monômero e de hidrogênio, respectivamente. O subscrito  $i$  representa o tamanho de cadeia,  $i = 1, 2, \dots, \infty$ .  $P_i$  e  $D_i$  são as concentrações de cadeias de polímero vivo e morto com tamanho  $i$ , respectivamente. A expressão da constante da taxa é dada pela Lei de Arrhenius. Para a etapa  $j$  ( $j = c, tH, tM, ts$  e  $td$ ), a equação da constante da taxa pode ser dada por:

$$k_j(T) = k_{j0} e^{-\frac{E_j}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right)} \quad (3.1)$$

Na Equação 3.1,  $k_{j0}$  e  $E_j$  são o fator pré-exponencial e a energia de ativação da etapa  $j$ , respectivamente.  $R$  é a constante universal dos gases;  $T$  e  $T_{ref}$  são as temperaturas do reator e temperatura de referência, respectivamente.

No modelo cinético considerado por DUTRA *et al.* (2014), não foi considerado o efeito do hidrogênio e aditivos na atividade do catalisador. No entanto, a atividade catalítica é influenciada pela concentração de hidrogênio, que tem o efeito de ativar o catalisador Ziegler-Natta (SEVERN e JONES JR, 2010; POSCH, 2017). Adicionalmente, os aditivos TEAL e PEEB também influenciam a atividade do catalisador (SAMSON *et al.*, 1999). Estes efeitos foram representados matematicamente

por um fator adimensional  $f$  que multiplica a constante de propagação  $k_p$ :

$$f = \left[ 1 + a_1 \left( \frac{H_2}{a_2 + H_2} \right) - a_3 \left( \frac{TEAL}{PEEB} - a_4 \right)^2 \right] \quad (3.2)$$

$$k_p(T, H_2, TEAL, PEEB) = f k_{p0} e^{-\frac{E_p}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right)} \quad (3.3)$$

Em que  $TEAL$  e  $PEEB$  são as massas de TEAL e PEEB no reator, respectivamente e  $a_l$  ( $l = 1, 2, 3, 4$ ) são constantes características do processo e sistema catalítico. De acordo com a Equação 3.2, o hidrogênio tem o efeito de ativar o catalisador, enquanto TEAL e PEEB atuam de forma contrária. Adicionalmente, existe um valor da razão  $TEAL/PEEB$  que não causa nenhum efeito na atividade catalítica.

Com base no modelo cinético da Tabela 3.1, as taxas de reação para as espécies envolvidas podem ser obtidas:

*Monômero* ( $R_M$ )

$$R_M = - \left( k_c M C + k_p M \sum_{i=1}^{\infty} P_i \right) \quad (3.4)$$

*Sítios ativos* ( $R_C$ )

$$R_C = -k_c M C + (k_{tH} H_2 + k_{tM} M + k_{ts}) \sum_{i=1}^{\infty} P_i \quad (3.5)$$

*Hidrogênio* ( $R_H$ )

$$R_H = -k_{tH} H_2 \sum_{i=1}^{\infty} P_i \quad (3.6)$$

*Polímero vivo* ( $R_p$ )

$$R_P = k_c M C - (k_p M + k_{tH} H_2 + k_d + k_{ts}) P_1 \quad (i = 1) \quad (3.7)$$

$$R_P = k_p M P_{i-1} - (k_p M + k_{tH} H_2 + k_d + k_{ts}) P_i \quad (i > 1) \quad (3.8)$$

*Polímero morto*

$$R_D = (k_{tH}H_2 + k_{tM}M + k_d + k_{ts}) \sum_{i=1}^{\infty} P_i \quad (3.9)$$

### 3.3 Método dos momentos

As propriedades de determinado polímero são diretamente relacionadas à sua MWD. Para a maioria dos mecanismos de polimerização, os balanços populacionais e a técnica dos momentos são as principais métodos de caracterizar a MWD (SOARES *et al.*, 2007). O método dos momentos é aplicável quando há interesse em descrever apenas as médias da distribuição. De uma forma geral, o momento de ordem  $\kappa$  ( $\eta_\kappa$ ) de uma distribuição  $\zeta(x)$  é representado por:

$$\eta_\kappa = \sum_{x=1}^{\infty} x^\kappa \zeta(x) \quad (3.10)$$

Analogamente, os momentos de ordem  $\kappa$  das distribuições de tamanho de cadeias de polímero vivo e morto são representados respectivamente por  $\lambda_\kappa$  e  $\mu_\kappa$ . Matematicamente:

$$\lambda_\kappa = \sum_{i=1}^{\infty} i^\kappa P_i \quad (3.11)$$

$$\mu_\kappa = \sum_{i=1}^{\infty} i^\kappa D_i \quad (3.12)$$

Multiplicando as taxas de polímero vivo e morto, Equações 3.7 a 3.9, pelos seus respectivos momentos e fazendo algumas manipulações algébricas, obtêm-se as expressões para as taxas de geração dos momentos de polímero vivo e morto, Equações 3.13 a 3.18. O leitor interessado em deduções no método dos momentos deve consultar REGINATO (2001), SOARES *et al.* (2007) e ROSA (2013).

*Polímero Vivo*

$$R_{\lambda_0} = k_c MC - (k_{tH}H_2 + k_{ts} + k_d) \lambda_0 \quad (3.13)$$

$$R_{\lambda_1} = k_c MC + k_p M \lambda_0 - (k_{tH}H_2 + k_{ts} + k_d) \lambda_1 + k_{tM}M (\lambda_0 - \lambda_1) \quad (3.14)$$

$$R_{\lambda_2} = k_c MC + k_p M (2\lambda_1 + \lambda_0) - (k_{tH} H_2 + k_{ts} + k_d) \lambda_2 - k_{tM} M (\lambda_0 - \lambda_2) \quad (3.15)$$

*Polímero Morto*

$$R_{\mu_0} = (k_{tH} H_2 + k_{tM} M + k_{ts} + k_d) \lambda_0 \quad (3.16)$$

$$R_{\mu_1} = (k_{tH} H_2 + k_{tM} M + k_{ts} + k_d) \lambda_1 \quad (3.17)$$

$$R_{\mu_2} = (k_{tH} H_2 + k_{tM} M + k_{ts} + k_d) \lambda_2 \quad (3.18)$$

Para caracterizar as médias das distribuições de polímero vivo e morto, os momentos de ordem  $\kappa = 0, 1$  e  $2$  são suficientes. Como pode ser observado, após a aplicação do método dos momentos um número finito de equações é obtido, o que simplifica o modelo consideravelmente.

### 3.4 Balanços de massa

No âmbito do reator, os balanços de massa descrevem o comportamento do processo em escala macroscópica. De acordo com a Figura 3.1, os seguintes balanços dinâmicos podem ser obtidos:

*Balanço de massa global*

$$\frac{d(\rho V)}{dt} = \dot{m}_M + \dot{m}_H + \dot{m}_{TEAL} + \dot{m}_{PEEB} - \dot{m}_s \quad (3.19)$$

Na Equação 3.19,  $V$  representa o volume do reator;  $\dot{m}_M$ ,  $\dot{m}_H$ ,  $\dot{m}_{TEAL}$ ,  $\dot{m}_{PEEB}$  e  $\dot{m}_s$  representam as vazões mássicas de monômero, hidrogênio, catalisador, TEAL, PEEB e lama saindo do reator, respectivamente. Adicionalmente,  $\rho$  é a densidade da lama.

Se  $Cat$  é a concentração total de espécies catalíticas ativas,  $M$  a concentração de monômero e  $H_2$  a concentração de hidrogênio, os correspondentes balanços para estas espécies são dados por:

*Balanço de espécies catalíticas ativas*

$$\frac{d(VCat)}{dt} = \frac{\dot{m}_{cat}}{PM_{Cat}} \times 10^3 - \left( \frac{\dot{m}_s}{\rho} \right) Cat - k_d VCat \quad (3.20)$$

*Balanço de monômero*

$$\frac{d(VM)}{dt} = \frac{\dot{m}_M - w_M \dot{m}_s}{PM_M} \times 10^3 - (k_p + k_{tM})VMCat \quad (3.21)$$

*Balanço de hidrogênio*

$$\frac{d(VH_2)}{dt} = \frac{\dot{m}_H}{PM_H} \times 10^3 - \left( \frac{\dot{m}_s}{\rho} \right) H_2 - k_{tH}VH_2Cat \quad (3.22)$$

Nas Equações 3.20 a 3.22,  $PM_{Cat}$ ,  $PM_H$  e  $PM_M$  representam as massas molares de catalisador, hidrogênio e monômero, respectivamente.  $w_M$  é a fração mássica de monômero na corrente de lama.

*Balanço de polímero*

$$\frac{d(Pol)}{dt} = R_{Pol} - \dot{m}_{Pol} \quad (3.23)$$

$$R_{pol} = k_p PM_M VMCat \quad (3.24)$$

*Balanços de aditivos*

$$\frac{d(TEAL)}{dt} = \dot{m}_{TEAL} - \left( \frac{TEAL}{Pol} \right) \dot{m}_{Pol} \quad (3.25)$$

$$\frac{d(PEEB)}{dt} = \dot{m}_{PEEB} - \left( \frac{PEEB}{Pol} \right) \dot{m}_{Pol} \quad (3.26)$$

*Balanços no separador de gases*

$$\dot{m}_{Pol} = \dot{m}_s - \dot{m}_{gas} \quad (3.27)$$

$$\dot{m}_{gas} = (1 - w_M) \dot{m}_s \quad (3.28)$$

*Densidade da lama*

$$\rho = w_M \rho_M + w_{Pol} \rho_{Pol} \quad (3.29)$$

Nas Equações 3.23 a 3.29,  $Pol$  e  $R_{Pol}$  representam o total de polímero dentro do reator e a taxa de polimerização, respectivamente.  $\dot{m}_{Pol}$  é a corrente de polímero e  $\dot{m}_{gas}$  é a corrente de gases no separador.  $w_{Pol}$  é a fração mássica de polímero na corrente de lama e  $\rho_{Pol}$  é sua densidade.

De acordo com ROSA (2013), a quantidade de espécies catalíticas ativas pode ser representada matematicamente por  $Cat = \lambda_0 + C$ . Entretanto,  $\lambda_0 \gg C$ , o que implica que  $Cat \approx \lambda_0$ . Por esta razão, a Equação 3.30 é obtida. É possível obter os demais balanços de momentos a partir das taxas de momentos mostradas na seção 3.3.

*Balanço de momentos para o polímero vivo e polímero morto*

$$\frac{d(V\lambda_0)}{dt} = \frac{d(VCat)}{dt} \quad (3.30)$$

$$\begin{aligned} \frac{d(V\lambda_1)}{dt} &= [k_p M \lambda_0 - (k_{tH} H_2 + k_{ts} + k_d) \lambda_1 + k_{tM} M (\lambda_0 - \lambda_1)] V \\ &- \lambda_1 \left( \frac{\dot{m}_s}{\rho} \right) \end{aligned} \quad (3.31)$$

$$\begin{aligned} \frac{d(V\lambda_2)}{dt} &= [k_p M (2\lambda_1 + \lambda_0) - (k_{tH} H_2 + k_{ts} + k_d) \lambda_2 - k_{tM} M (\lambda_0 - \lambda_2)] V \\ &- \lambda_2 \left( \frac{\dot{m}_s}{\rho} \right) \end{aligned} \quad (3.32)$$

$$\frac{d(V\mu_0)}{dt} = \lambda_0 (k_{tH} H_2 + k_{tM} M + k_{ts} + k_d) V - \mu_0 \left( \frac{\dot{m}_s}{\rho} \right) \quad (3.33)$$

$$\frac{d(V\mu_1)}{dt} = \lambda_1 (k_{tH} H_2 + k_{tM} M + k_{ts} + k_d) V - \mu_1 \left( \frac{\dot{m}_s}{\rho} \right) \quad (3.34)$$

$$\frac{d(V\mu_2)}{dt} = \lambda_2 (k_{tH} H_2 + k_{tM} M + k_{ts} + k_d) V - \mu_2 \left( \frac{\dot{m}_s}{\rho} \right) \quad (3.35)$$

### 3.5 Balanços de energia

Nas reações de polimerização, a etapa de propagação é responsável pela liberação de grande quantidade de calor (reação exotérmica). Por esta razão, a temperatura é uma variável de grande importância para a operação destes reatores. Do ponto de vista da segurança operacional, a remoção ineficiente do calor liberado pode acarretar em perda de controle da temperatura (*runaway*) (MELO *et al.*, 2003). Isso ocorre porque estes sistemas são caracterizados por elevado calor de reação e elevada energia de ativação, fazendo com que variações pequenas na temperatura ocasionem grande aumento nas taxas de geração de calor (HUTCHINSON e PENLIDIS, 2007). Além disso, as propriedades finais do polímero final obtido também dependem fortemente da temperatura (SCHORK, 1994).

O projeto de sistemas de remoção de calor é assunto fundamental para os processos de polimerização. Em reatores de dimensão elevada, isto torna-se ainda mais pertinente, uma vez que a razão área superficial/volume é baixa, compromete-



tendo a eficiência da troca térmica. Quando este é o caso, a utilização de jaqueta de resfriamento para a remoção de calor é ineficiente. Como consequência, faz-se necessária a utilização de dispositivos adicionais, como por exemplo condensadores de refluxo, trocadores de calor, bobinas de resfriamento ou defletores (HUTCHINSON e PENLIDIS, 2007). Para o processo estudado, a remoção de calor é feita com auxílio de um condensador de refluxo localizado no topo do reator, conforme ilustrado na Figura 3.1. Fazendo balanços de energia no reator e condensador, podem obtidas as seguintes equações.

*Temperatura do reator*

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\dot{m}_M c_{p,M}(T_e)(T_e - T) + (-\Delta H)R_{pol} - Q_1}{PM_M c_{p,M}(T)VM + c_{p,Pol}(T)Pol} \quad (3.36)$$

$$Q_1 = \dot{m}_{M_c} [c_{p,M}(T)(T - T_c) + \lambda_M(T)] \quad (3.37)$$

*Temperatura do condensador*

$$\frac{dT_c}{dt} = \frac{Q_1 - Q_2}{M_c c_{p,M}(T_c)} \quad (3.38)$$

$$Q_2 = UA(T_c - T_w) \quad (3.39)$$

*Temperatura da camisa*

$$\frac{dT_w}{dt} = \frac{\dot{m}_w c_{p,w}(T_{we})(T_{we} - T_w) + Q_2}{M_{cw} c_{p,w}(T_w)} \quad (3.40)$$

Nas Equações 3.36 a 3.40,  $c_{p,M}$ ,  $c_{p,w}$  e  $c_{p,Pol}$  são as capacidades caloríficas do monômero, água e polímero, respectivamente.  $T$ ,  $T_e$ ,  $T_c$  são as temperaturas do reator, da alimentação do monômero e do condensador, respectivamente.  $T_w$  e  $T_{we}$  representam a temperatura da camisa e temperatura da corrente de alimentação da camisa, respectivamente.  $M_c$  é a massa de monômero no condensador e  $M_{cw}$  é a massa de água na camisa.  $\dot{m}_{M_c}$  e  $\dot{m}_w$  representam a vazão de monômero no condensador e de água na camisa.  $UA$  é o coeficiente global de troca térmica.  $Q_1$  e  $Q_2$  são a quantidade de calor retirada pelo condensador e a quantidade de calor retirada pela camisa de refrigeração do condensador, respectivamente.  $\lambda_M$  é o calor latente de vaporização do monômero.

Para a representação das propriedades físicas, um conjunto de correlações empíricas pode ser encontrado na literatura. As Equações 3.41 a 3.47 foram baseadas nos trabalhos de MATTOS NETO e PINTO (2000) e WILKINSON e DOLE (1962)

apud PRATA (2009a).

### *Propriedades físicas*

$$\rho_M(T) = -1.0878 \times 10^{-5}T^2 + 4.7376 \times 10^{-3}T + 6.0983 \times 10^{-2} \quad (3.41)$$

$$\rho_{Pol}(T) = -2.0888 \times 10^{-6}T^2 + 9.5767 \times 10^{-4}T + 8.0950 \times 10^{-1} \quad (3.42)$$

$$c_{p,M}(T) = 1.98685 \times 10^{-3}\Omega(T)^{-2} + 0.646454 - 0.846918\Omega(T) + 1.3177\Omega(T)^2 - 3.00842\Omega(T)^3 + 14.04220\Omega(T)^4 - 17.4783\Omega(T)^5 \quad (3.43)$$

$$c_{p,pol}(T) = 0.3669 + 0.00242(T - 273.15) \quad (3.44)$$

$$c_{p,w}(T) = 3.6653 - 2.77195 \times 10^{-2}T_w + 1.07756 \times 10^{-4}T_w^2 - 1.87210 \times 10^{-7}T_w^3 - 1.24269 \times 10^{-10}T_w^4 \quad (3.45)$$

$$\lambda_M(T) = \frac{2.6380 \times 10^7}{4.1855PM_M} \Omega(T)^{0.37261} \quad (3.46)$$

$$\Omega(T) = 1 - \frac{T}{364.9} \quad (3.47)$$

## 3.6 Propriedades finais

As propriedades finais que caracterizam os *grades* de homopolímero de PP são o MI e o XS. Não menos importantes são o peso molecular ponderal médio e o peso molecular numérico médio,  $M_w$  e  $M_n$ , respectivamente. A razão entre estas duas variáveis representa a variável conhecida como índice de polidispersão (PD), a qual está relacionada ao alargamento da MWD. Valores altos de PD indicam que a MWD é larga; em contrapartida, valores baixos são indicativos de MWDs estreitas (MALPASS e BAND, 2012).

As propriedades mencionadas anteriormente são calculadas como mostrado nas Equações 3.48 a 3.52:

$$M_w = PM_M \left( \frac{\lambda_2 + \mu_2}{\lambda_1 + \mu_1} \right) \quad (3.48)$$

$$M_n = PM_M \left( \frac{\lambda_1 + \mu_1}{\lambda_0 + \mu_0} \right) \quad (3.49)$$

$$PD = \frac{M_w}{M_n} \quad (3.50)$$

$$\log(MI) = d_1 \log(M_w) + d_2 \quad (3.51)$$

$$\frac{d(XS)}{dt} = \frac{R_p}{Pol} \left[ XS^R + k_{xs} \left( \frac{TEAL}{PEEB} - 1 \right) - XS \right] \quad (3.52)$$

Nas Equações 3.48 a 3.52,  $d_1$ ,  $d_2$ ,  $XS_R$  e  $k_{xs}$  são parâmetros.

### 3.7 Controle regulatório

De acordo com HUTCHINSON e PENLIDIS (2007), polimerizações são frequentemente realizadas em condições operacionais instáveis. LEIZA e PINTO (2008) mencionam que as instabilidades são relacionadas a efeitos térmicos, viscosos, hidrodinâmicos e cinéticos. Conforme mencionado na seção 3.5, a instabilidade térmica surge devido ao baixo coeficiente de troca térmica e à elevada quantidade de calor liberado. Adicionalmente, é comum o forte acoplamento entre estes efeitos, principalmente em processos em massa, em que a taxa de polimerização é elevada.

Particularmente, o processo em questão opera em região de instabilidade. A operação do mesmo de forma segura é garantida por meio de malhas de controle regulatório que o estabilizam. Esse tipo de malha de controle serve para manter as principais variáveis do processo nos seus respectivos *setpoints* garantindo a segurança do processo (SEBORG *et al.*, 2010; SKOGESTAD e POSTLETHWAITE, 2005).

De forma a representar o processo real com maior fidelidade, o modelo aqui abordado inclui três malhas de controle regulatório na forma de controladores com ação proporcional e integral (PI), como mostram as Equações 3.53 a 3.55. As variáveis controladas são  $V$ ,  $T$  e  $T_w$ . As respectivas variáveis manipuladas são  $\dot{m}_s$ ,  $\dot{m}_{M_c}$  e  $\dot{m}_w$  como na planta industrial.

$$\dot{m}_s - \dot{m}_{sref} = k_{ps} \left[ (V - V_{sp}) + \frac{1}{\tau_s} \int (V - V_{sp}) dt \right] \quad (3.53)$$

$$\dot{m}_{M_c} - \dot{m}_{M_cref} = k_{pM_c} \left[ (T - T_{sp}) + \frac{1}{\tau_{M_c}} \int (T - T_{sp}) dt \right] \quad (3.54)$$

$$\dot{m}_w - \dot{m}_{wref} = k_{pw} \left[ (T_w - T_{wsp}) + \frac{1}{\tau_w} \int (T_w - T_{wsp}) dt \right] \quad (3.55)$$

Nestas equações,  $k_{ps}$ ,  $k_{pM_c}$  e  $k_{pw}$  são os ganhos dos controladores.  $\tau_{M_c}$ ,  $\tau_s$  e  $\tau_w$  são os tempos integrais;  $\dot{m}_{sref}$ ,  $\dot{m}_{M_cref}$  e  $\dot{m}_{wref}$  são os valores de referência das variáveis manipuladas. As Equações 3.53 a 3.55 foram derivadas e integradas juntamente com as demais equações do modelo nas simulações em que foi considerado operação não isotérmica. Caso contrário, a malha de controle regulatório estava desligada (malha aberta).

### 3.8 Testes preliminares

Com o intuito de observar o comportamento dinâmico das variáveis que caracterizam os *grades* frente às mudanças nas variáveis do processo (análise de sensibilidades), foram feitas algumas simulações dinâmicas. Para o processo estudado, é conhecido que o controle de MI é feito por meio da manipulação de  $\dot{m}_{H2}$ , enquanto o XS é controlado pela razão  $\dot{m}_{TEAL}/\dot{m}_{PEEB}$ . Adicionalmente, uma variável importante para avaliar o desempenho do processo é a produtividade (Prod) definida como a razão entre a vazão de alimentação de monômero e a vazão de polímero produzido ( $\dot{m}_{Pol}/\dot{m}_M$ ).

Nas Tabelas 3.2 a 3.6 são mostrados os valores dos parâmetros utilizados nas simulações. Todos os parâmetros, exceto os cinéticos e os utilizados para o cálculo de MI, foram obtidos de DUTRA *et al.* (2014). Os parâmetros cinéticos e os utilizados para o cálculo de MI foram ajustados de forma a obter resultados semelhantes aos obtidos no processo real. Em cada caso simulado, foram consideradas hipóteses com o objetivo de investigar a influência particular destas variáveis e parâmetros no comportamento dinâmico do processo, frente a pequenas mudanças nas condições operacionais.

Na Tabela 3.5 são mostrados os parâmetros usados nos controladores. DUTRA *et al.* (2014) propuseram parâmetros dos controladores para estas malhas, no entanto, estes investigadores não consideraram rígidas políticas de segurança impostas à temperatura do reator. Baseando-se nisso, os parâmetros na Tabela 5.1 foram ajustados de forma a manter a temperatura do reator na região segura de operação frente as mudanças das condições operacionais. Notadamente, o ganho do controlador da temperatura do reator é consideravelmente alto, pois esta variável é de extrema importância para a segurança do processo.

Tabela 3.2: Parâmetros cinéticos utilizados para conduzir as simulações.

| Fator pré-exponencial                           | Valor                                   | Energia de ativação | Valor                                |
|-------------------------------------------------|-----------------------------------------|---------------------|--------------------------------------|
| $k_{c0}$                                        | $7 \times 10^3 \text{ L mol h}^{-1}$    | $E_c$               | $5 \times 10^2 \text{ cal mol}^{-1}$ |
| $k_{p0}$                                        | $5 \times 10^3 \text{ L mol h}^{-1}$    | $E_p$               | $5 \times 10^2 \text{ cal mol}^{-1}$ |
| $k_{tH0}$                                       | $15 \text{ L mol h}^{-1}$               | $E_{tH}$            | $7 \times 10^2 \text{ cal mol}^{-1}$ |
| $k_{tM0}$                                       | $1 \times 10^{-2} \text{ L mol h}^{-1}$ | $E_{tM}$            | $5 \times 10^2 \text{ cal mol}^{-1}$ |
| $k_{ts0}$                                       | $1 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1}$       | $E_{ts}$            | $5 \times 10^2 \text{ cal mol}^{-1}$ |
| $k_{d0}$                                        | $2 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$       | $E_d$               | $7 \times 10^2 \text{ cal mol}^{-1}$ |
| $R = 1.987 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ |                                         |                     |                                      |

Tabela 3.3: Parâmetros do processo utilizados para conduzir as simulações.

| Parâmetro  | Valor                                               |
|------------|-----------------------------------------------------|
| $M_c$      | $1 \times 10^3 \text{ kg}$                          |
| $M_{cw}$   | $1 \times 10^3 \text{ kg}$                          |
| $PM_H$     | $2 \text{ g mol}^{-1}$                              |
| $PM_M$     | $42.08 \text{ g mol}^{-1}$                          |
| $PM_{Cat}$ | $180 \text{ g mol}^{-1}$                            |
| $T_{ref}$  | $343.15 \text{ K}$                                  |
| $T_e$      | $303.15 \text{ K}$                                  |
| $T_{we}$   | $303.15 \text{ K}$                                  |
| $UA$       | $5.5 \times 10^3 \text{ cal K}^{-1} \text{ h}^{-1}$ |
| $\Delta H$ | $-1.42 \times 10^5 \text{ cal kg}^{-1}$             |

Tabela 3.4: Parâmetros utilizados para o cálculo das propriedades e efeito de H<sub>2</sub> e dos aditivos.

| Parâmetro | Valor                                  |
|-----------|----------------------------------------|
| $a_1$     | 0.3                                    |
| $a_2$     | $0.6 \text{ mol L}^{-1}$               |
| $a_3$     | 0.1                                    |
| $a_4$     | 1.5                                    |
| $d_1$     | $-4.2773 \log(g \text{ (mol)}^{-1})$   |
| $d_2$     | $28.1131 \log(g \text{ (10min)}^{-1})$ |
| $k_{xs}$  | 3.5 % p/p                              |
| $XS^R$    | 4.8 % p/p                              |

Tabela 3.5: Parâmetros utilizados para representar os controladores.

| Parâmetro    | Valor                                  |
|--------------|----------------------------------------|
| $k_{ps}$     | $-10 \text{ kg (h L)}^{-1}$            |
| $k_{pM_c}$   | $-1 \times 10^4 \text{ kg (h K)}^{-1}$ |
| $k_{pw}$     | $-1 \times 10^3 \text{ kg (h K)}^{-1}$ |
| $\tau_s$     | $10 \text{ h}^{-1}$                    |
| $\tau_{M_c}$ | $10 \text{ h}^{-1}$                    |
| $\tau_w$     | $5 \text{ h}^{-1}$                     |
| $V_{sp}$     | $3 \times 10^4 \text{ L}$              |
| $T_{sp}$     | $343.15 \text{ K}$                     |
| $T_{wsp}$    | $317.22 \text{ K}$                     |

Tabela 3.6: Limites das variáveis manipuladas.

| Variável        | Lim. Inferior | Lim. Superior                     |
|-----------------|---------------|-----------------------------------|
| $\dot{m}_s$     | 0             | $3 \times 10^4 \text{ kg h}^{-1}$ |
| $\dot{m}_{M_c}$ | 0             | $5 \times 10^4 \text{ kg h}^{-1}$ |
| $\dot{m}_w$     | 0             | $1 \times 10^5 \text{ kg h}^{-1}$ |

### 3.8.1 Caso 1: Operação isotérmica, desconsiderando o efeito do $H_2$ e dos aditivos na atividade catalítica

Neste caso, foi considerado  $dT$ ,  $dT_w$ ,  $dT_c$  e  $dV$  iguais a zero. Por esta razão, as malhas de controle regulatório estavam desligadas. Adicionalmente, foi considerado  $f = 1$ , ou seja, sem influência de  $H_2$ , TEAL e PEEB na atividade catalítica. Partindo-se de um estado estacionário inicial em que  $\dot{m}_{H_2}^0 = 3.21 \text{ kg h}^{-1}$ ,  $\dot{m}_{Cat}^0 = 1.70 \text{ kg h}^{-1}$  e  $\dot{m}_{TEAL}^0/\dot{m}_{PEEB}^0 = 1.63$ , obtêm-se  $MI = 15 \text{ g (10min)}^{-1}$ ,  $XS = 7 \text{ \%p/p}$  e  $Prod = 0.45$ . No instante  $t = 0$ ,  $\dot{m}_{H_2}$ ,  $\dot{m}_{Cat}$  e  $\dot{m}_{TEAL}^0/\dot{m}_{PEEB}^0$  foram variadas individualmente, a fim de avaliar seus efeitos. A condição operacional proposta leva a resinas de interesse comercial e representa dados próximos da operação real.

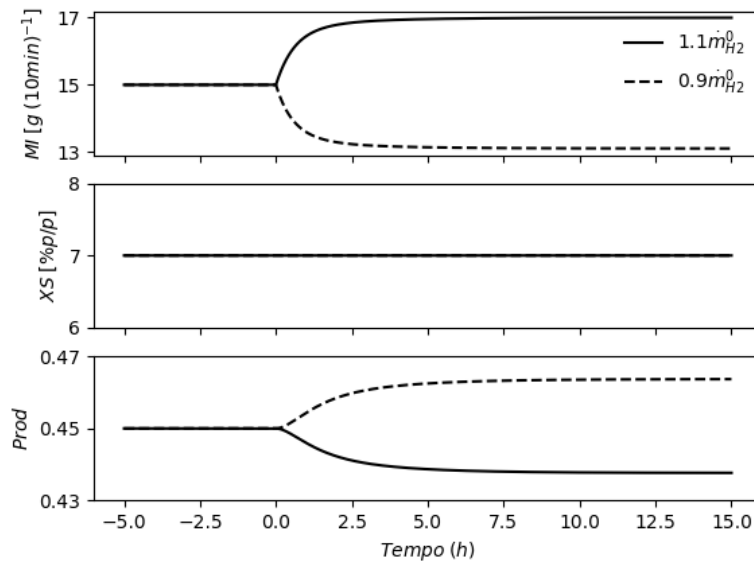


Figura 3.2: Caso 1: Efeitos da variação de  $\dot{m}_{H_2}$  mantendo  $\dot{m}_{Cat}$  e  $\dot{m}_{TEAL}/\dot{m}_{PEEB}$  constantes.

Na Figura 3.2 é possível observar que o aumento de 10% em  $\dot{m}_{H_2}$  provoca aumento do  $MI$  em 13% e a diminuição de  $Prod$  em 2.7% em um novo estado estacionário, apesar da premissa da operação isotérmica (controle perfeito) e ausência

do efeito dos aditivos e do hidrogênio na cinética. Por outro lado, ao diminuir  $\dot{m}_{H_2}$  em 10% ocorre a diminuição de 13% no  $MI$  e a  $Prod$  aumenta 3%. O aumento ou diminuição do  $MI$  está relacionado ao fato do hidrogênio ser um agente de transferência de cadeia, que serve para regular a massa molar do polímero. Já o efeito menos expressivo na produção está ligado ao fato da mudança no teor de hidrogênio afetar o balanço de espécies catalíticas ativas conforme as Equações 3.13 e 3.30. Neste caso, não foi observada variação de  $XS$  frente às mudanças de  $\dot{m}_{H_2}$ .

Na Figura 3.3, o aumento de 10% em  $\dot{m}_{Cat}$  provoca aumento de 14.5% no  $MI$  e 6.6% em  $Prod$ . Em contrapartida, a diminuição de 10% em  $\dot{m}_{Cat}$  ocasiona diminuição de 12% no  $MI$  e 7.3% em  $Prod$ . O aumento ou diminuição em  $MI$  e  $Prod$  deve-se ao fato da taxa de polimerização ser influenciada pela concentração de catalisador e pelo fato da variação de  $\dot{m}_{Cat}$  mudar os teores de espécies catalíticas ativas no sistema.  $XS$  não sofre alteração em decorrência das mudanças de  $\dot{m}_{Cat}$ .

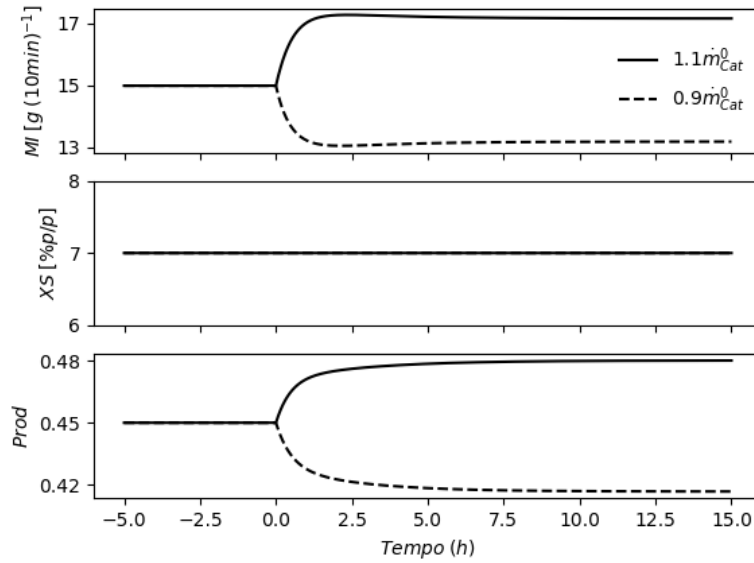


Figura 3.3: Caso 1: Efeitos da variação de  $\dot{m}_{Cat}$  mantendo  $\dot{m}_{H_2}$  e  $\dot{m}_{TEAL}/\dot{m}_{PEEB}$  constantes.

Para finalizar os testes no Caso 1, foi averiguada a influência da variação da razão  $\dot{m}_{TEAL}/\dot{m}_{PEEB}$ , como mostra a Figura 3.4. Variando-se a razão  $\dot{m}_{TEAL}/\dot{m}_{PEEB}$  em  $\pm 10\%$  provoca-se alteração de  $\pm 8\%$  em  $XS$ , respectivamente. As demais variáveis de interesse permanecem inalteradas devido às mudanças em  $\dot{m}_{TEAL}/\dot{m}_{PEEB}$ .

Apesar da premissa de operação isotérmica e de não haver efeito do  $H_2$  e dos aditivos na atividade do catalisador, observou-se interação forte de  $\dot{m}_{Cat}$  e  $\dot{m}_{H_2}$  provocando variações com mesmo sentido em  $MI$  e em sentidos opostos em  $Prod$ .

Com base nisso, nota-se que, mesmo em uma representação simplificada, o problema de transição de *grades* pode ser de grande complexidade por conta das interações entre as variáveis.

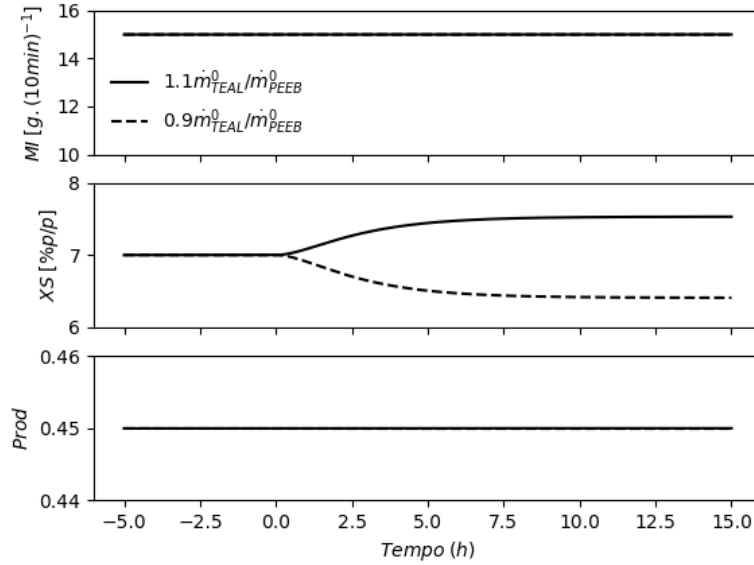


Figura 3.4: Caso 1: Efeitos da variação de  $\dot{m}_{TEAL}/\dot{m}_{PEEB}$  mantendo  $\dot{m}_{H_2}$  e  $\dot{m}_{Cat}$  constantes.

### 3.8.2 Caso 2: Operação isotérmica, considerando o efeito do $H_2$ e dos aditivos na atividade catalítica

Neste caso, ainda com operação isotérmica e sem a atuação das malhas de controle regulatório, foi considerado  $f$  dado pela Equação 3.2. A condição operacional para obter o *grade* com  $MI = 15 \text{ g } (10\text{min})^{-1}$ ,  $XS = 7 \text{ \%p/p}$  e  $Prod = 0.45$  tem as seguintes condições:  $\dot{m}_{H_2}^0 = 3.50 \text{ kg h}^{-1}$ ,  $\dot{m}_{Cat}^0 = 1.63 \text{ kg h}^{-1}$  e  $\dot{m}_{TEAL}^0/\dot{m}_{PEEB}^0 = 1.63$ . Comparado ao caso anterior, este estado estacionário tem  $\dot{m}_{H_2}^0$  10% maior e  $\dot{m}_{Cat}^0$  4.3% menor. O aumento de  $\dot{m}_{H_2}$  e diminuição de  $\dot{m}_{Cat}$  pode ser explicado com base na Equação 3.2. Uma vez que o hidrogênio exerce efeito positivo na atividade do catalisador (ver Tabela 3.4 e Equação 3.2), uma quantidade menor de catalisador torna-se necessária. Este efeito na ativação do catalisador ocasiona aumento na taxa de polimerização.

Os mesmos testes realizados no Caso 1 foram realizados no Caso 2. As Figuras 3.5 a 3.7 comparam cada teste do estudo de Caso 2 com os obtidos anteriormente no Caso 1. Avaliando os efeitos de  $\dot{m}_{H_2}$  e  $\dot{m}_{Cat}$  nas Figuras 3.5 e 3.6, respectivamente, notou-se que os perfis das variáveis de interesse após mudanças de  $\pm 10\%$



nas variáveis manipuladas a partir de  $t = 0$  são similares aos obtidos no Caso 1, divergindo por menos de 2% em relação a este caso. Isso mostra que, nas novas condições de operação distintas, as perturbações exercem efeitos similares.

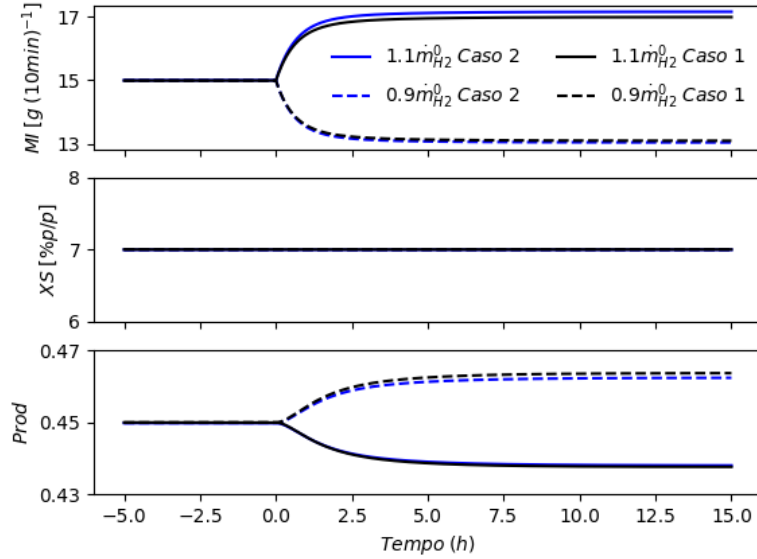


Figura 3.5: Caso 2: Efeitos da variação de  $\dot{m}_{H_2}$  mantendo  $\dot{m}_{Cat}$  e  $\dot{m}_{TEAL}/\dot{m}_{PEEB}$  constantes.

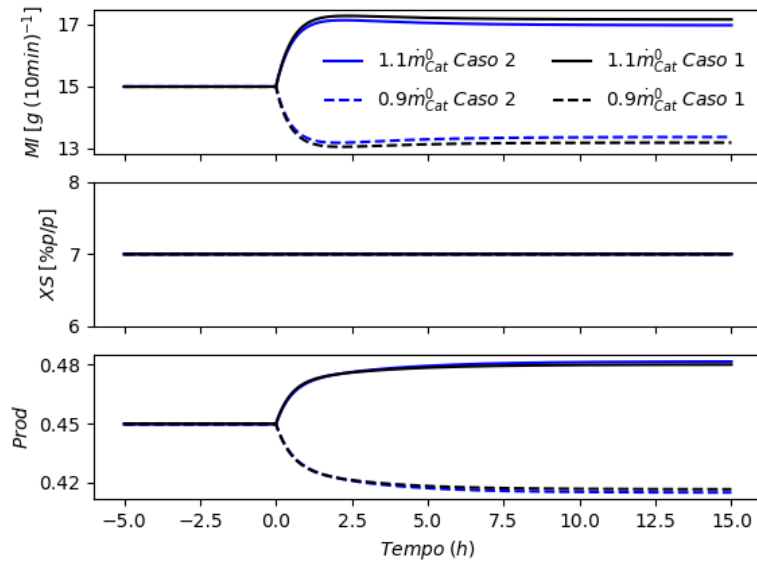


Figura 3.6: Caso 2: Efeitos da variação de  $\dot{m}_{Cat}$  mantendo  $\dot{m}_{H_2}$  e  $\dot{m}_{TEAL}/\dot{m}_{PEEB}$  constantes.

Entretanto, no teste que avalia a influência de  $\dot{m}_{TEAL}/\dot{m}_{PEEB}$  (Figura 3.7) foi observada interação entre esta variável manipulada e os dados de  $MI$  e  $Prod$ . Mais precisamente, ao aumentar  $\dot{m}_{TEAL}/\dot{m}_{PEEB}$  em 10%, o  $MI$  aumenta em 1% e

$Prod$  cai 0.84%. De forma oposta, ao diminuir  $\dot{m}_{TEAL}/\dot{m}_{PEEB}$  em 10%,  $MI$  diminui 0.26% e  $Prod$  aumenta 0.2%. Esta interação surge devido ao efeito dos aditivos na atividade catalítica conforme a Equação 3.2.

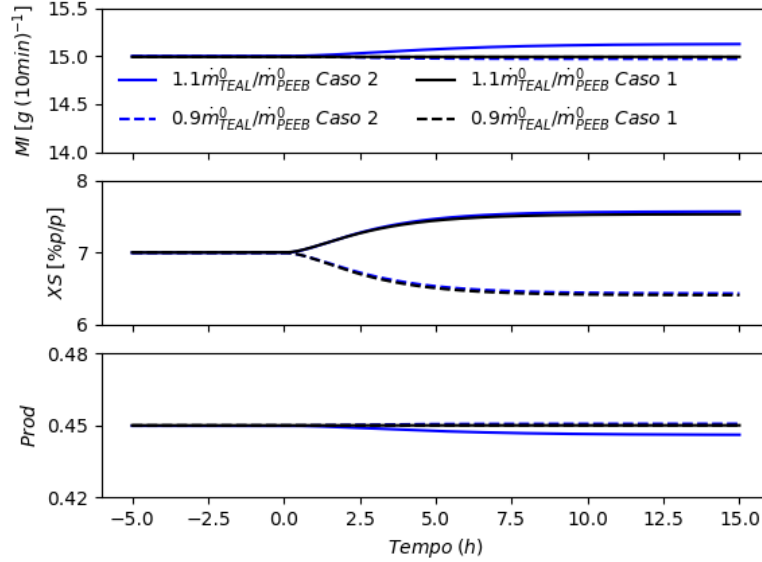


Figura 3.7: Caso 2: Efeitos da variação de  $\dot{m}_{TEAL}/\dot{m}_{PEEB}$  mantendo  $\dot{m}_{H_2}$  e  $\dot{m}_{Cat}$  constantes.

Apesar de ser uma variação pequena, deve-se ressaltar que a variável manipulada está sendo variada por um fator de apenas 10%. Em um cenário real de transição, as variações podem ser muito maiores e a interação com as demais variáveis pode se tornar significativa, tornando o problema ainda mais complexo do que no Caso 1.

### 3.8.3 Caso 3: Considerando a dinâmica das temperaturas e o efeito do $H_2$ e dos aditivos na atividade catalítica

Nesta situação, as malhas de controle regulatório foram ligadas para manter  $T$ ,  $T_w$  e  $V$  em seus *setpoints*. Além disso,  $f$  foi representado pela Equação 3.2. O *grade* com  $MI = 15 \text{ g (10min)}^{-1}$ ,  $XS = 7 \text{ \%p/p}$  e  $Prod = 0.45$  tem as seguintes condições operacionais:  $\dot{m}_{H_2}^0 = 3.40 \text{ kg h}^{-1}$ ,  $\dot{m}_{Cat}^0 = 1.63 \text{ kg h}^{-1}$  e  $\dot{m}_{TEAL}^0/\dot{m}_{PEEB}^0 = 1.63$ . Neste caso, o valor de  $\dot{m}_{H_2}$  foi cerca de 3% menor que no Caso 2, comprovando que a malha de controle regulatório afeta as condições de operação. Os testes realizados com variação  $\dot{m}_{H_2}$ ,  $\dot{m}_{Cat}$  e  $\dot{m}_{TEAL}/\dot{m}_{PEEB}$  são mostrados nas Figuras 3.8 a 3.10.

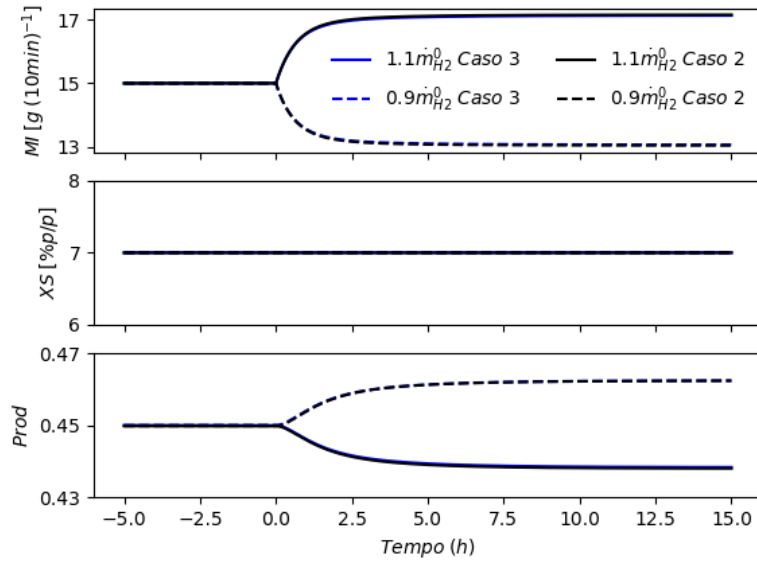


Figura 3.8: Caso 3: Efeitos da variação de  $\dot{m}_{H_2}$  mantendo  $\dot{m}_{Cat}$  e  $\dot{m}_{TEAL}/\dot{m}_{PEEB}$  constantes.

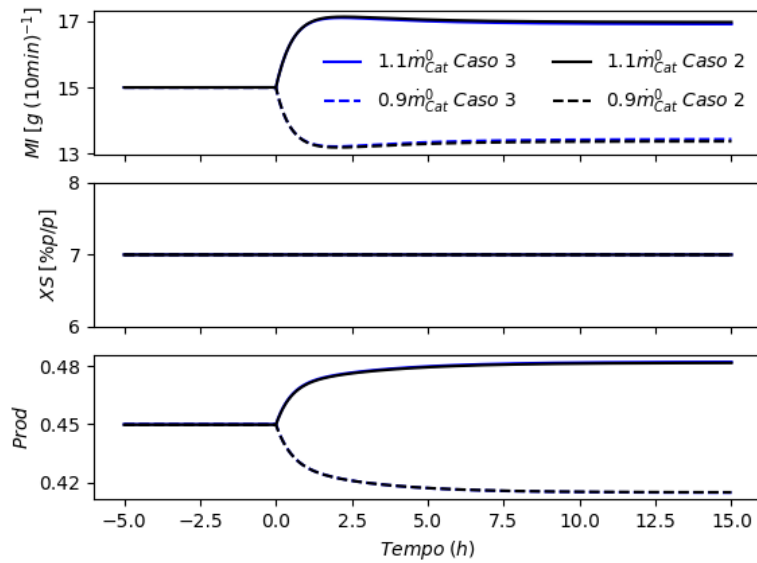


Figura 3.9: Caso 3: Efeito da variação de  $\dot{m}_{Cat}$  mantendo  $\dot{m}_{H_2}$  e  $\dot{m}_{TEAL}/\dot{m}_{PEEB}$  constantes.

Em comparação ao Caso 2, as variações de  $MI$ ,  $XS$  e  $Prod$  com relação ao novo estado estacionário não diferem consideravelmente como mostram as Figuras 3.8 a 3.10. Isto sugere que as malhas de controle regulatório tem êxito em manter as temperaturas e volume do reator em seus respectivos *setpoints*.

Na Figura 3.11 são mostradas as variáveis controladas e manipuladas referentes ao aumento de 10% em  $\dot{m}_{Cat}$ . Esta perturbação exerce efeito desprezível

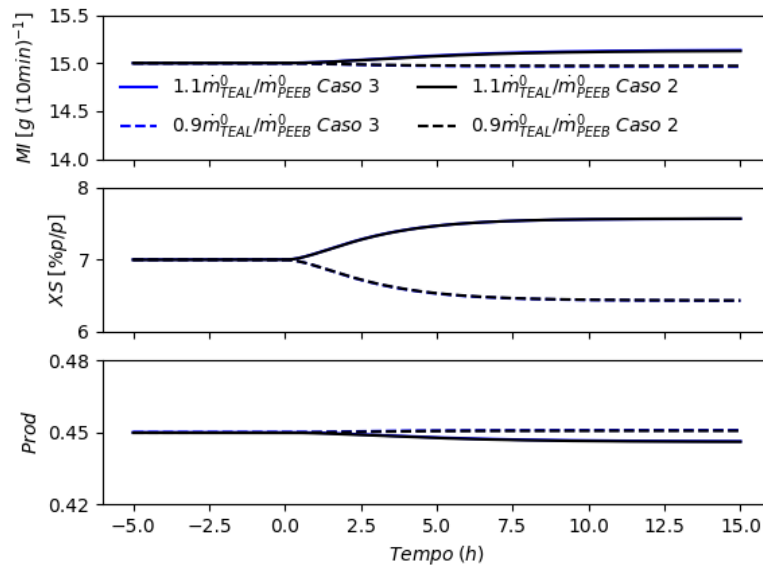


Figura 3.10: Caso 3: Efeito da variação de  $\dot{m}_{TEAL}/\dot{m}_{PEEB}$  mantendo  $\dot{m}_{H_2}$  e  $\dot{m}_{Cat}$  constantes.

no volume do meio reacional, dada a dimensão do reator. Notadamente,  $T$  é mais sensível à esta perturbação, no entanto, devido ao elevado ganho do controlador ( $k_{pMc}$ ), esta variável permanece dentro da área de operação segura (área sombreada). A área de operação segura é delimitada por  $T_{sp} \pm 1 \text{ } ^\circ C$ . Mesmo durante as transições, não é permitida a variação de  $T$  em mais de um grau. Caso  $T$  esteja fora desta região, o risco de *runaway* é alto e políticas de segurança devem ser implementadas de forma a interromper a operação do processo. Do ponto de vista econômico, este é o pior cenário para a planta, devendo ser evitado, de forma a garantir que o planejamento da produção seja cumprido nos prazos estabelecidos.

Com o intuito de investigar mais detalhadamente o efeito de  $T$  nas propriedades interesse, foi feita uma simulação mudando o *setpoint* do controlador de  $T$  em  $+3K$  a partir de  $t = 0$  no teste variando-se  $\dot{m}_{Cat}$ . O resultado é mostrado na Figura 3.12. Como pode ser observado, a variação do *setpoint* do controlador da temperatura do reator surte efeito mais notável no  $MI$ . O aumento de  $T$  provoca o leve aumento de  $MI$ , por conta da energia de ativação das taxas de transferência de cadeia. Os efeitos de temperatura são menos importantes que os de catalisador e hidrogênio. Mais uma vez, vale salientar que em cenários reais de transição, as perturbações causadas no processo são mais severas e forçam as variáveis do processo a desviarem de seus *setpoints*. Por esta razão, é de extrema importância para o estudo de transição de *grades* levar em consideração as malhas de controle regulatório.

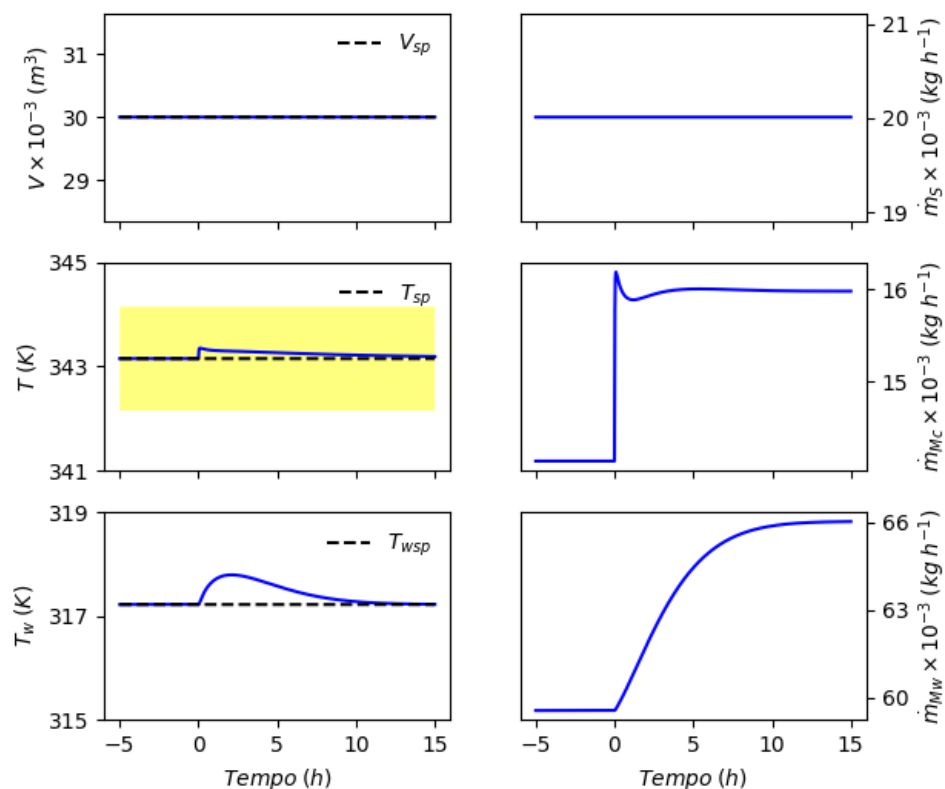


Figura 3.11: Caso 3: Variáveis controladas e manipuladas para aumento de 10% em  $\dot{m}_{Cat}$ .

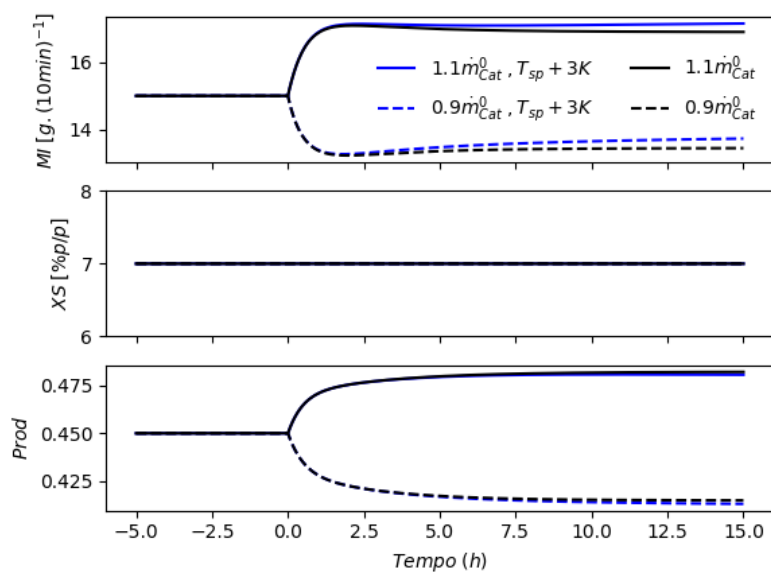


Figura 3.12: Efeitos da variação do *setpoint* do controlador em  $+3K$  e  $\dot{m}_{Cat}$ .

### 3.9 Comentários finais

Com base no exposto neste capítulo, pode-se concluir que, apesar da cinética de polimerização considerada ser relativamente simplificada e das hipóteses utilizadas, o modelo apresentado apresenta comportamento não linear com algumas interações entre as variáveis manipuladas e variáveis de interesse. Adicionalmente, a consideração da ativação/desativação por hidrogênio e aditivos introduz interação maior entre as variáveis, tornando o problema de transição de *grades* mais desafiador.

Por fim, foi verificado que a temperatura é uma variável importante para o processo, mas menos influente que as variações da quantidade de catalisador. Apesar disso, as malhas de controle regulatório são fundamentais para a operabilidade do processo. Por isso, políticas rígidas de operação devem ser utilizadas, a fim de manter o processo em região segura, garantindo a lucratividade da planta.

# Capítulo 4

## O Problema de Transição de *Grades*

O problema de transição de *grades* pode ser representado matematicamente por um problema de otimização dinâmica. Neste capítulo, a formulação generalizada do problema e as possíveis maneiras de resolvê-lo são mostradas. De antemão, é necessário enfatizar que aspectos matemáticos referentes à otimização dinâmica são abordados de forma sucinta, fornecendo apenas uma base para o entendimento do problema. Para finalizar, a estratégia utilizada na solução do problema é apresentada, e as premissas consideradas são justificadas.

### 4.1 Otimização dinâmica

De forma geral, a otimização é uma ferramenta matemática que tem como objetivo melhorar o desempenho de processos ou sistemas. Para tanto, uma função objetivo e um método de otimização tornam-se necessários. A função objetivo serve como medida para quantificar a melhoria a ser alcançada. Além disso, o método de otimização tem a função de resolver o problema. Métodos específicos são aplicáveis, a depender da maneira que o problema é posto e das restrições impostas (EDGAR e HIMMELBLAU, 1988).

A otimização dinâmica, como o próprio nome sugere, tem a finalidade de melhorar o desempenho de processos dinâmicos. As restrições de um problema de otimização dinâmica são funções que variam no tempo. Em problemas de engenharia química, tais como transição de *grades*, estas restrições são representadas por modelos fenomenológicos dinâmicos. De acordo com SANTOS (2014), um problema

de otimização dinâmica pode ser representado matematicamente da seguinte forma:

$$\min_{\mathbf{u}(t), t_f, \mathbf{p}} J(t, \mathbf{y}(t), \dot{\mathbf{y}}, \mathbf{u}(t), \mathbf{p}) \quad (4.1)$$

Sujeito a:

$$\mathbf{h}(t, \mathbf{y}(t), \dot{\mathbf{y}}, \mathbf{u}(t), \mathbf{p}) = 0$$

$$\mathbf{g}(t, \mathbf{y}(t), \dot{\mathbf{y}}, \mathbf{u}(t), \mathbf{p}) \leq 0$$

$$\mathbf{e}(t_f, \mathbf{y}(t_f)) \leq 0$$

$$\mathbf{u}^{\min} \leq \mathbf{u}(t) \leq \mathbf{u}^{\max}$$

$$\mathbf{y}_0 = \mathbf{y}(t_0), \quad t_0 < t < t_f$$

Nesta representação,  $\mathbf{y}(t)$  representa o vetor de variáveis de estado do modelo dinâmico. Por consequência,  $\dot{\mathbf{y}}(t)$  representa o vetor de derivadas.  $\mathbf{p}$ ,  $\mathbf{u}$  e  $J$  representam o vetor de parâmetros do modelo, o vetor de variáveis manipuladas e a função objetivo a ser minimizada, respectivamente. O vetor  $\mathbf{h}$  constitui as restrições de igualdade. Neste caso,  $\mathbf{h}$  representa as equações do modelo dinâmico na forma implícita. Todavia, a forma explícita pode ser considerada. Similarmente,  $\mathbf{g}$  representa o vetor de restrições de desigualdade, também conhecidas como restrições de caminho; ou seja, limites impostos nas variáveis de estado em  $t_0 < t < t_f$ .  $\mathbf{e}$  é um vetor de restrições de tempo final. Vale ressaltar que na Equação 4.1, o  $t_f$  é incluído no problema como uma variável de decisão. Todavia, esta variável pode ter seu valor fixado, o que diminui um grau de liberdade do problema. Adicionalmente,  $\mathbf{p}$  pode ser removido do problema, se os parâmetros do processo forem fixados.

De acordo com SAGE e WHITE (1977), a função objetivo  $J$  pode assumir diferentes formas.

*Forma de Bolza:*

$$J(t, \mathbf{y}(t), \dot{\mathbf{y}}(t), \mathbf{u}(t), \mathbf{p}) = \phi(y(t_f), t_f) + \int_{t_0}^{t_f} \varphi(t, \mathbf{y}(t), \dot{\mathbf{y}}(t), \mathbf{u}(t), \mathbf{p}) dt \quad (4.2)$$

*Forma de Lagrange*

$$J(t, \mathbf{y}(t), \dot{\mathbf{y}}(t), \mathbf{u}(t), \mathbf{p}) = \int_{t_0}^{t_f} \varphi(t, \mathbf{y}(t), \dot{\mathbf{y}}(t), \mathbf{u}(t), \mathbf{p}) dt \quad (4.3)$$

*Forma de Mayer*

$$J(t, \mathbf{y}(t), \dot{\mathbf{y}}(t), \mathbf{u}(t), \mathbf{p}) = \phi(y(t_f), t_f) \quad (4.4)$$



Nas Equações 4.2 a 4.4, é admitido que  $\phi$  e  $\varphi$  e suas derivadas são funções contínuas de  $t$ ,  $\mathbf{y}(t)$ ,  $\dot{\mathbf{y}}(t)$ ,  $\mathbf{u}(t)$  e  $\mathbf{p}$ . A forma de Bolza é a mais geral das três possíveis. Nesta formulação, tanto o percurso das variáveis de estado quanto o estado final são considerados. As formas de Lagrange e Mayer são casos particulares da forma de Bolza. Na forma de Lagrange, apenas o percurso é considerado. Contrariamente, na forma de Mayer, apenas o estado final é incluído. Tratando-se de um problema de transição de *grades*,  $J$  deve ser função das propriedades que o caracterizam (MI e XS).

A literatura referente aos métodos para resolução de problemas na forma da Equação 4.1 é bastante abrangente. De acordo com SANTOS (2014), os métodos de resolução de problemas de otimização dinâmica podem ser divididos em duas classes: métodos indiretos e métodos diretos. Os métodos indiretos resolvem o problema por meio da satisfação das condições de otimalidade (NETO, 2011). Estes métodos têm aplicabilidade reduzida, quando os problemas têm dimensão elevada. Em contrapartida, os métodos diretos utilizam algum tipo de discretização para parametrizar as variáveis manipuladas e/ou as variáveis de estado. A Figura 4.1 ilustra os métodos utilizados para resolver problemas de otimização dinâmica.

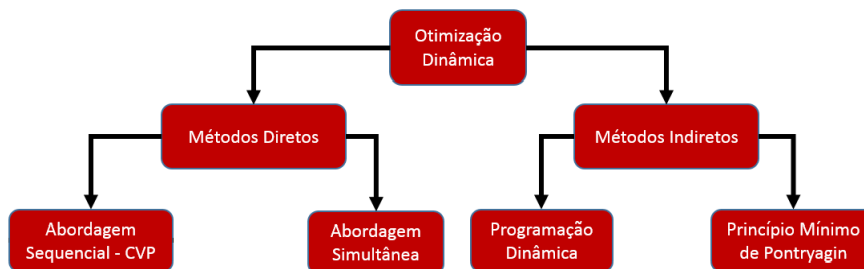


Figura 4.1: Métodos utilizados para resolução de problemas de otimização dinâmica.

Nos métodos diretos, a abordagem simultânea utiliza frequentemente a técnica de colocação ortogonal em elementos finitos para discretizar as variáveis manipuladas e as variáveis de estado (BIEGLER, 2007). Isso dá origem a NLPs esparsos e de dimensão elevada. Em contrapartida, a abordagem sequencial, também conhecida como *control vector parametrization* (CVP) (HIRMAJER *et al.*, 2007), destaca-se pela simplicidade de implementação. Nesta abordagem, apenas as variáveis manipuladas são discretizadas. Maiores detalhes sobre esta abordagem são dados na próxima seção.

## 4.2 Abordagem sequencial

Na abordagem sequencial, as variáveis de estado permanecem contínuas e as variáveis manipuladas são discretizadas, formando o conjunto de variáveis de decisão do problema (SANTOS, 2014). De uma forma geral, as variáveis manipuladas são discretizadas através da parametrização por funções constantes, polinômios ou aproximações de elevada ordem (por exemplo, séries de Fourier) (HIRMAJER *et al.*, 2007; FAN *et al.*, 2013; NAGURKA e YEN, 1990)

A parametrização escolhida depende do contexto do problema em questão. No que se refere a transições de *grades*, é conveniente parametrizar as variáveis manipuladas como funções constantes por partes. Desta forma, consegue-se representar com fidelidade o que acontece na prática em ambiente industrial, onde as variáveis manipuladas são vazões de processo reguladas pelos *setpoints* de abertura das válvulas. A Figura 4.2 ilustra a abordagem sequencial mostrando apenas uma variável manipulada e uma variável de estado.

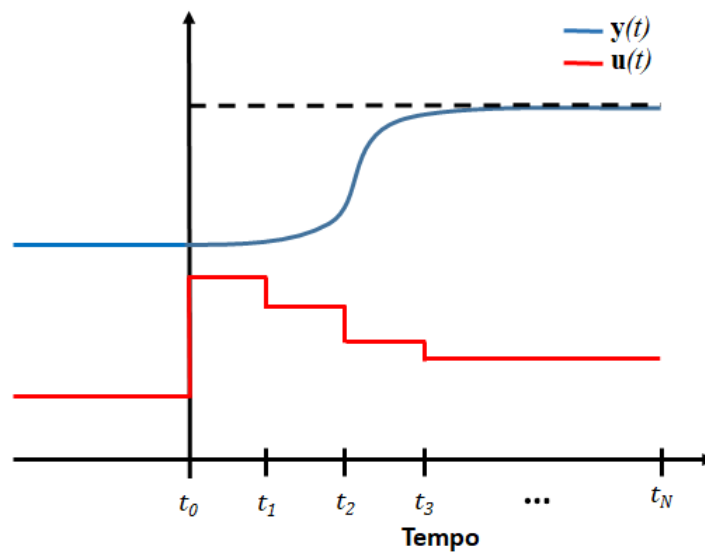


Figura 4.2: Diagrama ilustrativo da abordagem sequencial.

Matematicamente, as variáveis manipuladas passam a ser representadas da seguinte forma:

$$\mathbf{u}(t) = \mathbf{u}_l \quad t \in [t_l \quad t_{l+1}] \quad l = 0, 1, \dots, N \quad (4.5)$$

Com esta parametrização, o problema de otimização dinâmica (Equação 4.1) é transformado em um NLP. Admitindo que apenas as variáveis manipuladas sejam incluídas como variáveis de decisão no NLP e seja  $N_u$  o número de variáveis

manipuladas, então a dimensão do NLP resultante é  $N_u \times N$  se todas as variáveis manipuladas forem parametrizadas igualmente.

Tendo em vista que as variáveis de estado permanecem contínuas, há a necessidade de um código para a resolução de equações diferenciais, visando resolver o sistema de equações do modelo fenomenológico e então calcular o valor da função objetivo  $J$ . Para o problema abordado, o código VODE (*Variable Order ODE Solver*) é uma escolha adequada, uma vez que utiliza o método BDF (*Backward Differentiation Formula*) para a solução de sistemas rígidos (tais como o sistema estudado) e o Método de Adams-Moulton para sistemas não rígidos (BROWN *et al.*, 1989).

Com o problema discretizado desta forma, diferentes métodos de otimização podem ser utilizados para resolver o NLP. Mais especificamente, métodos analíticos como programação quadrática sequencial podem ser empregados; no entanto, estes métodos exigem que as equações de sensibilidades sejam integradas junto com o sistema, a fim de obter informação referente ao gradiente de  $J$  (HIRMAJER *et al.*, 2007). Estes métodos podem sofrer problemas de convergência, a depender da existência de descontinuidades nas trajetórias das variáveis manipuladas. Além disso, a convergência de métodos analíticos é altamente dependente da estimativa inicial da solução. AHSAN *et al.* (2011) argumentaram que os métodos analíticos são ineficazes quando  $J$  possui ótimos locais; nestes casos, métodos evolucionários são preferíveis.

Tendo em vista as dificuldades encontradas pelos métodos analíticos de otimização, nesta dissertação foi utilizado um método heurístico, mais especificamente, o método do enxame de partículas (PSO) para solucionar o NLP resultante da aplicação da abordagem sequencial para a solução do problema de otimização dinâmica referente à transição de *grades*.

### 4.3 Método do enxame de partículas (PSO)

O PSO é um método de otimização proposto por EBERHART e KENNEDY, (1995). O método baseia-se no comportamento social de grupos de animais. A cada iteração, os indivíduos do grupo, também chamados de partículas, têm na memória os melhores valores da função objetivo encontrados individualmente e pelo exame (SCHWAAB *et al.*, 2008). As partículas do enxame percorrem o espaço de busca e compartilham informação de acordo com as seguintes equações:

$$\mathbf{v}_{p,d}^{m+1} = \omega \mathbf{v}_{p,d}^m + c_1 r_1 (\mathbf{x}_{p,d}^{ind} - \mathbf{x}_{p,d}^m) + c_2 r_2 (\mathbf{x}_{p,d}^{glo} - \mathbf{x}_{p,d}^m) \quad (4.6)$$

$$\mathbf{x}_{p,d}^{m+1} = \mathbf{x}_{p,d}^m + \mathbf{v}_{p,d}^{m+1} \quad (4.7)$$

O PSO tem ganhado popularidade ultimamente devido à facilidade de implementação. Nas Equações 4.6 e 4.7,  $\mathbf{v}$  e  $\mathbf{x}$  representam a velocidade e a posição da partícula, respectivamente. Os subscritos  $p$  e  $d$  representam a partícula e a direção de busca, respectivamente. O sobrescrito  $m$  é a iteração.  $\mathbf{x}^{ind}$  e  $\mathbf{x}^{glo}$  representam a melhor posição encontrada pela partícula e a melhor posição encontrada pelo enxame.  $r_1$  e  $r_2$  são números aleatórios no intervalo  $[0, 1]$ .  $\omega$ ,  $c_1$  e  $c_2$  são o fator de inércia, fator cognitivo e fator social, respectivamente.

## 4.4 Estratégia utilizada e comentários finais

Na Figura 4.3 é resumida a estratégia utilizada nesta dissertação para solucionar o problema de transição de *grades*. Na primeira etapa é resolvido um problema de otimização à parte, para encontrar as condições de operação do novo *grade*. Essa etapa tem como objetivo reproduzir o que acontece em ambiente industrial, onde os operadores de processo têm conhecimento das condições ótimas referentes à produção de cada *grade* com base em dados históricos de operação.

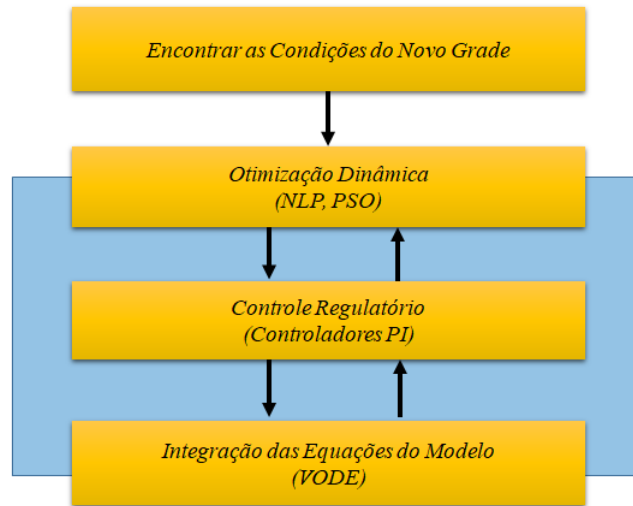


Figura 4.3: Estratégia utilizada para otimização da transição de *grades*.

Antecipadamente, vale comentar que isto proporciona melhor controle sobre as transições, como mostrarão os resultados. Além disso, a premissa de que a condição do novo *grade* é conhecida também foi utilizada por outros investigadores, incluindo: MCAULEY e MACGREGOR (1992), GISNAS *et al.* (2003), HEUISEOK *et al.* (2003) e SHI *et al.* (2016a, 2016b).

Uma vez conhecidas as condições ótimas para operação do *grade* a ser obtido, o problema de otimização dinâmica é resolvido, sendo garantida a estabilidade do processo por meio das malhas de controle regulatório.

# Capítulo 5

## Resultados e Discussões

Os resultados são mostrados a seguir em ordem crescente de complexidade. Primeiramente são mostradas transições de apenas uma variável que caracteriza o *grade*. Em seguida, transições completas, incluindo a produtividade do reator, serão realizadas. Nestas transições, são averiguados os efeitos do hidrogênio, dos aditivos e das malhas de controle regulatório sobre as trajetórias ótimas das variáveis manipuladas. Por fim, alguns aspectos computacionais relevantes são discutidos. Os problemas foram implementados e resolvidos na linguagem Python 3, utilizando um nó de um cluster com as seguintes especificações: 15 Processadores Intel Xeon, CPU E5-2640 v3, 2.6 GHz, 64 Gb RAM.

### 5.1 Transições de MI admitindo operação isotérmica e sem os efeitos do $H_2$ e dos aditivos

O primeiro problema de transição de *grades* abordado envolve a transição apenas de MI manipulando  $\dot{m}_{H_2}$ , Equação 5.1. Neste problema, a transição ocorre entre  $t_0 = 0$  e  $t_f = 4 h$  com  $\dot{m}_{H_2}$  discretizado inicialmente em  $N = 5$  subintervalos. O horizonte de 4 h foi escolhido com base em conhecimento prévio do modelo. O horizonte de tempo deve ser suficiente para garantir que o novo estado estacionário seja atingido. Uma vez que almeja-se avaliar o efeito da discretização, foi escolhido inicialmente uma discretização grosseira com  $N = 5$  subintervalos. Os limites da vazão de hidrogênio foram estipulados com base em valores utilizados industrialmente.

A função objetivo formulada ( $J$ ) penaliza desvios quadráticos do *setpoint* do novo *grade*. Esta função tem valor mínimo quando a transição ocorre em menor tempo possível, dentro do horizonte de atuação da variável manipulada. Esta formulação da função objetivo também é conhecida como problema de rastreamento (KIRK, 2012). O problema de rastreamento é um caso particular da forma de Lagrange discutida no Capítulo 4. Os parâmetros do PSO foram ajustados com base em uma estimativa inicial proposta por PEDERSEN (2010). Na Tabela 5.1, são mostrados os valores dos parâmetros para as dimensões dos problemas resolvidos nesta dissertação.

$$\min_{\dot{\mathbf{m}}_{H_2}} \int_{t_0}^{t_f} (MI - MI_{sp})^2 dt \quad (5.1)$$

Sujeito a:

Modelo dinâmico

$$0 \leq \dot{\mathbf{m}}_{H_2} \leq 4.5 \text{ kg h}^{-1}$$

$$0 \leq t \leq 4 \text{ h}$$

Tabela 5.1: Parâmetros do PSO utilizados.

| $N \times N_u$ | $\omega_1$ | $c_1$ | $c_2$ | $Pop$ |
|----------------|------------|-------|-------|-------|
| 5              | -0.35      | -0.72 | 2     | 60    |
| 10             | -0.35      | -0.27 | 2.5   | 50    |
| 15             | -0.32      | -0.11 | 2.5   | 150   |
| 45             | -0.22      | -0.15 | 2     | 500   |

Na Figura 5.1, é mostrada a trajetória ótima de  $\dot{m}_{H_2}$  e a correspondente trajetória de  $MI$  partindo-se inicialmente de  $MI = 10 \text{ g (10min)}^{-1}$  até  $MI_{sp} = 15 \text{ g (10min)}^{-1}$ . Neste caso, o valor da função objetivo no ponto de ótimo encontrado foi  $J = 4.233$ . Para fins de comparação, foi mostrada no mesmo gráfico a trajetória que seria obtida após aplicar uma mudança em degrau com as condições do novo *grade* em  $t = 0$ . Como pode ser observado, a trajetória ótima permite obter resposta mais rápida na direção ao *setpoint*.

Apesar de serem observados um *overshoot* e um pequeno *undershoot*, aplicando-se a trajetória otimizada é possível alcançar o novo *grade* em aproximadamente  $2 \text{ h}$ . Contrariamente, aplicando-se o degrau, o tempo necessário para alcançar o *setpoint* é de  $3.2 \text{ h}$ . Alcançar o novo *grade* ou *setpoint* significa atingir o novo estado estacionário e não apenas cruzar o *setpoint*. Mais especificamente, admite-se

que o novo *grade* foi atingido quando a variável de interesse varia menos de 1% do *setpoint*. Pode se observar que melhoria considerável no tempo de transição foi obtida com a solução ótima encontrada.

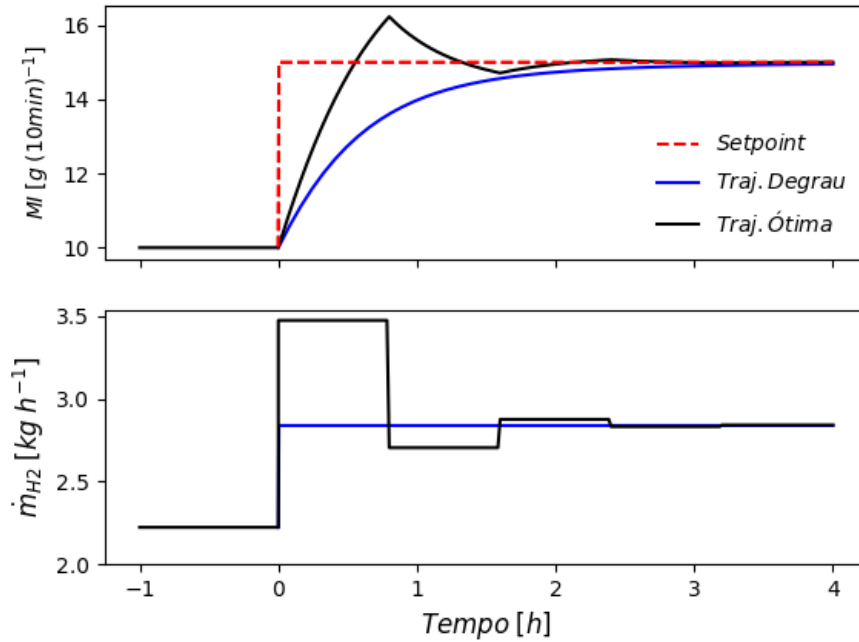


Figura 5.1: Transição de  $MI$  manipulando  $\dot{m}_{H_2}$ ,  $N = 5$ .

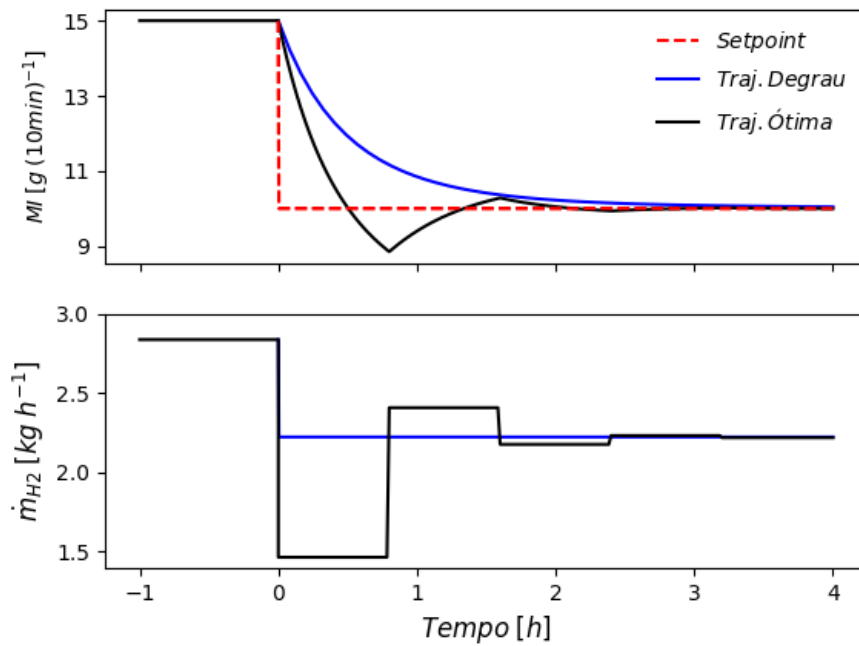


Figura 5.2: Transição de  $MI$  manipulando  $\dot{m}_{H_2}$  no sentido contrário,  $N = 5$ .



Ainda com  $N = 5$ , foi realizada a transição anterior em sentido contrário, ou seja, partindo de  $MI = 15 \text{ g (10min)}^{-1}$  até  $MI_{sp} = 10 \text{ g (10min)}^{-1}$ . O resultado é mostrado na Figura 5.2.

Para esta transição, o valor de  $J$  encontrado foi 3.380 o que mostra que as transições em sentidos opostos não são necessariamente iguais. O menor valor de  $J$  para a transição em sentido contrário é indício de que a transição para diminuir o  $MI$  tem dinâmica mais rápida. De fato, na transição de  $MI$  de 10 até 15, a trajetória ótima de  $MI$  cruza o *setpoint* em  $t = 0.55 \text{ h}$  e tem *overshoot* de 1.3; já a transição em sentido oposto cruza o *setpoint* em  $t = 0.5 \text{ h}$  e tem *undershoot* de 1.1. Apesar destas diferenças, o tempo para alcançar o novo *grade* na transição em sentido oposto também foi de cerca 2 *h* comparado a 3.2 *h* da transição aplicando um degrau.

A fim de investigar a influência da discretização de  $\dot{m}_{H_2}$  na trajetória ótima de  $MI$ , o problema na Equação 5.1 foi resolvido utilizando  $N = 10$  e  $N = 15$  subintervalos. Ao utilizar mais subintervalos, aumenta-se a dimensão do problema. Neste caso, como está sendo utilizada apenas uma variável manipulada a dimensão do NLP resultante é igual ao número de subintervalos. A vantagem de utilizar mais subintervalos é exercer maior domínio sobre a variável manipulada. Isto, por sua vez, é útil quando se almeja obter trajetórias mais suaves das variáveis que caracterizam o *grade*.

Na Figura 5.3, são mostradas as trajetórias ótimas obtidas para  $N = 10$  e  $N = 15$ . Os valores de  $J$  obtidos para estas transições foram 2.600 e 2.210, respectivamente. Em comparação com a trajetória obtida para  $N = 5$ , observa-se que o tempo de transição diminui consideravelmente.

Com  $N = 10$ , o tempo para alcançar o novo *grade* é de 1.4 *h*; com  $N = 15$ , o tempo de transição é 0.6 *h*. Isso mostra que o nível de discretização exerce importância fundamental sobre as trajetórias obtidas e constitui parâmetro relevante de operação, devendo ser avaliado cuidadosamente na planta.

Com relação à Figura 5.3, observa-se que, ao aumentar o número de subintervalos, o valor da variável manipulada no primeiro subintervalo aumenta e a posição do *overshoot* com  $N = 10$  está deslocada em direção à origem. Contrariamente, com  $N = 15$  o *overshoot* é quase imperceptível, resultando em uma trajetória de  $MI$  monotônica, o que é de grande interesse para processos de polimerização em geral. De acordo com MCAULEY e MACGREGOR (1992), transições que causam *overshoots* exagerados devem ser evitadas. Isto ocorre porque o polímero que é produzido nos períodos transientes pode influenciar na MWD do polímero produzido

em estado estacionário.

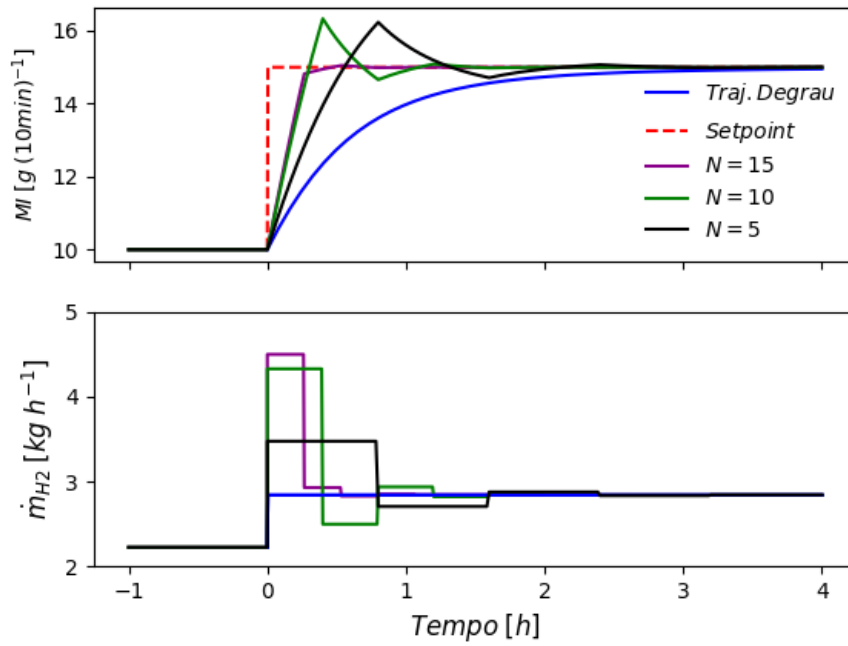


Figura 5.3: Transição de  $MI$  manipulando  $\dot{m}_{H_2}$ ,  $N = 5, 10$  e  $15$ .

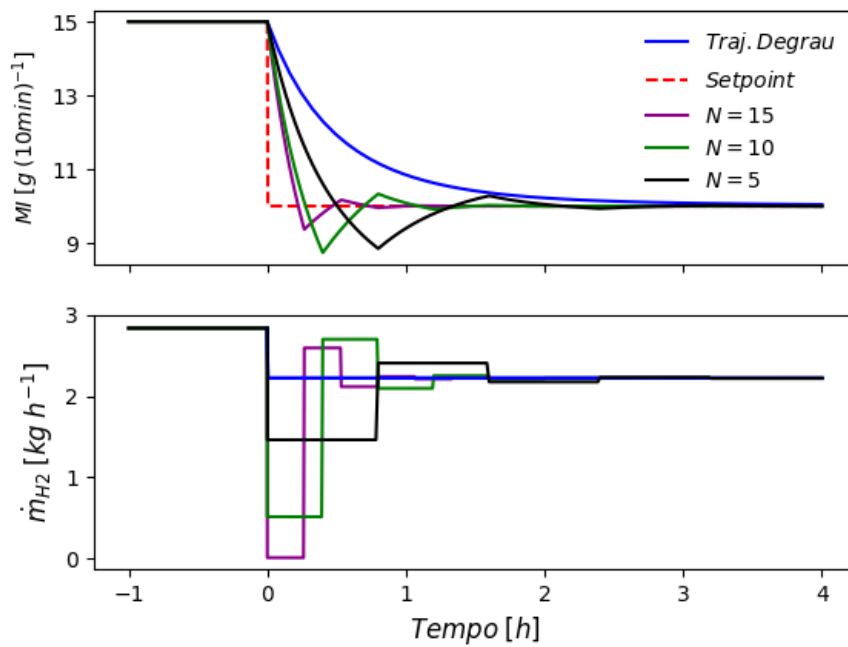


Figura 5.4: Transição de  $MI$  manipulando  $\dot{m}_{H_2}$  no sentido contrário,  $N = 5, 10$  e  $15$ .

Nas transições conduzidas em sentido oposto com  $N = 10$  e  $N = 15$ , mostradas na Figura 5.4, os valores da função objetivo para estas transições são  $J = 2.082$  e  $J = 1.576$ , respectivamente. O tempo de transição com  $N = 10$  é de  $1.2 h$ , sutilmente menor do que o tempo de transição obtido com o mesmo número de subintervalos na direção oposta. Com  $N = 15$ , diferentemente da transição em que houve aumento do  $MI$ , a trajetória ótima encontrada apresenta *undershoot* e o tempo de transição é de  $0.75 h$ ,  $0.15 h$  a mais do que o tempo de transição aumentando o  $MI$ .

Os resultados obtidos até o momento evidenciam claramente que as transições em sentido opostos apresentam dinâmicas diferentes, de forma que a sequência de produção dos lotes afeta a lucratividade da planta. Além disso, a discretização exerce influência clara nas trajetórias ótimas obtidas. Contudo, apesar da premissa de que as condições do novo *grade* são conhecidas, essas condições ainda não foram incluídas na função objetivo. Desta forma, visando exercer maior domínio sobre as trajetórias ótimas obtidas, foi incluído em  $J$  um termo referente à variável manipulada,  $\dot{m}_{H_2}$ . Este problema, descrito na Equação 5.2, é uma versão mais abrangente do problema anterior.

$$\min_{\dot{\mathbf{m}}_{H_2}} \int_{t_0}^{t_f} \left[ w_1 \left( \frac{MI - MI_{sp}}{MI_{sp}} \right)^2 + w_2 \left( \frac{\dot{m}_{H_2} - \dot{m}_{H_2sp}}{\dot{m}_{H_2sp}} \right)^2 \right] dt \quad (5.2)$$

Sujeito a:

Modelo dinâmico

$$0 \leq \dot{\mathbf{m}}_{H_2} \leq 4.5 \text{ kg } h^{-1}$$

$$0 \leq t \leq 4 \text{ h}$$

Os termos referentes ao  $MI$  e  $\dot{m}_{H_2}$  foram normalizados para garantir que ambos tenham a mesma ordem de grandeza.  $w_1$  e  $w_2$  são os pesos de cada termo. Nas Figuras 5.5 e 5.6 são mostradas as trajetórias obtidas utilizando  $w_1 = 1$  e  $w_2 = 1$  para as transições aumentando e diminuindo o valor de  $MI$ , respectivamente, utilizando  $N = 15$  subintervalos.

Nas Figuras 5.5 e 5.6, observa-se que as trajetórias de  $MI$  obtidas são mais suaves e não apresentam *overshoots* ou *undershoots*. Os valores de  $J$  para as transições aumentando e diminuindo o  $MI$  foram de  $0.030$  e  $0.054$ , respectivamente. Isso sugere que a transição aumentando o  $MI$ , mostrada na Figura 5.5, se aproxima mais rápido do *setpoint*. Apesar da diferença nos valores de  $J$ , o tempo necessário para alcançar o novo *grade* nas duas transições foi de aproximadamente  $2 h$ . Uma vez que a função objetivo neste caso é diferente da função objetivo do problema

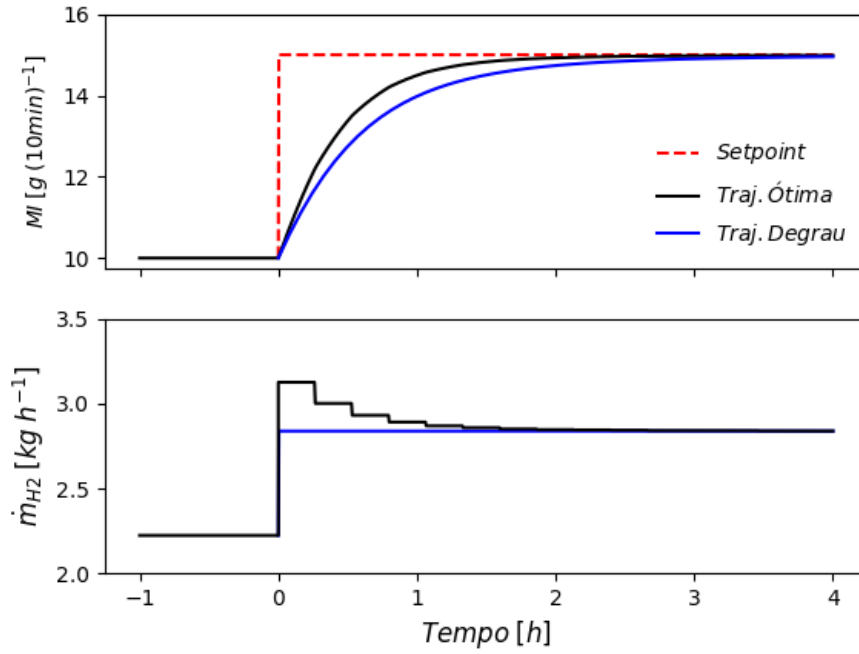


Figura 5.5: Transição de  $MI$  manipulando  $\dot{m}_{H_2}$  com  $w_1 = w_2 = 1$  e  $N = 15$ .

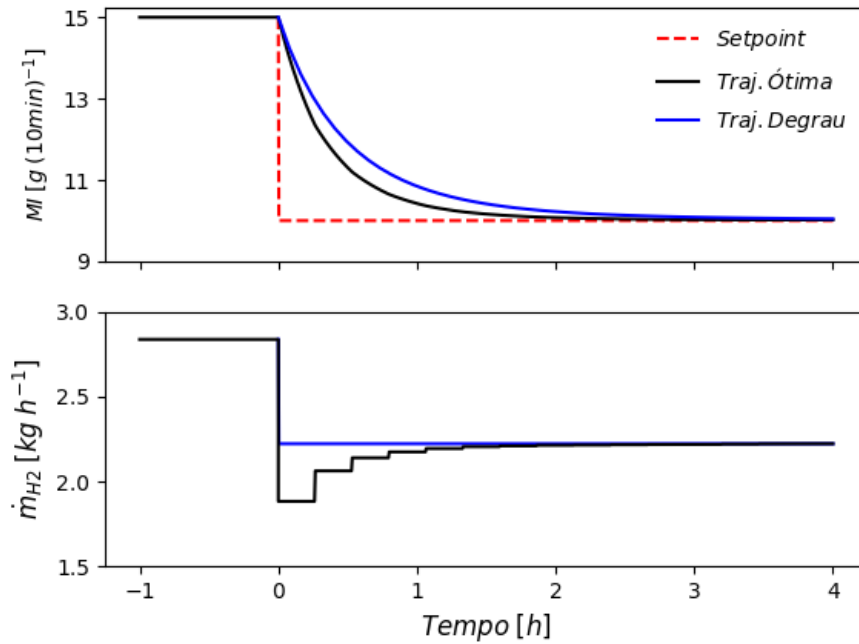


Figura 5.6: Transição de  $MI$  manipulando  $\dot{m}_{H_2}$  em sentido contrário com  $w_1 = w_2 = 1$  e  $N = 15$ .

anterior (Equação 5.1), não é possível comparar estas transições com as anteriores com base apenas no valor de  $J$ . Também nota-se que após a primeira ação de  $\dot{m}_{H_2}$ , as próximas ações tendem monotonicamente ao valor de  $\dot{m}_{H_2}$  no novo *grade* em

ambas as transições. Isto garante que as trajetórias de  $MI$  obtidas sejam suaves, sem oscilações em torno do *setpoint*. Tal comportamento não foi observado após resolver o problema na Equação 5.1. No entanto, o preço pago pela trajetória mais suave é o tempo mais longo de transição. Ainda assim, o tempo de transição é menor quando a otimização é realizada.

Como  $w_1 = w_2$  na Equação 5.2, os desvios em relação a  $MI_{sp}$  e de  $\dot{m}_{H2sp}$  foram penalizados igualmente, o que explica a melhoria não muito significativa no tempo de transição. Por esta razão, visando a avaliar mais detalhadamente o efeito dos pesos, o problema na Equação 5.2 foi resolvido para diferentes valores de  $w_1$  e  $w_2$ .

Nas Figuras 5.7 e 5.8 são mostradas as trajetórias ótimas para diferentes valores de  $w_1/w_2$ . Notadamente, à medida que a razão  $w_1/w_2$  diminui (ou seja  $w_2$  aumenta em relação a  $w_1$ ), as trajetórias ótimas de  $MI$  se aproximam cada vez mais da trajetória obtida aplicando-se um degrau. Nesta situação, penalidade maior é dada aos desvios de  $\dot{m}_{H2}$  em relação ao  $MI$ . Em um caso limite, quando  $w_1/w_2 = 0$ , ou seja  $w_1 = 0$ , a trajetória ótima de  $MI$  coincide com a trajetória da resposta ao degrau. O outro caso extremo, ou seja, quando  $w_1/w_2 \rightarrow \infty$ , ou seja  $w_2 \rightarrow 0$ , corresponde à solução do problema na Equação 5.1. Há portanto, uma família de soluções ótimas que dependem da importância do valor da variável manipulada na problema de otimização.

Na transições aumentando o  $MI$  os valores de  $J$  mínimos encontrados para  $w_1/w_2 = 10$  e  $w_1/w_2 = 5$  foram 0.175 e 0.106, respectivamente. Para as transições diminuindo  $MI$  estes valores foram iguais a 0.320 e 0.193, respectivamente. Desta vez, com base nos valores de  $J$ , pode-se afirmar que as transições aumentando o  $MI$  são mais rápidas que as transições que diminuem o  $MI$ . Pode-se afirmar que  $w_1/w_2 = 10$  foi a combinação de pesos que resultou em transições mais rápidas sem *overshoots* ou *undershoots*, alcançando o novo *grade* em 0.75 h e 0.8 h para as transições que aumentam e diminuem o  $MI$ , respectivamente. É importante enfatizar que a importância da sequência de transição de *grades* tem sido pouco discutida na literatura, resultando em óbvio e importante problema de programação de produção.

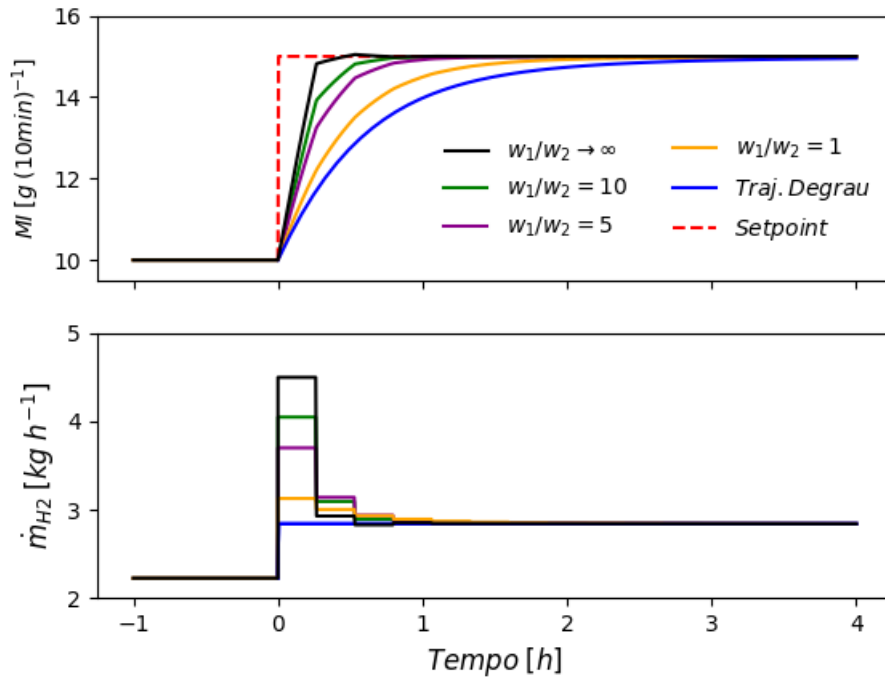


Figura 5.7: Efeito de  $w_1/w_2$  nas transições de aumento de  $MI$ ,  $N = 15$ .

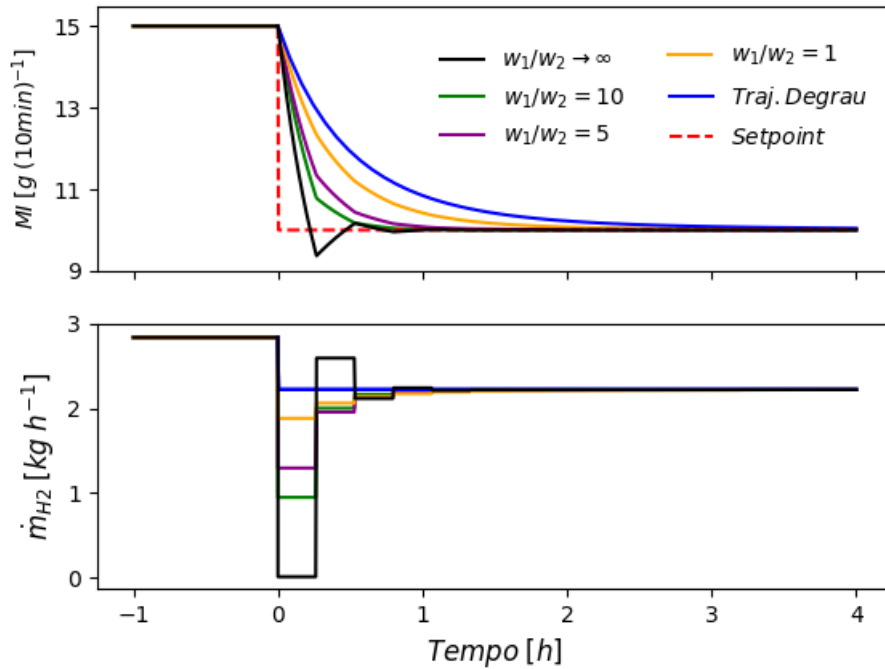


Figura 5.8: Efeito de  $w_1/w_2$  nas transições de redução de  $MI$ ,  $N = 15$ .

## 5.2 Transições de XS admitindo operação isotérmica e sem os efeitos do H<sub>2</sub> e dos aditivos

De forma similar, as transições de  $XS$  foram estudadas, admitindo-se inicialmente uma função objetivo que penaliza apenas desvios de  $XS_{sp}$ , com  $N = 5$  subintervalos de discretização, como mostrado na Equação 5.3.

$$\min_{\substack{\dot{m}_{TEAL} \\ \dot{m}_{PEEB}}} \int_{t_0}^{t_f} (XS - XS_{sp})^2 dt \quad (5.3)$$

Sujeito a:

Modelo dinâmico

$$0 \leq \frac{\dot{m}_{TEAL}}{\dot{m}_{PEEB}} \leq 10$$

$$0 \leq t \leq 4 \text{ h}$$

O resultado é mostrado na Figura 5.9, partindo-se inicialmente de  $XS = 5 \text{ \%}p/p$  com o objetivo de alcançar  $XS_{sp} = 7 \text{ \%}p/p$ . Neste caso, nota-se que  $XS$  exibe resposta mais lenta do que o  $MI$ . A lentidão de  $XS$  é uma característica do processo LIPP-SHAC. De fato,  $4h$  não foram suficientes para a trajetória de resposta ao degrau alcançar o *setpoint* do novo *grade*. Ao final de  $4h$ ,  $75\%$  do *setpoint* tinha sido atingido.

Simulações posteriores mostraram que seriam necessárias  $8.3h$  para que o *setpoint* fosse atingido. Já a trajetória otimizada consegue chegar ao novo *grade* em  $2.35h$  com  $J = 1.909$ , mostrando um ganho considerável no tempo de transição em relação à trajetória de resposta ao degrau. Apesar do ganho no tempo de transição, a trajetória ótima de  $XS$  exibe *overshoot* de  $0.3$ . De forma similar ao índice de fluidez, trajetórias com *overshoots* deveriam ser evitadas.

Na Figura 5.10 é mostrada a transição em sentido oposto. Após  $4h$ , a trajetória de resposta ao degrau consegue alcançar  $80\%$  de seu valor final, evidenciando que a transição diminuindo  $XS$  é sutilmente mais rápida do que a trajetória em sentido contrário. A trajetória otimizada de  $\dot{m}_{TEAL}/\dot{m}_{PEEB}$  exibe comportamento oscilatório mais notável em torno do *setpoint* do que a transição anterior, possivelmente devido ao efeito combinado da discretização grosseira e da lentidão de  $XS$ . A trajetória de  $XS$  apresenta *overshoot* de  $0.16$ . O valor de  $J$  para esta transição foi de  $2.670$ , mostrando que, apesar da dinâmica mais rápida desta transição, seu

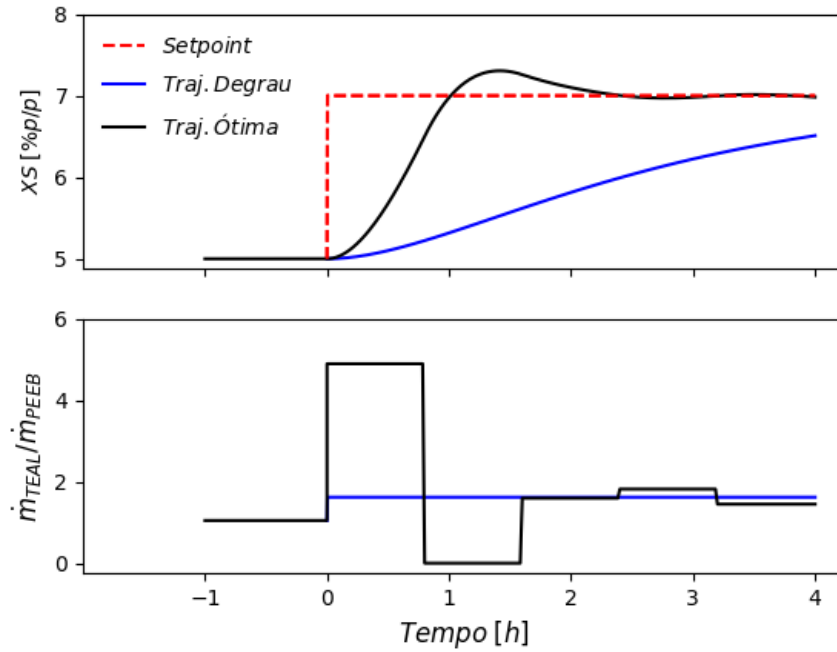


Figura 5.9: Transição de XS manipulando  $\dot{m}_{TEAL}/\dot{m}_{PEEB}$ ,  $N = 5$ .

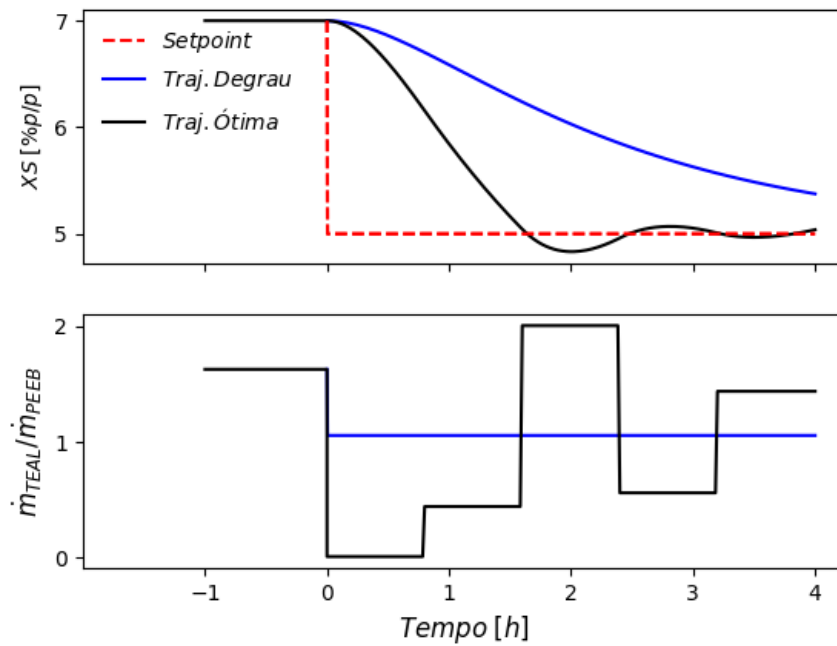


Figura 5.10: Transição de XS manipulando  $\dot{m}_{TEAL}/\dot{m}_{PEEB}$  em sentido contrário,  $N = 5$ .

tempo de transição para alcançar o novo *grade* é maior. A explicação para este fato é simples. Uma vez que a condição nominal do *grade* com  $XS = 7 \%p/p$  é  $\dot{m}_{TEAL}/\dot{m}_{PEEB} = 1.628$  e para  $XS = 5 \%p/p$  a condição é  $\dot{m}_{TEAL}/\dot{m}_{PEEB} = 1.057$ ,



na transição aumentando  $XS$  a variável manipulada tem mais liberdade, podendo variar até 10, valor máximo; já na transição diminuindo  $XS$ , o valor mínimo possível é 0. Além disso, o comportamento oscilatório mais notável também atrapalha a transição.

O problema na Equação 5.3 foi resolvido admitindo  $N = 10$  e  $N = 15$ , a fim de avaliar a influência da discretização nas trajetórias. Para a transição aumentando o  $XS$ , o resultado é mostrado na Figura 5.11. Para estas transições, o valor de  $J$  foi 1.297 e 1.250, respectivamente. Já o tempo de transição foi de  $2h$  e  $1.55h$ , respectivamente. Com relação ao *overshoot* da transição com  $N = 10$ , não houve diminuição considerável em relação à transição com  $N = 5$ . Entretanto, a transição com  $N = 15$  apresentou redução considerável do *overshoot*, mais precisamente o *overshoot* foi de 0.15, metade do valor das demais transições. Assim como nas transições de  $MI$ , ao aumentar o grau de discretização, a variação da variável manipulada no primeiro subintervalo aumenta. Uma vez mais, observa-se a importância da seleção apropriada da frequência de mudança das variáveis manipuladas na planta, para otimização da transição de *grades* e sequência das transições.

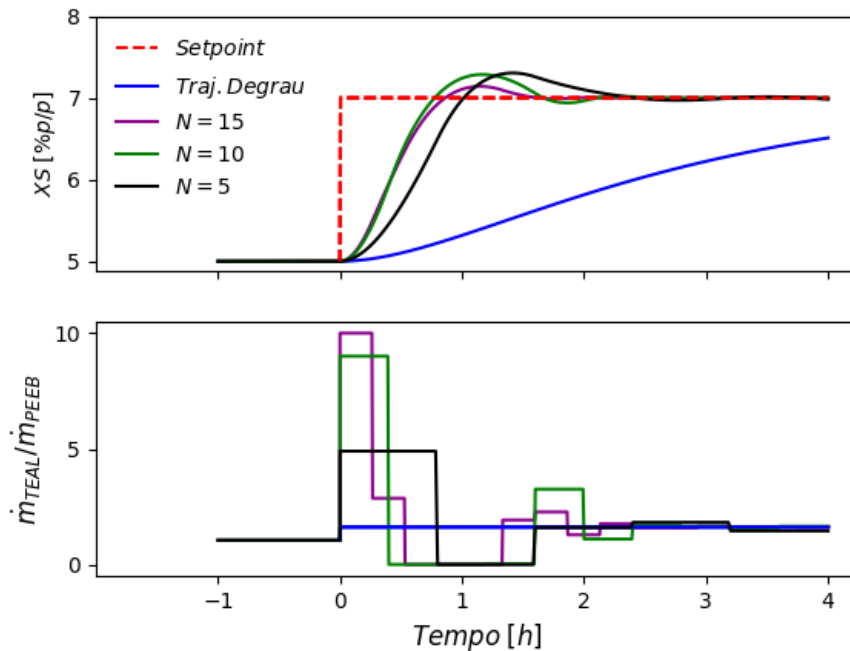


Figura 5.11: Transição de  $XS$  manipulando  $\dot{m}_{TEAL}/\dot{m}_{PEEB}$ ,  $N = 5, 10$  e  $15$ .

Na Figura 5.12 são mostradas as trajetórias obtidas para a transição em sentido oposto. Para  $N = 10$  e  $N = 15$  os valores de  $J$  foram 2.628 e 2.625, respectivamente. Apesar dos valores de  $J$  muito próximos, os tempos de transição foram significativamente diferentes,  $2.10h$  e  $1.62h$ , respectivamente, mostrando melhoria

considerável da discretização com  $N = 15$ . A trajetória com  $N = 15$  apresenta *undershoot* desprezível de 0.03; com  $N = 10$ , *undershoot* é o dobro deste valor.

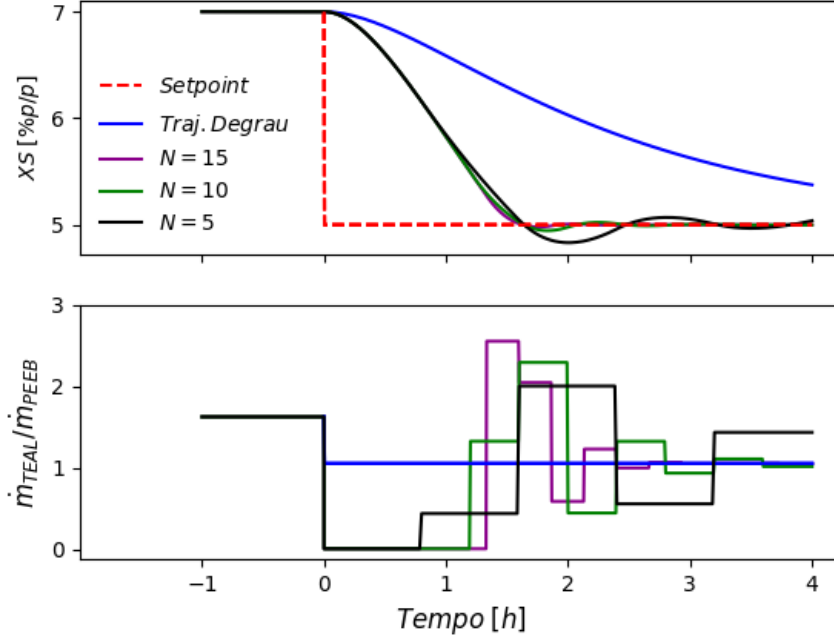


Figura 5.12: Transição de  $XS$  manipulando  $\dot{m}_{TEAL}/\dot{m}_{PEEB}$  em sentido contrário,  $N = 5, 10$  e  $15$ .

Visando exercer maior domínio sobre as transições, o problema na Equação 5.3 foi reformulado, incluindo um termo referente à variável manipulada, como mostrado na Equação 5.4. Adicionalmente, assim como no caso do  $MI$ , foram incluídos os pesos  $w_3$  e  $w_4$ , multiplicando o termo referente aos desvios de  $XS_{sp}$  e  $\dot{m}_{TEAL_{sp}}/\dot{m}_{PEEB_{sp}}$ .

$$\min_{\frac{\dot{m}_{TEAL}}{\dot{m}_{PEEB}}} \int_{t_0}^{t_f} \left[ w_3 \left( \frac{XS - XS_{sp}}{XS_{sp}} \right)^2 + w_4 \left( \frac{\frac{\dot{m}_{TEAL}}{\dot{m}_{PEEB}} - \frac{\dot{m}_{TEAL_{sp}}}{\dot{m}_{PEEB_{sp}}}}{\frac{\dot{m}_{TEAL_{sp}}}{\dot{m}_{PEEB_{sp}}}} \right)^2 \right] dt \quad (5.4)$$

Sujeito a:

Modelo dinâmico

$$0 \leq \frac{\dot{m}_{TEAL}}{\dot{m}_{PEEB}} \leq 10$$

$$0 \leq t \leq 4 \text{ h}$$

Nas Figuras 5.13 e 5.14, observa-se que, apesar da inexistência de *overshoots* ou *undershoots* nas trajetórias, a velocidade das transições não é melhorada consideravelmente utilizando  $w_3 = w_4 = 1$ . De fato,  $XS$  apresenta dinâmica mais lenta

do que o  $MI$  e o tempo de  $4h$  não é suficiente para que o novo  $grade$  seja alcançado.

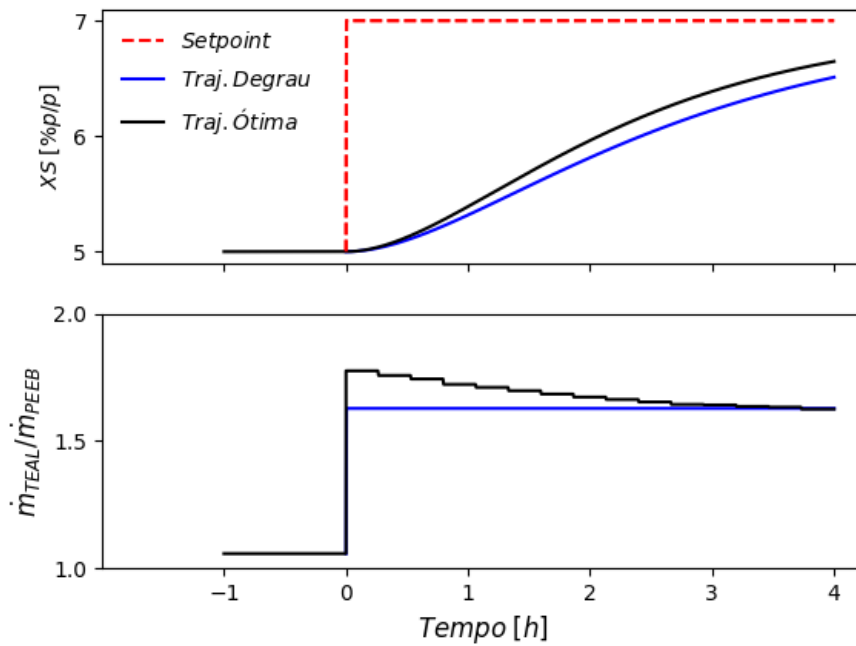


Figura 5.13: Transição de  $XS$  manipulando  $\dot{m}_{TEAL}/\dot{m}_{PEEB}$  com  $w_3/w_4 = 1$  e  $N = 15$ .

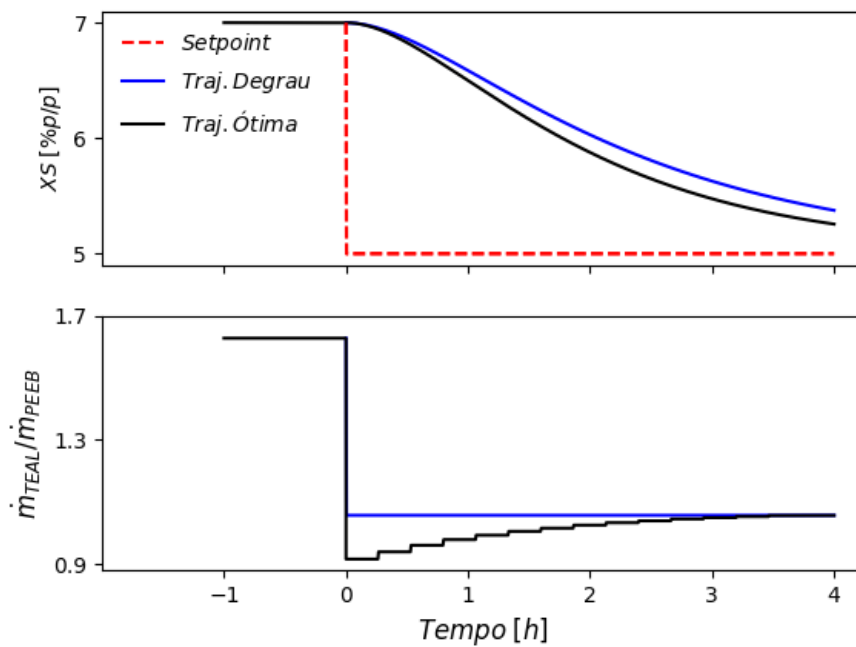


Figura 5.14: Transição de  $XS$  manipulando  $\dot{m}_{TEAL}/\dot{m}_{PEEB}$  com  $w_3/w_4 = 1$  em sentido contrário e  $N = 15$ .

Os valores de  $J$  para as transições aumentando ou diminuindo  $XS$  são 0.132 e 0.224, respectivamente. Isto comprova que a transição aumentando  $XS$  é mais rápida do que a transição diminuindo  $XS$ . Assim como no problema de transição de  $MI$ , foi observado que a penalização da variável manipulada e variável de interesse igualmente dá origem a trajetórias suaves, porém lentas. Por esta razão, visando explorar em maiores detalhes a influência dos pesos nas trajetórias, o problema na Equação 5.4 foi resolvido para diferentes pesos.

Na Figura 5.15, observa-se que o aumento da razão  $w_3/w_4$  diminui o *overshoot* diminui consideravelmente. Para  $w_3/w_4 = 100$  o *overshoot* é de 0.066, sendo inferior a 0.30 para transição sem penalizar  $\dot{m}_{TEAL}/\dot{m}_{PEEB}$ . Apesar da resposta mais suave, a trajetória de  $XS$  torna-se mais lenta. Os valores de  $J$  foram 1.350 e 5.793 para  $w_3/w_4 = 15$  e  $w_3/w_4 = 100$ , respectivamente.

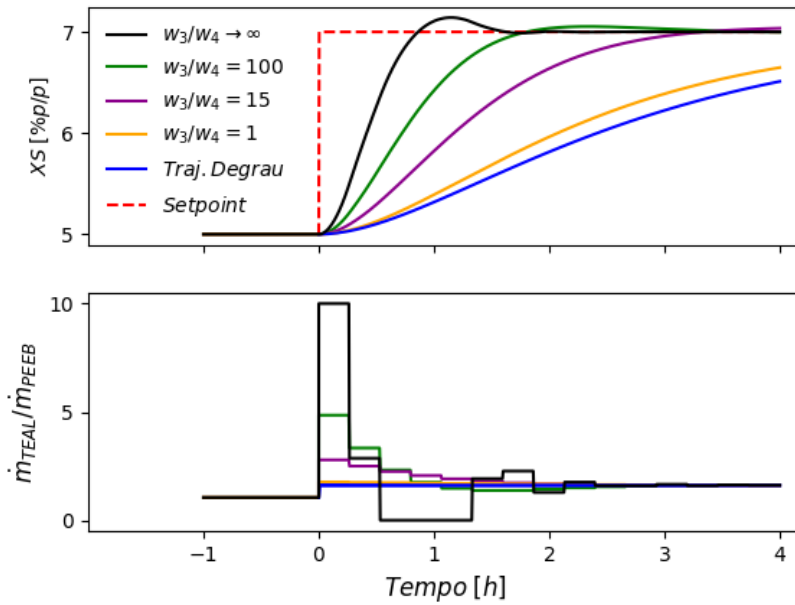


Figura 5.15: Influência de  $w_3/w_4$  na transição de aumento de  $XS$ ,  $N = 15$ .

Na Figura 5.16, comportamento semelhante é observado para a transição diminuindo  $XS$ . À medida que a razão  $w_3/w_4$  diminui a trajetória de  $XS$  aproxima-se da transição em degrau. Para a transição com  $w_3/w_4 = 100$  o *undershoot* é de 0.06 sendo maior do que o *undershoot* da transição sem penalizar  $\dot{m}_{TEAL}/\dot{m}_{PEEB}$ . Para  $w_3/w_4 = 15$  e  $w_3/w_4 = 100$ , os valores de  $J$  obtidos foram 2.294 e 11.612, respectivamente. Com base nestes valores pode-se afirmar que as transições aumentando  $XS$  são mais rápidas do que as transições em sentido oposto. Como já discutido, a importância da sequência da transição de *grades* resulta em óbvio e importante problema de programação de produção.

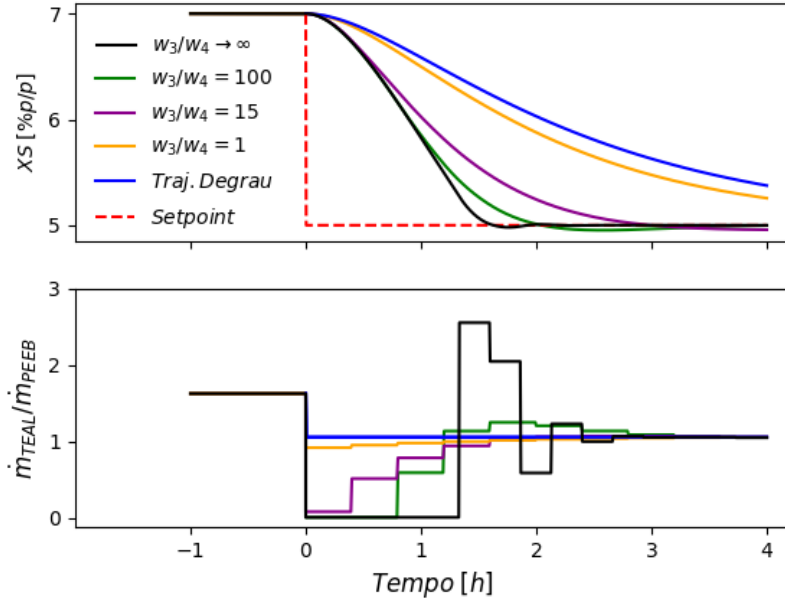


Figura 5.16: Influência de  $w_3/w_4$  na transição de redução de  $XS$ ,  $N = 15$ .

### 5.3 Transições de $MI$ , $XS$ e $Prod$ admitindo operação isotérmica e sem os efeitos do $H_2$ e dos aditivos

A partir de agora serão consideradas transições simultâneas de  $MI$ ,  $XS$  e  $Prod$ . A formulação deste problema geral é mostrada na Equação 5.5. Em comparação aos problemas anteriores, foram introduzidos os pesos  $w_5$  e  $w_6$  referentes à produção e vazão de catalisador, respectivamente.

$$\min_{\dot{m}_{H_2}, \frac{\dot{m}_{TEAL}}{\dot{m}_{PEEB}}, \dot{m}_{Cat}} \int_{t_0}^{t_f} [w_1 T_1 + w_2 T_2 + w_3 T_3 + w_4 T_4 + w_5 T_5 + w_6 T_6] dt \quad (5.5)$$

Sujeito a:

Modelo dinâmico

$$T_1 = \left( \frac{MI - MI_{sp}}{MI_{sp}} \right)^2$$

$$T_2 = \left( \frac{\dot{m}_{H_2} - \dot{m}_{H_2sp}}{\dot{m}_{H_2sp}} \right)^2$$

$$T_3 = \left( \frac{XS - XS_{sp}}{XS_{sp}} \right)^2$$

$$\begin{aligned}
T_4 &= \left( \frac{\dot{m}_{TEAL} - \dot{m}_{TEALsp}}{\dot{m}_{PEEB} - \dot{m}_{PEEBsp}} \right)^2 \\
T_5 &= \left( \frac{Prod - Prod_{sp}}{Prod_{sp}} \right)^2 \\
T_6 &= \left( \frac{\dot{m}_{Cat} - \dot{m}_{Catsp}}{\dot{m}_{Catsp}} \right)^2 \\
0 &\leq \dot{\mathbf{m}}_{H_2} \leq 4.5 \text{ kg h}^{-1} \\
0 &\leq \frac{\dot{\mathbf{m}}_{TEAL}}{\dot{\mathbf{m}}_{PEEB}} \leq 10 \\
0 &\leq \dot{\mathbf{m}}_{Cat} \leq 2.7 \text{ kg h}^{-1} \\
0 &\leq t \leq 4 \text{ h}
\end{aligned}$$

Tendo em vista que a discretização das variáveis manipuladas em  $N = 15$  subintervalos possibilitou melhor domínio sobre as trajetórias das variáveis de interesse, daqui em diante será admitido  $N = 15$  para cada variável manipulada. Como existem  $N_u = 3$  variáveis manipuladas, a dimensão do NLP resultante é  $N_u \times N = 45$ .

Na Tabela 5.2 são mostrados os 4 *grades* considerados daqui em diante. Serão estudadas 4 transições:  $A \rightarrow B$ ,  $B \rightarrow A$ ,  $A \rightarrow C$  e  $A \rightarrow D$ . Essas transições foram escolhidas propositalmente para tornar possível a averiguação da interação existente entre as variáveis de interesse e manipuladas. Na Figura 5.17 são mostradas as trajetórias das variáveis manipuladas e de interesse referentes à transição  $A \rightarrow B$  utilizando os pesos  $\mathbf{W}_1 = (w_1, w_2, w_3, w_4, w_5, w_6) = (10, 10, 10, 1, 0.1, 5)$ . Com estes pesos, as variáveis de interesse são penalizadas igualmente. Já as variáveis manipuladas são menos penalizadas:  $MI$ ,  $XS$  e  $Prod$  são penalizadas 10, 100 e 2 vezes mais do que  $\dot{m}_{H_2}$ ,  $\dot{m}_{TEAL}/\dot{m}_{PEEB}$  e  $\dot{m}_{Cat}$ , respectivamente. Os pesos de  $MI$  e  $XS$  e suas respectivas variáveis manipuladas foram estimados com base nos resultados anteriores; sendo então ajustados para manter a mesma proporcionalidade.

Tabela 5.2: *Grades* estudados.

| <i>Grade</i> | $MI [g (10min)^{-1}]$ | $XS[\%p/p]$ | $Prod$ |
|--------------|-----------------------|-------------|--------|
| A            | 10                    | 7           | 0.55   |
| B            | 20                    | 5           | 0.50   |
| C            | 20                    | 5           | 0.55   |
| D            | 20                    | 7           | 0.45   |

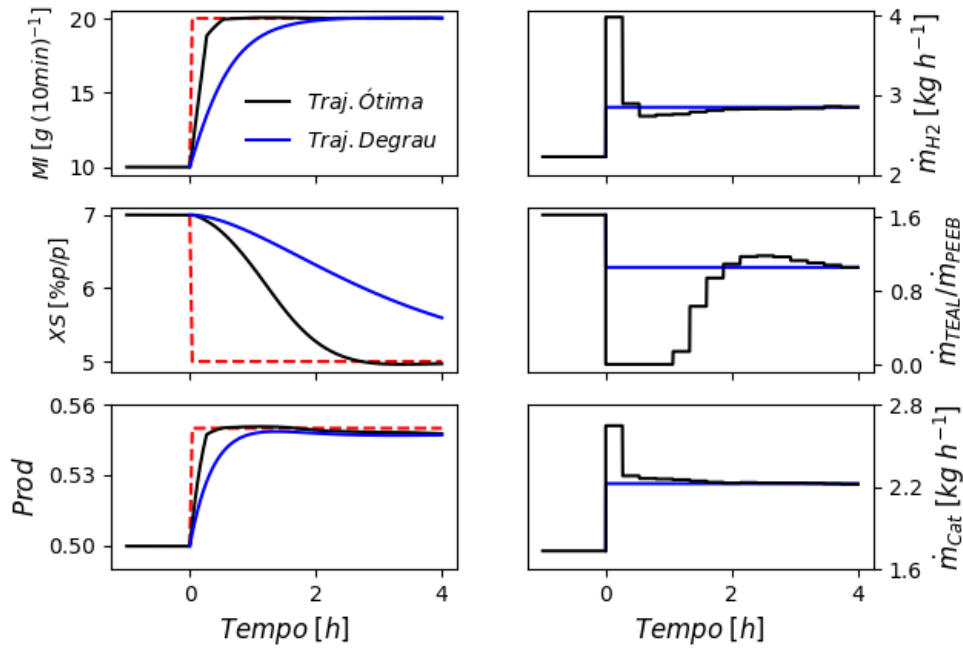


Figura 5.17: Transição  $A \rightarrow B$  com os pesos  $\mathbf{W}_1$ .

Na Figura 5.17, observa-se que a velocidade geral da transição é limitada pela lenta dinâmica de  $XS$ . Assim como nos casos estudados anteriormente, nota-se considerável melhoria no tempo de transição aplicando as trajetórias ótimas encontradas para as variáveis manipuladas.  $MI$ ,  $XS$  e  $Prod$  alcançam o novo *grade* em 0.55  $h$ , 2.60  $h$  e 0.50  $h$ , respectivamente. Observa-se que, tanto a trajetória de resposta ao degrau quanto a trajetória otimizada de  $Prod$ , apresentam tempo de acomodação superior a 4 $h$ . De fato, simulações mostraram que são necessárias 7  $h$  para que o *setpoint* seja alcançado por completo. Apesar disso, considera-se que o novo *grade* foi alcançado antes disso, uma vez que o *grade* é caracterizado em termos do  $MI$  e do  $XS$ .

Diferentemente das trajetórias anteriormente obtidas para transições de  $MI$  manipulando  $\dot{m}_{H_2}$  com  $N = 15$ , na transição  $A \rightarrow B$  nota-se que  $\dot{m}_{H_2}$  oscila sutilmente em torno da condição do novo *grade*. Esta oscilação serve para compensar o efeito positivo de  $\dot{m}_{Cat}$  no  $MI$ . Adicionalmente, o valor de  $J$  ótimo para esta transição foi de 1.966.

Na transição em sentido contrário, mostrada na Figura 5.18, nota-se que a transição de  $MI$  alcança o novo *grade* em 0.26  $h$ . Por outro lado,  $XS$  apresenta dinâmica bastante retardada, tanto na resposta ao degrau quanto na trajetória otimizada. Para a trajetória otimizada, o novo *grade* é alcançado em 3.60  $h$ . Uma explicação para este comportamento retardado pode ser feita com base na Equação

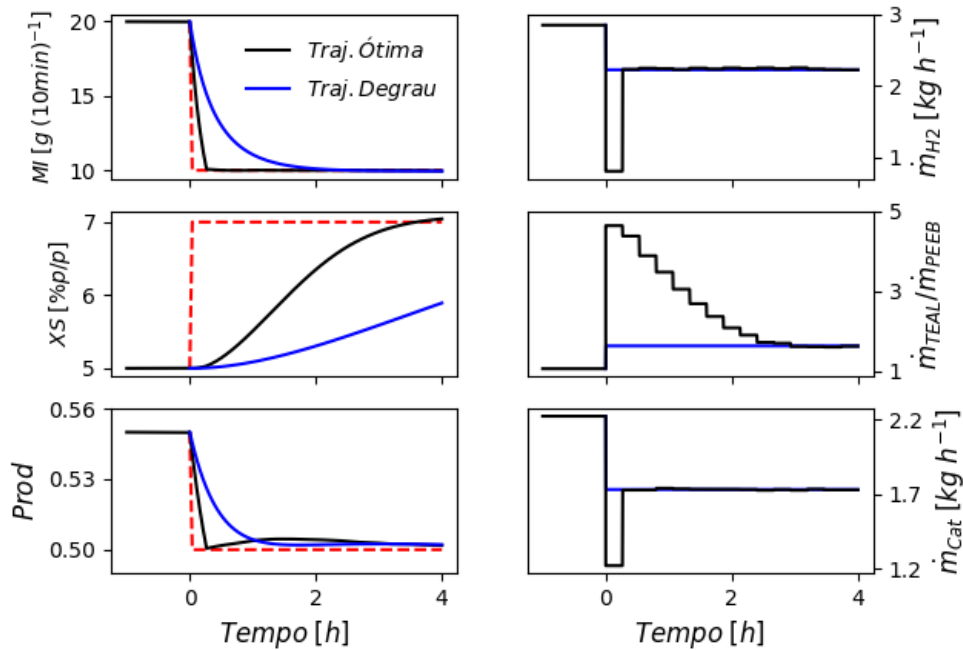


Figura 5.18: Transição  $B \rightarrow A$  com os pesos  $\mathbf{W}_1$ .

3.52 e notando que o novo estado estacionário possui  $\dot{m}_{Cat}$  menor do que no *grade* de partida. Este menor valor de  $\dot{m}_{Cat}$  faz com que a taxa de polimerização ( $R_{Pol}$ ) diminua, fazendo com que as variações em  $\dot{m}_{TEAL}/\dot{m}_{PEEB}$  provoquem menor variação em  $XS$ , de acordo com a Equação 3.52. Também vale mencionar que a produtividade no novo *grade* é menor e, conseqüentemente,  $Prod$  também é menor, o que tornaria a resposta de  $XS$  mais rápida. No entanto, a diminuição de  $R_{Pol}$  compensa o efeito desta diminuição, provocando como efeito geral a lentidão da resposta de  $XS$ .  $J$  ótimo para esta transição foi de 2.131.

Na transição  $B \rightarrow A$ , a trajetória de  $Prod$  exibiu dinâmica inicialmente mais rápida do que a resposta ao degrau; entretanto, desviou-se mais consideravelmente do *setpoint* do que a resposta ao degrau. Este desvio pode ser interpretado como uma tentativa do otimizador em tentar fazer  $R_{Pol}$  aumentar, a fim de obter uma trajetória de  $XS$  mais rápida.

A transição  $A \rightarrow C$ , mostrada na Figura 5.19, é essencialmente idêntica à transição  $A \rightarrow B$ , com a particularidade de que o *setpoint* de  $Prod$  não muda. O tempo necessário para  $MI$  e  $XS$  alcançarem o novo *grade* é idêntico ao da transição  $A \rightarrow B$ . Por outro lado,  $Prod$  leva aproximadamente  $4h$  para chegar ao novo estado estacionário. Para esta transição,  $J$  ótimo foi 2.034.



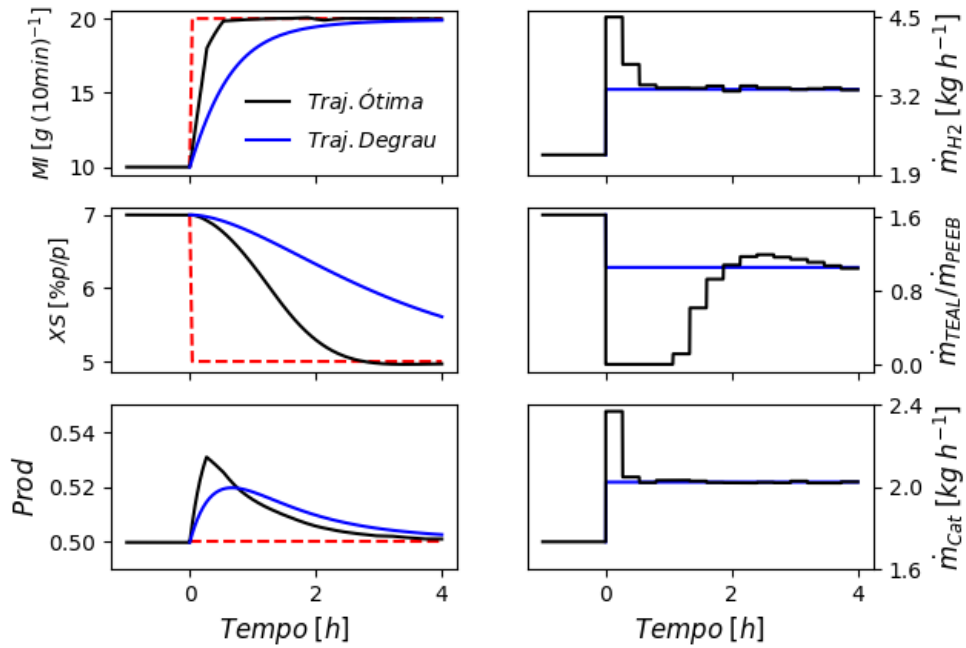


Figura 5.19: Transição  $A \rightarrow C$  com os pesos  $\mathbf{W}_1$ .

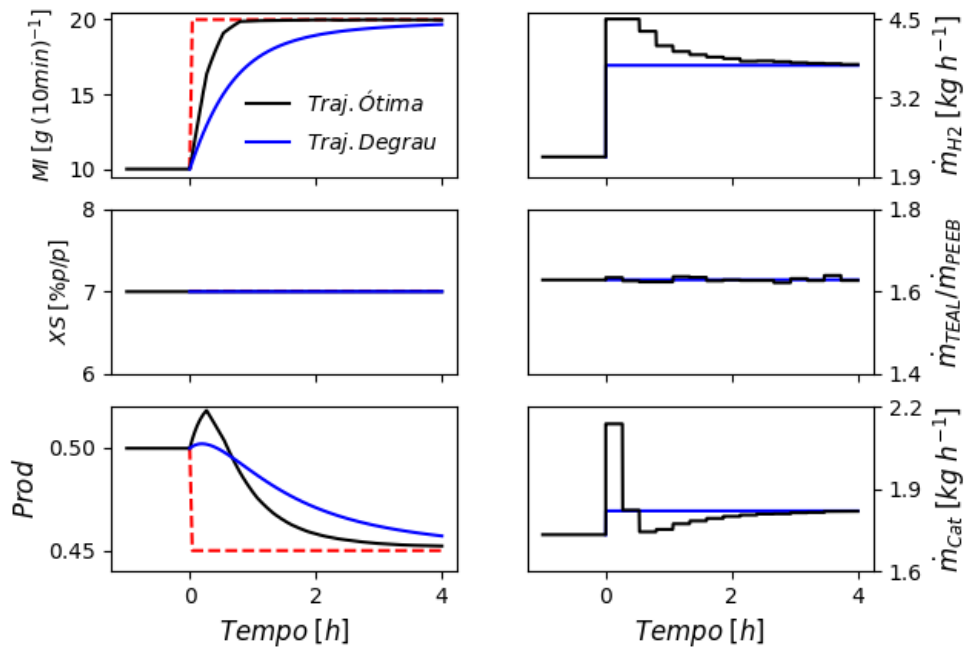


Figura 5.20: Transição  $A \rightarrow D$  com os pesos  $\mathbf{W}_1$ .

A Figura 5.19 torna visível a forte interação existente entre  $\dot{m}_{Cat}$  e  $MI$ . Apesar do *setpoint* constante de  $Prod$ ,  $\dot{m}_{Cat}$  desloca-se além da condição do novo *grade*, a fim de contribuir para a transição de  $MI$ . Em comparação à transição  $A \rightarrow B$ , a primeira ação de  $\dot{m}_{H_2}$  na transição  $A \rightarrow C$  está mais próxima do limite

superior, pois  $\dot{m}_{Cat}$  possui menor mobilidade. Uma vez que foi notada forte interação entre  $\dot{m}_{Cat}$  e  $MI$ , na transição  $A \rightarrow D$  foi investigado o comportamento  $\dot{m}_{H_2}$  e  $\dot{m}_{Cat}$  em uma transição de  $MI$  e  $Prod$  em direções opostas; ou seja, um aumentando enquanto o outro deve diminuir.

Na Figura 5.20, embora deseje-se obter uma diminuição de  $Prod$ , a primeira ação de  $\dot{m}_{Cat}$  é no sentido de aumentar a produtividade e o  $MI$ . Em seguida,  $\dot{m}_{Cat}$  é reduzido abaixo da condição do novo *grade*, chegando à nova condição. Em comparação às transições  $A \rightarrow B$  e  $A \rightarrow C$ , na transição  $A \rightarrow D$  o tempo de transição de  $MI$  é aumentado para 0.84 h. Esse aumento no tempo de transição é atribuído à ação de  $\dot{m}_{Cat}$  em direção oposta por conta do acoplamento com  $MI$ .

## 5.4 Transições de MI, XS e Prod admitindo operação isotérmica e os efeitos do H<sub>2</sub> e dos aditivos

As mesmas transições estudadas na seção anterior são estudadas agora, levando em consideração o efeito dos aditivos e do H<sub>2</sub> na atividade catalítica. Isto torna o problema mais realista; no entanto, ainda é considerada a operação isotérmica. Para melhor investigar as consequências desta nova hipótese, cada transição é comparada à transição correspondente, desprezando estes efeitos. Nas figuras a seguir, N.A.D. significa que não existem efeitos do hidrogênio e dos aditivos na ativação/desativação do catalisador. Por outro lado, a sigla A.D. significa que estes efeitos são considerados.

Na Figura 5.21 nota-se que a transição da trajetória otimizada de  $MI$  não é afetada pelos efeitos na atividade catalítica. Entretanto, a trajetória de  $XS$  é retardada, o tempo de transição é elevado para 3.70 h, possivelmente devido ao aumento de  $Pol$ . A trajetória de  $Prod$  exibe um pequeno *overshoot* alcançando o novo estado estacionário em 2.90 h. Também é observado o elevado tempo de acomodação da trajetória de  $Prod$  quando se aplica um degrau. Para esta trajetória, seriam necessárias 8 h para que o novo estado estacionário fosse alcançado. Com relação às variáveis manipuladas, observa-se que a quantidade de hidrogênio necessária levando em consideração o efeito dos aditivos na atividade catalítica é maior. A razão para isto é o fato do hidrogênio agir, ativando o catalisador. A quantidade de catalisador é então reduzida em consequência disto. Com relação à trajetória de  $\dot{m}_{TEAL}/\dot{m}_{PEEB}$ , é observado um atraso em relação à trajetória sem efeito dos aditivos.  $J$  ótimo para

esta transição foi 2.747.

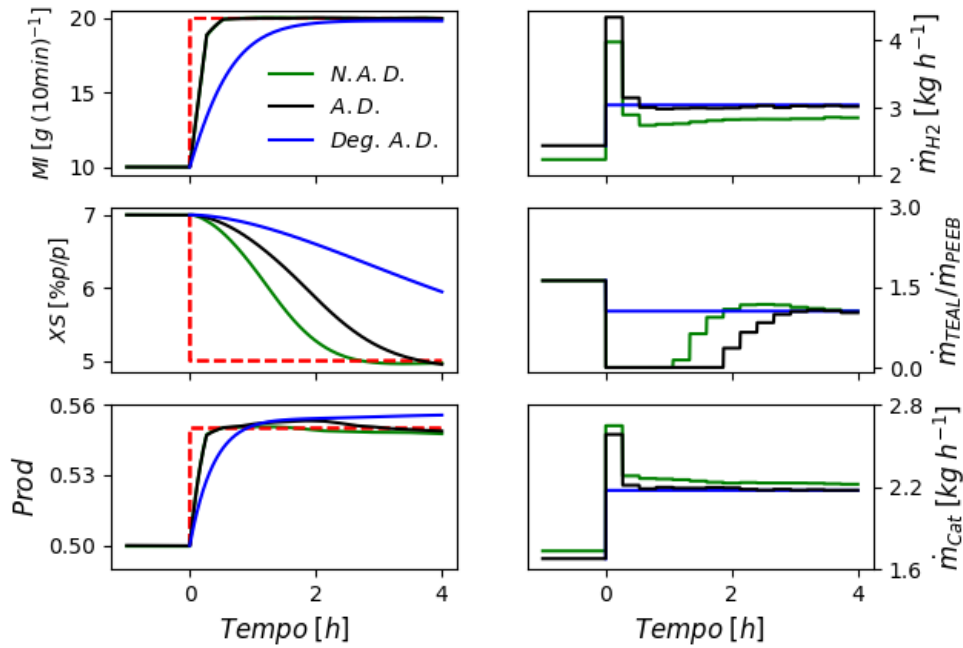


Figura 5.21: Transição  $A \rightarrow B$  com os efeitos do  $H_2$  e dos aditivos, pesos  $\mathbf{W}_1$ .

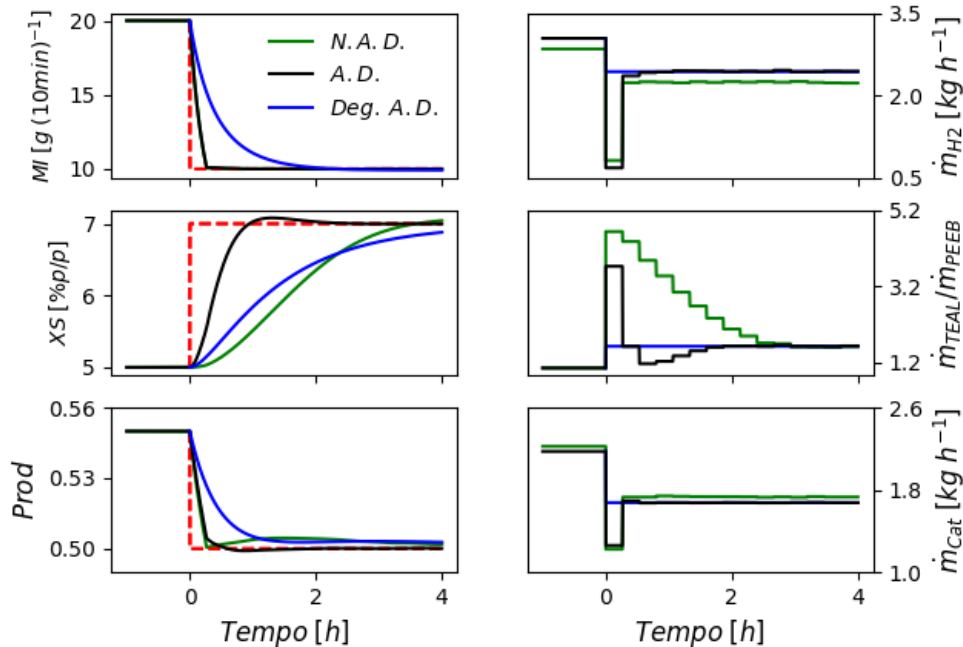


Figura 5.22: Transição  $B \rightarrow A$  com os efeitos do  $H_2$  e dos aditivos, pesos  $\mathbf{W}_1$ .

Na transição em sentido oposto, como mostrado na Figura 5.22, observou-se melhoria expressiva no tempo de transição de  $XS$ , considerando os efeitos do hidrogênio e dos aditivos. Nesta situação, o tempo de transição foi de 1.95 h,

apesar do pequeno *overshoot* apresentado. Os efeitos do hidrogênio e dos aditivos também melhoraram a transição de *Prod*, fazendo com que esta variável se aproxime do *setpoint* de forma suave e não apresentando elevado tempo de acomodação. A trajetória de *MI* foi idêntica à transição sem os efeitos na atividade catalítica. Assim como na transição anterior,  $\dot{m}_{H_2}$  foi maior e  $\dot{m}_{Cat}$  menor do que as respectivas trajetórias que desconsideram os efeitos. A trajetória de  $\dot{m}_{TEAL}/\dot{m}_{PEEB}$ , por sua vez, diferiu consideravelmente da trajetória monotônica obtida anteriormente.  $J$  ótimo para esta transição foi 1.175. Portanto, parece não haver dúvida de que os efeitos cinéticos de interação podem afetar consideravelmente as trajetórias ótimas de transição de *grades*.

Assim como na transição  $A \rightarrow B$ , na transição  $A \rightarrow C$  (mostrada na Figura 5.23) a trajetória de *XS* é retardada. As trajetórias ótimas de *MI* e *Prod* não diferem consideravelmente das respectivas respectivas trajetórias desconsiderando os cinéticos de interação. As trajetórias das variáveis manipuladas também se assemelham às trajetórias obtidas para a transição  $A \rightarrow B$ . O valor de  $J$  ótimo para esta transição foi 2.847.

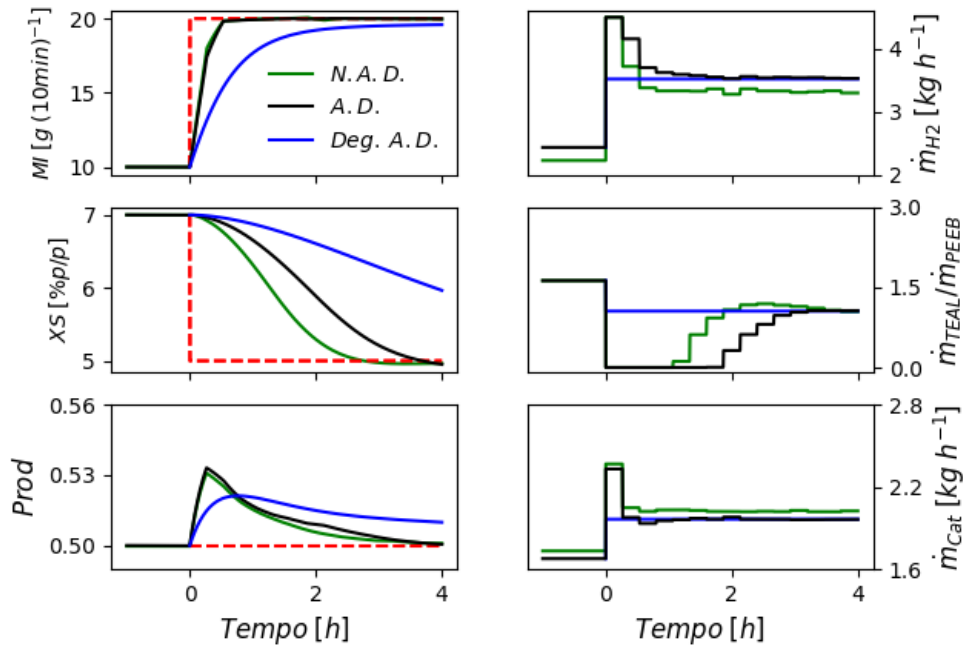


Figura 5.23: Transição  $A \rightarrow C$  com os efeitos do  $H_2$  e dos aditivos, pesos  $\mathbf{W}_1$ .

Na Figura 5.24, o que chama a atenção é o fato de que no novo *grade* *Prod* ser menor do que no *grade* anterior; entretanto, o valor de  $\dot{m}_{cat}$  na condição do novo *grade* é maior do que  $\dot{m}_{cat}$  inicial. Para explicar isto é necessário lembrar que nos testes preliminares foi notado que  $\dot{m}_{H_2}$  é contrário a *Prod*. Ou seja, apesar de  $\dot{m}_{H_2}$

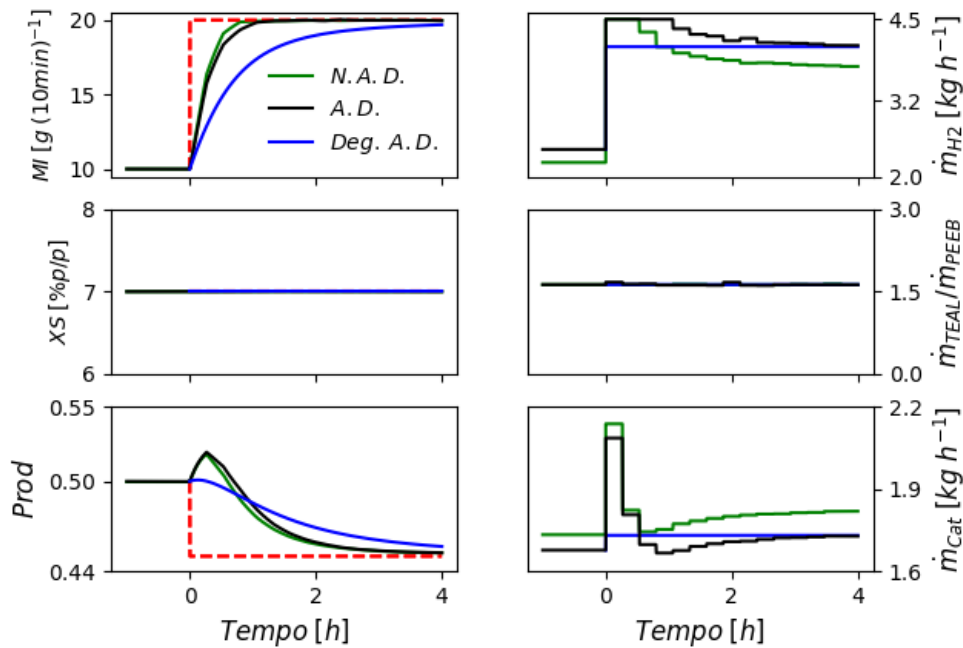


Figura 5.24: Transição  $A \rightarrow D$  com os efeitos do  $H_2$  e dos aditivos, pesos  $\mathbf{W}_1$ .

ter efeito positivo na atividade do catalisador, este efeito é cancelado devido ao seu efeito negativo em  $Prod$ , fazendo com que  $\dot{m}_{cat}$  no novo *grade* seja superior a  $\dot{m}_{cat}$  inicial.  $J$  para esta transição foi 0.680. Até aqui, os resultados mostram que os efeitos dos aditivos e do hidrogênio na atividade do catalisador pode ter efeito significativo nas trajetórias ótimas obtidas e sendo assim não devem ser desconsiderados.

## 5.5 Transições de MI, XS e Prod admitindo operação não isotérmica e os efeitos do $H_2$ e dos aditivos

Nas Figuras 5.25 a 5.28 são mostradas as transições que levam em consideração o efeito da dinâmica das temperaturas, das malhas de controle regulatório e os efeitos do hidrogênio e dos aditivos. Este problema é o que descreve o processo com maior fidelidade. A sigla C.A.D. nas figuras significa com controle, ativação e desativação.

Em todas as transições, quando comparadas às respectivas transições conduzidas apenas com os efeitos do hidrogênio e dos aditivos,  $\dot{m}_{H_2}$  é sutilmente menor e  $\dot{m}_{cat}$  não difere significativamente. Com relação a  $\dot{m}_{H_2}$ , esta diferença é devida ao

efeito da variação da temperatura causar efeito em mesmo sentido no  $MI$ . Por esta razão quantidade menor de hidrogênio é necessária. Vale ressaltar que a variável que mais afeta a temperatura é  $\dot{m}_{Cat}$ , de forma que variações em  $\dot{m}_{Cat}$  provocam variações no mesmo sentido em  $T$ . Maior diferença nas trajetórias ótimas é notada em  $\dot{m}_{TEAL}/\dot{m}_{PEEB}$ .

Na transição  $A \rightarrow B$ , mostrada na Figura 5.25, por exemplo, a trajetória ótima de  $\dot{m}_{TEAL}/\dot{m}_{PEEB}$  está adiantada em relação à trajetória calculada só com os efeitos dos aditivos e do hidrogênio. Isto faz com que a respectiva trajetória de  $XS$  também esteja adiantada em relação à trajetória calculada apenas com os efeitos dos aditivos e do hidrogênio, alcançando o novo *grade* em 2.33  $h$ .

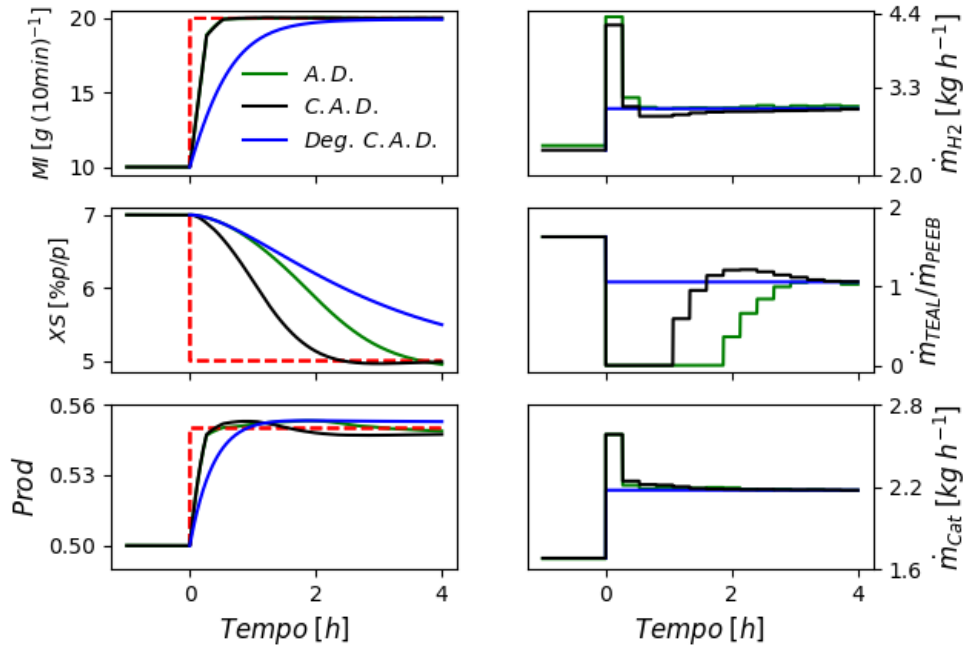


Figura 5.25: Transição  $A \rightarrow B$  com os efeitos do  $H_2$  e dos aditivos, operação não isotérmica e pesos  $\mathbf{W}_1$ .

Na transição  $B \rightarrow A$ , mostrada na Figura 5.26, é observado o oposto. As trajetórias ótimas que consideram apenas o efeito dos aditivos estão adiantadas em relação às trajetórias com todos os efeitos. A trajetória de  $XS$  considerando todos os efeitos alcança o novo *grade* em 1.90  $h$ .

Ainda referente a  $XS$  e  $\dot{m}_{TEAL}/\dot{m}_{PEEB}$ , comportamento semelhante ao observado na transição  $A \rightarrow B$  é observado na transição  $A \rightarrow C$ , mostrada na Figura 5.27. As trajetórias ótimas estão adiantadas em relação às respectivas trajetórias considerando apenas os efeitos dos aditivos e do hidrogênio.

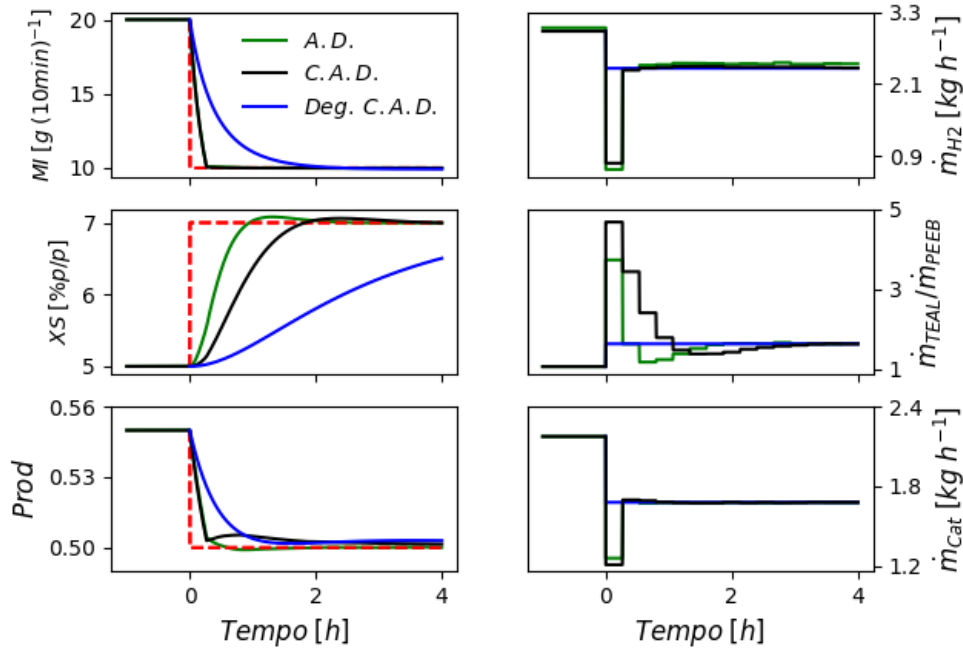


Figura 5.26: Transição  $B \rightarrow A$  com os efeitos do  $H_2$  e dos aditivos, operação não isotérmica e pesos  $\mathbf{W}_1$ .

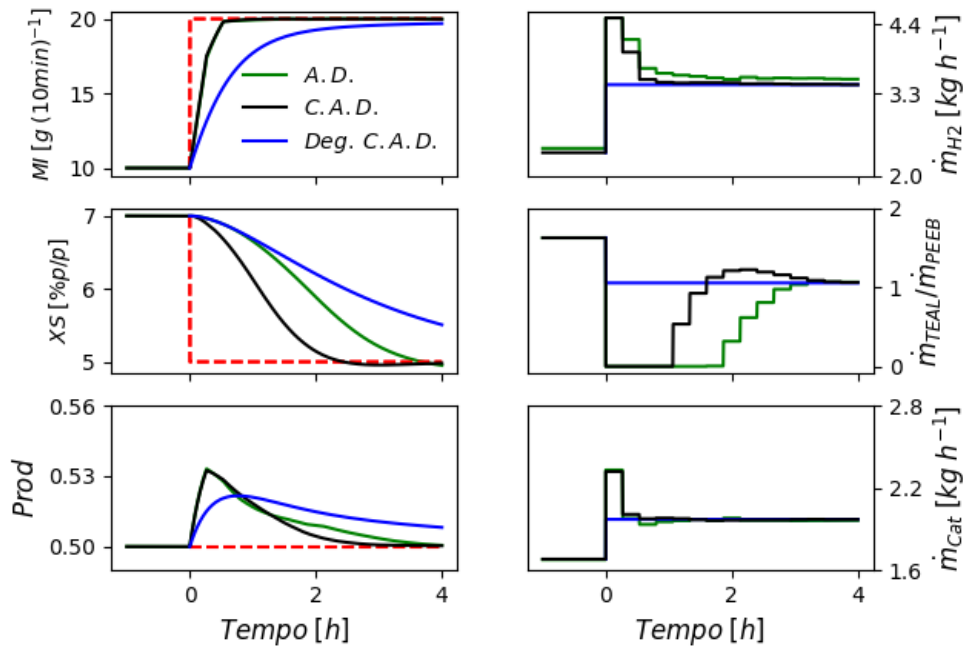


Figura 5.27: Transição  $A \rightarrow C$  com os efeitos do  $H_2$  e dos aditivos, operação não isotérmica e pesos  $\mathbf{W}_1$ .

Na Figura 5.28, as trajetórias de  $MI$ ,  $XS$  e  $Prod$  são essencialmente idênticas às trajetórias calculadas apenas com o efeito dos aditivos. Com a atuação das malhas de controle regulatório, foram observadas sutis diferenças nas trajetórias das variáveis manipuladas. As variações sutis das variáveis manipuladas são devidas ao fato das malhas de controle regulatório terem êxito em manter as variáveis controladas em seus respectivos *setpoints* ou próximas destes. Apesar disto, ainda não foram avaliadas questões de segurança operacional durante as transições.

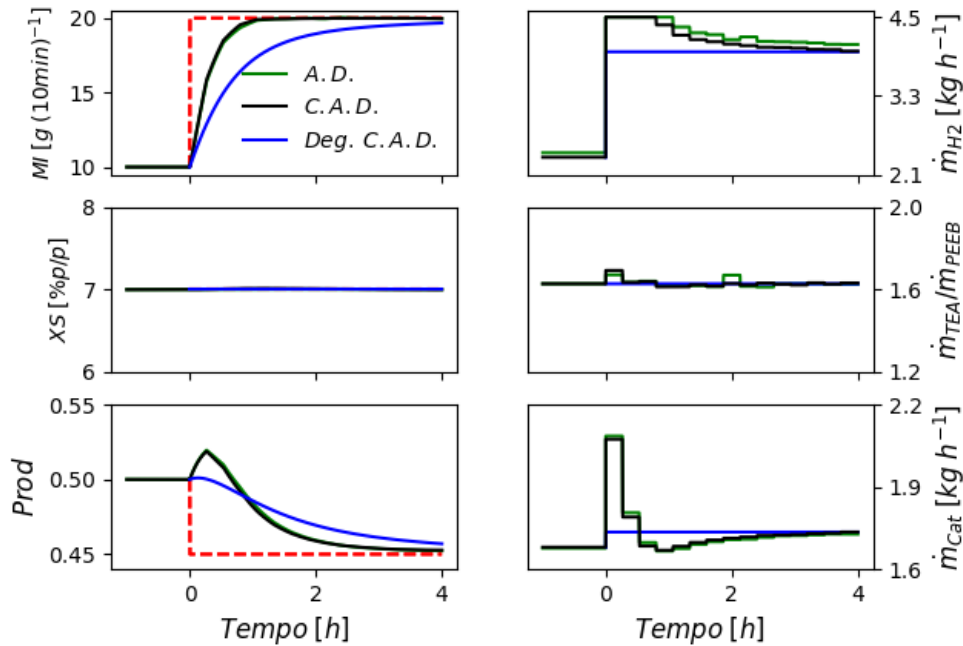


Figura 5.28: Transição  $A \rightarrow D$  com os efeitos do  $H_2$  e dos aditivos, operação não isotérmica e pesos  $\mathbf{W}_1$ .

A fim de investigar melhor as questões relacionadas à operabilidade do processo, nas Figuras 5.29 a 5.32 são mostradas as variáveis controladas e as respectivas variáveis manipuladas.

Constata-se que nas transições  $A \rightarrow B$  e  $B \rightarrow A$ , mostradas nas Figuras 5.29 e 5.30, respectivamente, a temperatura do reator sai ligeiramente da região de operação segura. Como mencionado no Capítulo 3, situações como esta devem ser evitadas pois o risco de *runaway* é alto. Por esta razão, é imprescindível que haja um compromisso entre a velocidade exigida de transição e a segurança do processo.



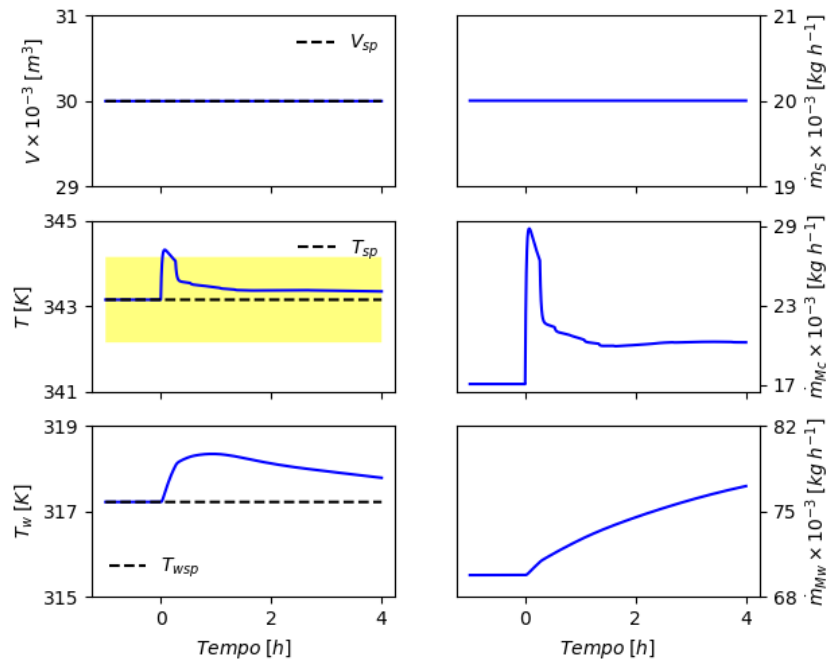


Figura 5.29: Atuação das malhas regulatórias para a transição  $A \rightarrow B$  com os efeitos do  $H_2$  e dos aditivos, pesos  $\mathbf{W}_1$ .

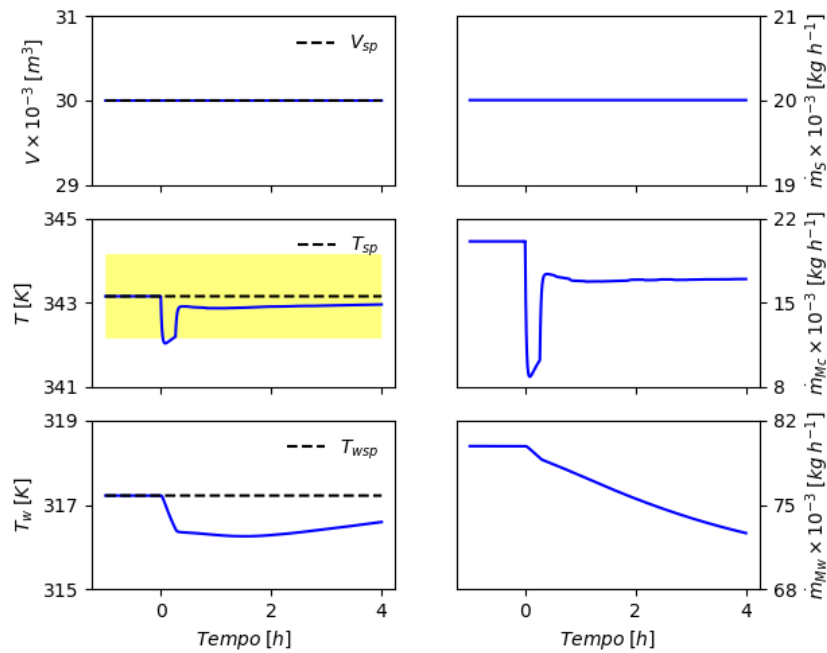


Figura 5.30: Atuação das malhas regulatórias para a transição  $B \rightarrow A$  com os efeitos do  $H_2$  e dos aditivos, pesos  $\mathbf{W}_1$ .

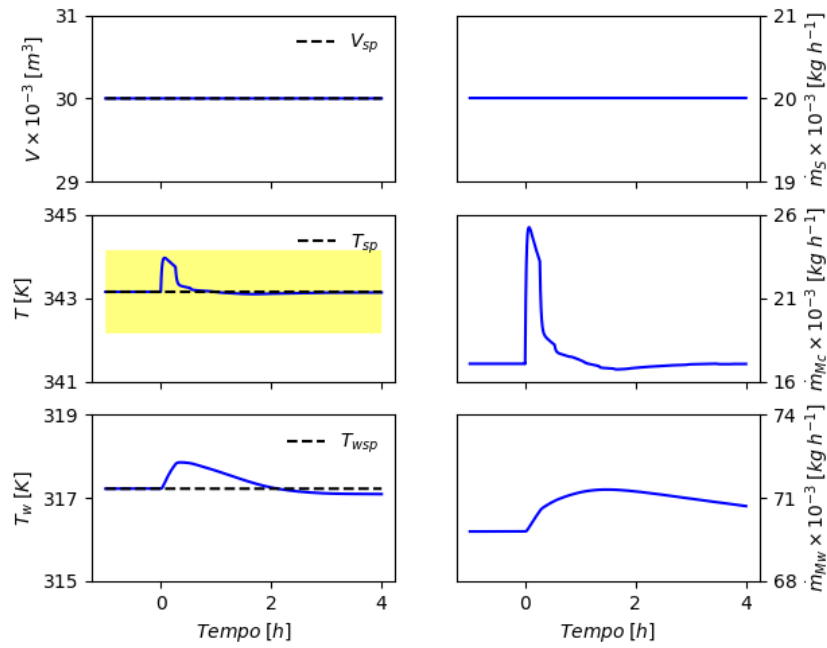


Figura 5.31: Atuação das malhas regulatórias para a transição  $A \rightarrow C$  com os efeitos do  $H_2$  e dos aditivos, pesos  $\mathbf{W}_1$ .

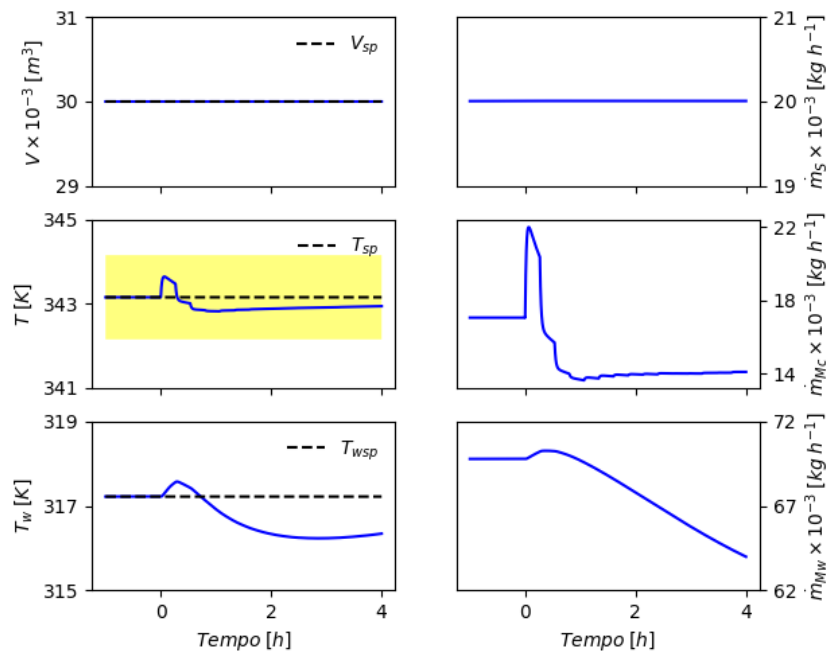


Figura 5.32: Atuação das malhas regulatórias para a transição  $A \rightarrow D$  com os efeitos do  $H_2$  e dos aditivos, pesos  $\mathbf{W}_1$ .

Visando obter transições que obedecem às restrições operacionais do processo, os problemas referentes às transições  $A \rightarrow B$  e  $B \rightarrow A$  foram resolvidos com o vetor de pesos  $\mathbf{W}_2 = (10, 10, 10, 1, 0.1, 10)$ . A única diferença entre  $\mathbf{W}_1$  e  $\mathbf{W}_2$  e que  $\dot{m}_{Cat}$  tem uma penalização maior em  $\mathbf{W}_2$ , fazendo com que esta variável tenha menos mobilidade, uma vez que a mesma exerce forte influência sobre  $T$ .

Nas Figuras 5.33 e 5.34, são mostradas as variáveis manipuladas e de interesse, utilizando os pesos  $\mathbf{W}_1$  e  $\mathbf{W}_2$  para a transição  $A \rightarrow B$ . Como pode ser observado na Figura 5.33,  $\dot{m}_{Cat}$  tem sua mobilidade reduzida e esta redução é suficiente para garantir que  $T$  permaneça dentro da região de operação segura.

Nas Figuras 5.35 e 5.36 são mostrados os mesmos resultados para a transição  $B \rightarrow A$ . Para esta transição, a resolução do problema com o vetor de pesos  $\mathbf{W}_2$  foi suficiente para garantir que a transição ocorra com segurança operacional garantida. Em ambos os casos a variável que é afetada pela penalização maior de  $\dot{m}_{Cat}$  é  $Prod$ .

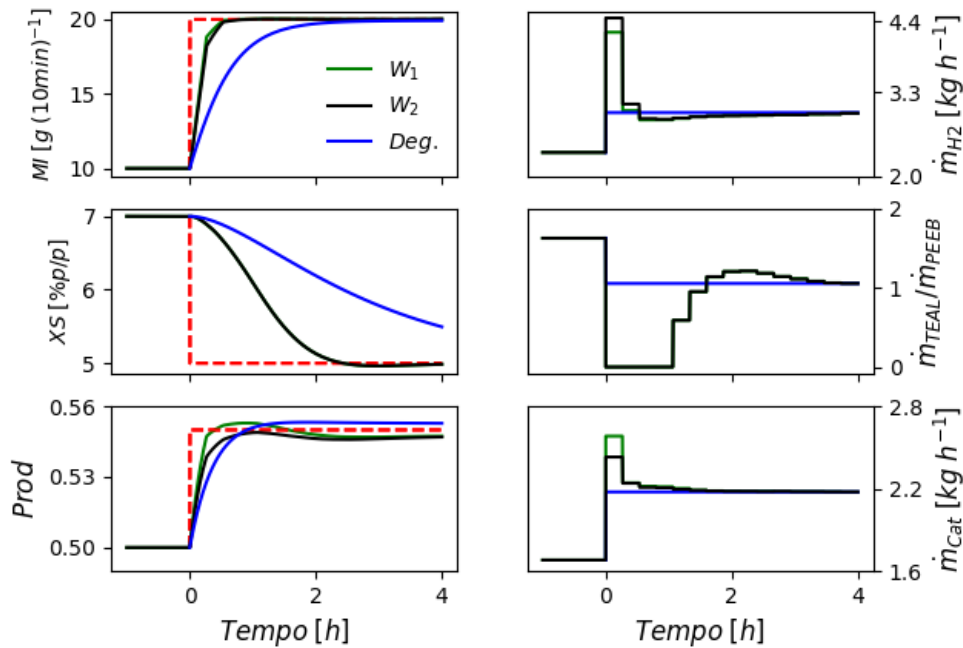


Figura 5.33: Transição  $A \rightarrow B$  com pesos  $\mathbf{W}_1$  e  $\mathbf{W}_2$ .

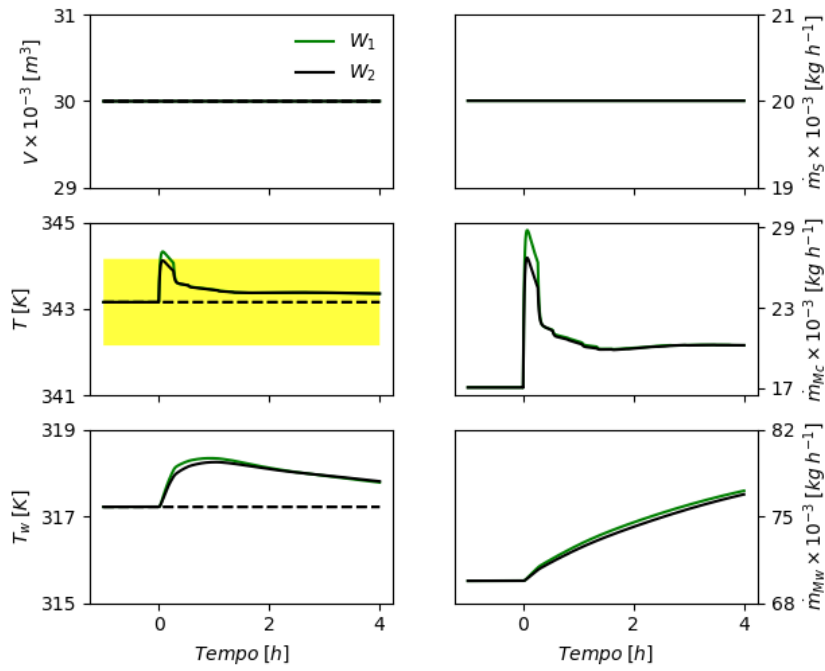


Figura 5.34: Atuação das malhas regulatórias para a transição  $A \rightarrow B$  com pesos  $W_1$  e  $W_2$ .

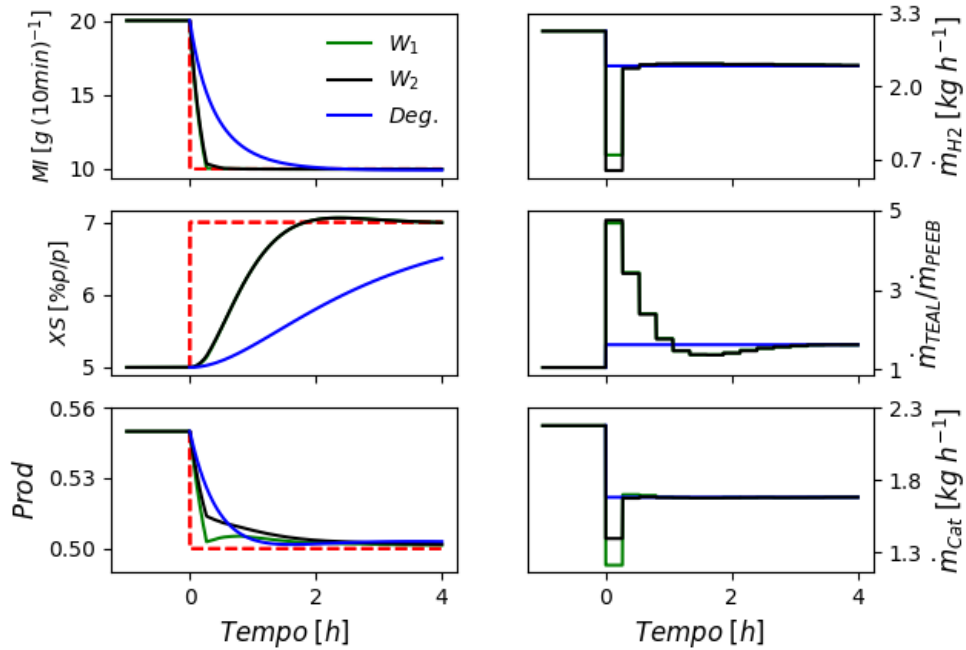


Figura 5.35: Transição  $B \rightarrow A$  com pesos  $W_1$  e  $W_2$ .

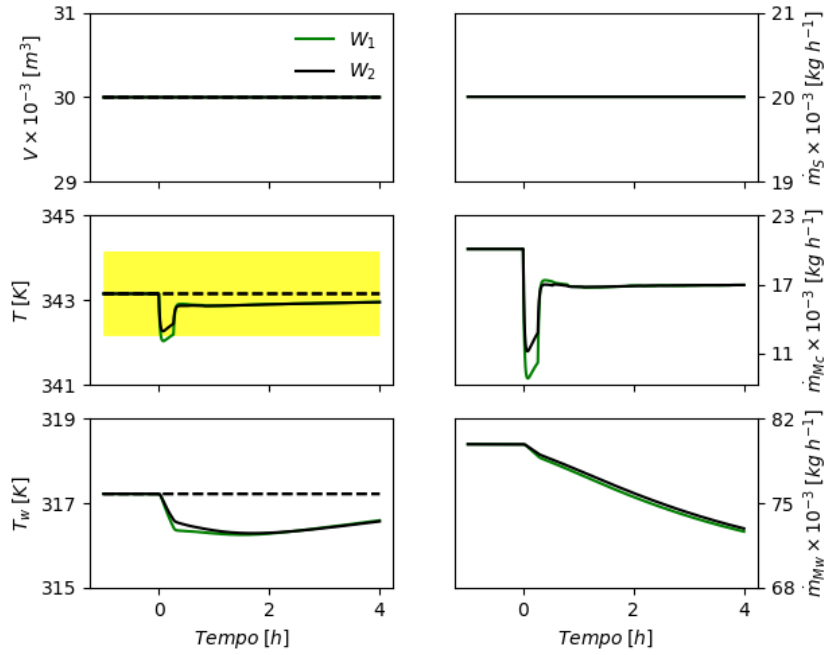


Figura 5.36: Atuação das malhas regulatórias para a transição  $B \rightarrow A$  com pesos  $\mathbf{W}_1$  e  $\mathbf{W}_2$ .

## 5.6 Aspectos computacionais

Os aspectos computacionais relevantes para os problemas tratados são mostrados na Tabela 5.3. Foram feitas simulações utilizando diferentes valores de tolerância,  $tol = \|\mathbf{x}^{k+1} - \mathbf{x}^k\|$ . Na Tabela 5.3,  $N_{iter}^{Med}$  é o número médio de iterações,  $N_J$  é o número de avaliações da função objetivo e  $t_{proc}^{Med}$  é o tempo de processamento médio.

Tabela 5.3: Aspectos computacionais relevantes para os problemas numéricos tratados.

| $tol = 10^{-8}$ |                  |                  |       |
|-----------------|------------------|------------------|-------|
| $N \times N_u$  | $N_{iter}^{Med}$ | $t_{proc}^{Med}$ | $N_J$ |
| 5               | 36               | 1 min            | 2160  |
| 10              | 350              | 14.65 min        | 17500 |
| 15              | 293              | 47.50 min        | 43950 |
| 45              | 72               | 142.80 min       | 36000 |
| $tol = 10^{-5}$ |                  |                  |       |
| 5               | 19               | 46 seg           | 1140  |
| 10              | 64               | 3 min            | 3200  |
| 15              | 108              | 18.15 min        | 5400  |
| 45              | 35               | 56.55 min        | 17500 |

Como já era esperado, ao aumentar a dimensão do problema, aumenta-se consideravelmente o esforço computacional para a solução do mesmo, sendo necessário maior tempo de processamento. Utilizando-se uma tolerância mais alta,  $tol = 10^{-5}$ , há redução significativa no tempo de processamento médio, sem comprometer a qualidade das trajetórias ótimas obtidas. Com  $tol = 10^{-8}$ ,  $N_J$  para NLP de dimensão 15 é maior do que para dimensão 45, apesar do menor tempo de processamento. No entanto, deve ser ressaltado que, apesar do  $N_J$  menor para o problema de dimensão 45, o custo computacional relacionado à integração do sistema de equações diferenciais aplicando 45 degraus é maior do que o custo aplicando 15 degraus.

Nota-se que o custo computacional do problema mais geral com dimensão 45 torna a estratégia desenvolvida aplicável para aplicação em uma planta real, uma vez que o tempo para produzir sequências de lotes com determinados *grades* é expresso usualmente em dias, havendo desta forma, tempo suficiente para resolver o problema de transição para chegar na sequência ótima de *grades* a serem produzidos e aos seus valores de *setpoints*.

# Capítulo 6

## Conclusões e Sugestões

Dada a existência de interação entre as variáveis manipuladas e de interesse que caracterizam os *grades* de PP, a aplicação de estratégias heurísticas baseadas no conhecimento de operadores sobre o processo pode trazer problemas operacionais e econômicos para o processo, aumentando os tempos de transições e reduzindo a lucratividade da unidade industrial. Adicionalmente, os aditivos e o hidrogênio causam o aumento da interação entre as variáveis, o que torna o problema ainda mais complexo. Por esta razão, a formulação e resolução de um problema de otimização dinâmica referente à transição de *grades* é uma alternativa para sanar estes inconvenientes.

Apesar das trajetórias ótimas obtidas terem sido comparadas à transição baseada em um único degrau, acredita-se que em relação às estratégias heurísticas utilizadas em ambiente industrial, as trajetórias otimizadas também tenham desempenho superior, dada a complexidade do problema. Para comprovar isto de fato, seriam necessários dados reais referentes às transições.

De grande relevância para a solução do NLP formulado é a discretização das variáveis manipuladas. Maior discretização gera NLPs de maior dimensão, os quais exigem maior esforço computacional para resolução, porém obtendo-se maior flexibilidade para as variáveis manipuladas. Outro fator de grande importância deve ser a realizabilidade da discretização; ou seja, uma malha muito fina com subintervalos de duração de segundos, poderia inviabilizar a implementação em ambiente industrial. Nos casos com  $N = 15$  abordados, o comprimento de cada subintervalo é de aproximadamente 16 *min*, que é realizável industrialmente.

Outro aspecto relevante sobre o NLP formulado é a resolução do mesmo. O PSO apresentou-se como um método eficaz para a resolução do NLP, apesar de

não ter sido feita a comparação com métodos analíticos de otimização. A grande vantagem é sua característica de busca global, que não depende da estimativa inicial da solução. Em ambiente industrial é imprescindível que a solução do problema seja obtida; desta forma o PSO é um método eficiente para este propósito.

A consideração das malhas de controle regulatório tornam o problema mais condizente com a realidade. Isto permite averiguar se a segurança do processo será mantida durante as transições. Foi provado que deve haver um compromisso entre as ações a serem implementadas durante as transições e a segurança do processo.

Até a presente data não foi encontrado qualquer trabalho na literatura técnico-científica referente à transição de *grades* no processo LIPP-SHAC. Este é o aspecto de maior relevância para este trabalho. Também não foram encontrados estudos incluindo a variável XS na função objetivo do problema de transição de *grades*, sendo que esta variável é de grande importância para caracterizar os *grades* de PP. Apesar disso, alguns aspectos ainda devem ser estudados. Por esta razão, são feitas as seguintes sugestões para trabalhos futuros:

- Desenvolver uma estratégia de controle preditivo baseado em modelo não linear;
- Adicionar dados de incerteza nas medições e avaliar os efeitos sobre o desempenho do processo;
- Combinar a reconciliação de dados com a programação de produção;
- Formular uma função objetivo incluindo aspectos econômicos (custo, condições de mercado, etc...)
- Investigar sequências de transições em uma campanha;
- Fechar o reciclo e testar outros catalisadores;

No presente trabalho, em momento algum consideram-se distúrbios no processo. No entanto, o processo real está sujeito a distúrbios. Por esta razão, uma estratégia de controle preditivo não linear baseada em modelo seria adequada para lidar com este tipo de situação. Sugere-se a utilização de um modelo não linear para fazer as previsões (ex: redes neuronais, lógica *fuzzy*, etc...), pois modelos lineares comprovadamente não têm desempenho satisfatório para processos de não linearidade elevada, tal como no processo estudado.



Outro fator importante são as incertezas presentes nas medições. A presença de incertezas pode surtir efeitos significativos nas trajetórias ótimas obtidas. Por esta razão, uma estratégia simultânea de reconciliação de dados e programação de produção seria útil para a aplicação no processo real.

O uso de termos econômicos na função objetivo pode ser útil para investigar programação e agendamento de produção, dada a grande quantidade de PP produzido. Isto seria de grande valia para este propósito.

O estudo de transições de sequências de *grades* também pode ser uma contribuição relevante, pois permite investigar se existe um padrão de sequências ótimas; ou seja, sequências aumentando determinada propriedade ou diminuindo-a.

Do ponto de vista da modelagem do processo, a consideração do reciclo de gás e de aditivos para o reator melhoraria a representação do processo. Também podem ser estudadas transições com outros catalisadores.

# Referências Bibliográficas

- AHSAN, R., SHAHZAD, W., BAIG, A. R., 2011, “Trends and challenges in dynamic optimization problems”. In: *Hybrid Intelligent Systems (HIS), 2011 11th International Conference on*, pp. 283–288. IEEE.
- ALBIZZATI, E., GIANNINI, U., COLLINA, G., et al., 1996, “Catalysts and polymerizations”. In: *Polypropylene handbook*, Hanser-Gardner Publications: Cincinnati, OH, p. 11.
- ALI, A.-H., OTHERS, 2010, “Optimal grade transition control for liquid-propylene polymerization reactor”, *Asian Journal of Control*, v. 12, n. 3, pp. 413–425.
- ALLGOR, R., BARTON, P., 1999, “Mixed-integer dynamic optimization I: problem formulation”, *Computers & Chemical Engineering*, v. 23, n. 4-5, pp. 567–584.
- ALMA’ADEED, M. A.-A., KRUPA, I., 2016, *Polyolefin Compounds and Materials*. Springer.
- BALLARD, D., 1986, “The discovery of polyethylene and its effect on the evolution of polymer science”. In: *History of Polyolefins*, Springer, pp. 9–53.
- BIEGLER, L. T., 2007, “An overview of simultaneous strategies for dynamic optimization”, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, v. 46, n. 11, pp. 1043–1053.
- BONVIN, D., BODIZS, L., SRINIVASAN, B., 2005, “Optimal grade transition for polyethylene reactors via NCO tracking”, *Chemical Engineering Research and Design*, v. 83, n. 6, pp. 692–697.
- BRENDEL, M., OLDENBURG, J., SCHLEGEL, M., et al., 2003, “DyOS User’s Guide Version 2.1. LFPT, Prof. Dr”, *Ing. Wolfgang Marquardt, RWTH-Aachen University*.

- BRISTOL, E., 1966, “On a new measure of interaction for multivariable process control”, *IEEE transactions on automatic control*, v. 11, n. 1, pp. 133–134.
- BROWN, P. N., BYRNE, G. D., HINDMARSH, A. C., 1989, “VODE: A variable-coefficient ODE solver”, *SIAM journal on scientific and statistical computing*, v. 10, n. 5, pp. 1038–1051.
- BRUICE, P. Y., 2014, *Organic chemistry*. Pearson Education.
- BURK, M. J., CRABTREE, R. H., 1987, “Selective catalytic dehydrogenation of alkanes to alkenes”, *Journal of the American Chemical Society*, v. 109, n. 26, pp. 8025–8032.
- CERRUTI, L., 1999, “Historical and philosophical remarks on Ziegler-Natta catalysts”, *HYLE—International Journal for Philosophy of Chemistry*, v. 5, n. 1, pp. 3–41.
- CERVANTES, A., TONELLI, S., BRANDOLIN, A., et al., 2000a, “Large-scale dynamic optimization of a low density polyethylene plant”, *Computers & Chemical Engineering*, v. 24, n. 2-7, pp. 983–989.
- CERVANTES, A. M., WÄCHTER, A., TÜTÜNCÜ, R. H., et al., 2000b, “A reduced space interior point strategy for optimization of differential algebraic systems”, *Computers & Chemical Engineering*, v. 24, n. 1, pp. 39–51.
- CHANDA, M., ROY, S. K., 2008, *Industrial polymers, specialty polymers, and their applications*. CRC press.
- CHATZIDOUKAS, C., PERKINS, J., PISTIKOPOULOS, E., et al., 2003, “Optimal grade transition and selection of closed-loop controllers in a gas-phase olefin polymerization fluidized bed reactor”, *Chemical Engineering Science*, v. 58, n. 16, pp. 3643–3658.
- COMYNS, A. E., 2014, *Encyclopedic dictionary of named processes in chemical technology*. CRC press.
- COUTINHO, F., MELLO, I. L., SANTA MARIA, L. C. D., 2003, “Polietileno: principais tipos, propriedades e aplicações”, *Polímeros: ciência e tecnologia*, v. 13, n. 1.
- CRANGLE, A., 2017, “Types of polyolefin fibres”. In: *Polyolefin Fibres (Second Edition)*, Elsevier, pp. 3–32.

- DEBLING, J., HAN, G., KUIJPERS, F., et al., 1994, “Dynamic modeling of product grade transitions for olefin polymerization processes”, *AIChE Journal*, v. 40, n. 3, pp. 506–520.
- DIAS, A. C. S. R., DA SILVA, W. B., DUTRA, J. C. S., 2017, “Propylene Polymerization Reactor Control and Estimation Using a Particle Filter and Neural Network”, *Macromolecular Reaction Engineering*, v. 11, n. 6, pp. 1700010.
- DUCA, D., MOORE JR, E., 1996, “End-Use Properties”. In: *Polypropylene Handbook*, Hanser Publishers: Munich, Germany, pp. 237–254.
- DUTRA, J. C. S., DE SÁ FEITAL, T., SKOGESTAD, S., et al., 2014, “Control of bulk propylene polymerizations operated with multiple catalysts through controller reconfiguration”, *Macromolecular Reaction Engineering*, v. 8, n. 3, pp. 201–216.
- EBERHART, R., KENNEDY, J., 1995, “A new optimizer using particle swarm theory”. In: *Micro Machine and Human Science, 1995. MHS’95., Proceedings of the Sixth International Symposium on*, pp. 39–43. IEEE.
- EDGAR, T. F., HIMMELBLAU, D. M., 1988, *Optimization of chemical processes*. McGraw-Hill New York.
- FAN, S., ZHONG, W., CHENG, H., et al., 2013, “Novel control vector parameterization method with differential evolution algorithm and its application in dynamic optimization of chemical processes”, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, v. 21, n. 1, pp. 64–71.
- FINK, G., 2013, “Contributions to the Ziegler–Natta Catalysis: An Anthology”. In: *Polyolefins: 50 years after Ziegler and Natta I*, Springer, pp. 1–35.
- GALLI, P., HAYLOCK, J., SIMONAZZI, T., 1995, “Manufacturing and properties of polypropylene copolymers”. In: *Polypropylene Structure, blends and composites*, Springer, pp. 1–24.
- GILL, P. E., MURRAY, W., SAUNDERS, M. A., et al., 1986, *User’s guide for NPSOL (version 4.0): A Fortran package for nonlinear programming*. Relatório técnico, STANFORD UNIV CA SYSTEMS OPTIMIZATION LAB.
- GILL, P. E., MURRAY, W., SAUNDERS, M. A., 2005, “SNOPT: An SQP algorithm for large-scale constrained optimization”, *SIAM review*, v. 47, n. 1, pp. 99–131.

- GISNAS, A., SRINIVASAN, B., BONVIN, D., 2003, “Optimal grade transitions for polyethylene reactors”. In: *Computer Aided Chemical Engineering*, v. 15, Elsevier, pp. 463–468.
- HÄFELE, M., 2006, *Modelling and analysis of a production plant for low density polyethylene*. Tese de Doutorado, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg.
- HEUI-SEOK, Y., KIM, J. H., HAN, C., 2003, “Optimal grade transition of a HDPE plant by the modified two-step hierarchical dynamic optimization”. In: *Computer Aided Chemical Engineering*, v. 15, Elsevier, pp. 1411–1416.
- HIRMAJER, T., CIZNIAR, M., FIKAR, M., 2007, “Application of a dynamic optimization method to solve optimal control problems”, *AT&P J PLUS2, Proc. Optim*, v. 2, pp. 57–62.
- HOGAN, J. P., BANKS, R. L., 1986, “History of crystalline polypropylene”. In: *History of Polyolefins*, Springer, pp. 103–115.
- HUTCHINSON, R. A., PENLIDIS, A., 2007, *Free-radical polymerization: Homogeneous systems*. Blackwell Publishing Limited, Oxford, United Kingdom.
- HUTLEY, T. J., OUEDERNI, M., 2016, “Polyolefins—The History and Economic Impact”. In: *Polyolefin Compounds and materials*, Springer, pp. 13–50.
- KIRK, D. E., 2012, *Optimal control theory: an introduction*. Courier Corporation.
- KISSEL, W., HAN, J. H., MEYER, J., 2003, “Polypropylene: Structure, Properties, Manufacturing Processes, and Applications.” *Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites*. New York, NY: Marcel Dekker, Inc, 2003., pp. 11–34.
- KULSHRESHTHA, A. K., TALAPATRA, S., 2000, “Competitive New Technologies in Polyolefin Synthesis and Materials”, *PLASTICS ENGINEERING-NEW YORK-*, v. 59, pp. 1–70.
- KUPOLATI, W. K., SADIKU, E. R., IBRAHIM, I. D., et al., 2017, “The use of polyolefins in geotextiles and engineering applications”. In: *Polyolefin Fibres (Second Edition)*, Elsevier, pp. 497–516.
- LATADO, A., EMBIRUÇU, M., NETO, A. G. M., et al., 2001, “Modeling of end-use properties of poly (propylene/ethylene) resins”, *Polymer Testing*, v. 20, n. 4, pp. 419–439.

- LEE, P., SULLIVAN, G., 1988, “Generic model control—theory and applications”, *IFAC Proceedings Volumes*, v. 21, n. 4, pp. 111–119.
- LEIZA, J. R., PINTO, J. C., 2008, “Control of polymerization reactors”, *Polym. React. Eng.*, John Wiley & Sons, pp. 315–56.
- LIAO, Z., WANG, P., WANG, J., et al., 2013, “A heuristic approach to grade transition strategy of the HDPE slurry process in different operation modes”, *Clean Technologies and Environmental Policy*, v. 15, n. 5, pp. 833–849.
- LIEBERMAN, R., LENOIR, R., 1996, “Manufacturing”, *Polypropylene Handbook*, pp. 287–301.
- M. PRATA, D., PINTO, J. C., LIMA, E. L., 2008, “Comparative analysis of robust estimators on nonlinear dynamic data reconciliation”, *Computer Aided Chemical Engineering*, v. 25, pp. 501.
- MACHADO, F., PINTO, J. C., 2011, “Modeling the Dynamics of the Xylene Soluble Fraction (XS) in a Bulk Propylene Polymerization Process”, *Macromolecular Reaction Engineering*, v. 5, n. 2, pp. 129–139.
- MADDAH, H. A., 2016, “Polypropylene as a promising plastic: A review”, *American Journal of Polymer Science*, v. 6, n. 1, pp. 1–11.
- MALPASS, D. B., 2010, *Introduction to industrial polyethylene: properties, catalysts, and processes*, v. 45. John Wiley & Sons.
- MALPASS, D. B., BAND, E., 2012, *Introduction to industrial polypropylene: properties, catalysts processes*. John Wiley & Sons.
- MATTOS NETO, A., PINTO, J., 2001, “Steady-state modeling of slurry and bulk propylene polymerizations”, *Chemical Engineering Science*, v. 56, n. 13, pp. 4043–4057.
- MCAULEY, K., MACGREGOR, J., 1992, “Optimal grade transitions in a gas phase polyethylene reactor”, *AIChE Journal*, v. 38, n. 10, pp. 1564–1576.
- MELO, P. A., BISCAIA JR, E. C., PINTO, J. C., 2003, “The bifurcation behavior of continuous free-radical solution loop polymerization reactors”, *Chemical engineering science*, v. 58, n. 13, pp. 2805–2821.
- MOORE, E. P., 1996, “Introduction”. In: *Polypropylene handbook*, Hanser/Gardner Publications.

- MURTAGH, B. A., SAUNDERS, M. A., 1987. “MINOS 5.1 User’s Guide, Report SOL 83-20R, December 1983, revised January 1987” . .
- NAGURKA, M. L., YEN, V., 1990, “Fourier-based optimal control of nonlinear dynamic systems”, *Journal of Dynamic Systems, Measurement, and Control*, v. 112, n. 1, pp. 17–26.
- NETO, E. A., 2011, *Otimização Dinâmica em Tempo Real: Arquitetura de Software, Diagnóstico e Análise de Inviabilidades*. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- NOVÁK, I., POPELKA, A., ŠPITALSKÝ, Z., et al., 2016, “Polyolefin in packaging and food industry”. In: *Polyolefin Compounds and Materials*, Springer, pp. 181–199.
- NOWLIN, T., 1985, “Low pressure manufacture of polyethylene”, *Progress in polymer science*, v. 11, n. 1-2, pp. 29–55.
- OERTEL, C. G., 1996, “Applications”. In: *Polypropylene handbook*, Hanser-Gardner Publications: Cincinnati, OH, pp. 349–379.
- OLDENBURG, J., MARQUARDT, W., 2005, “Optimization of Discrete-Continuous Dynamic Systems Based on Disjunctive Programming”. In: *PAMM: Proceedings in Applied Mathematics and Mechanics*, v. 5, pp. 51–54. Wiley Online Library.
- OWONUBI, S. J., AGWUNCHA, S. C., FASIKU, V. O., et al., 2017, “Biomedical applications of polyolefins”. In: *Polyolefin Fibres (Second Edition)*, Elsevier, pp. 517–538.
- PATEL, R. M., 2017, “Types and Basics of Polyethylene”, *Handbook of Industrial Polyethylene and Technology: Definitive Guide to Manufacturing, Properties, Processing, Applications and Markets*, pp. 105–138.
- PEDERSEN, M. E. H., 2010, “Good parameters for particle swarm optimization”, *Hvass Lab., Copenhagen, Denmark, Tech. Rep. HL1001*.
- POSCH, D. W., 2017, “Polyolefins”. In: *Applied Plastics Engineering Handbook (Second Edition)*, Elsevier, pp. 27–53.
- PRATA, D. M., 2009a, *Reconciliação robusta de dados para monitoramento em tempo real*. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro - PEQ - COPPE.

- PRATA, D. M., LIMA, E. L., PINTO, J. C., 2006, “Simultaneous data reconciliation and parameter estimation in bulk polypropylene polymerizations in real time”. In: *Macromolecular Symposia*, v. 243, pp. 91–103. Wiley Online Library.
- PRATA, D. M., SCHWAAB, M., LIMA, E. L., et al., 2009b, “Nonlinear dynamic data reconciliation and parameter estimation through particle swarm optimization: Application for an industrial polypropylene reactor”, *Chemical Engineering Science*, v. 64, n. 18, pp. 3953–3967.
- PRATA, D. M., SCHWAAB, M., LIMA, E. L., et al., 2010, “Simultaneous robust data reconciliation and gross error detection through particle swarm optimization for an industrial polypropylene reactor”, *Chemical Engineering Science*, v. 65, n. 17, pp. 4943–4954.
- PRATA A., A., OLDENBURG, J., KROLL, A., et al., 2008, “Integrated scheduling and dynamic optimization of grade transitions for a continuous polymerization reactor”, *Computers & Chemical Engineering*, v. 32, n. 3, pp. 463–476.
- REGINATO, A. S., 2001, *Modelagem e simulação dos reatores de polimerização em fase líquida do processo spheripol*. Tese de Mestrado.
- ROSA, I. D. S., 2013, *Análise Dinâmica e de Estabilidade de Reatores Tubulares de Polimerização de Propeno do Tipo Loop*. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro - PEQ - COPPE.
- SADIKU, R., IBRAHIM, D., AGBOOLA, O., et al., 2017, “Automotive components composed of polyolefins”. In: *Polyolefin Fibres (Second Edition)*, Elsevier, pp. 449–496.
- SAGE, A. P., WHITE, C. C., 1977, *Ill, Optimum systems control*. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey.
- SAMSON, J. J. C., BOSMAN, P. J., WEICKERT, G., et al., 1999, “Liquid-phase polymerization of propylene with a highly active Ziegler–Natta catalyst. Influence of hydrogen, cocatalyst, and electron donor on the reaction kinetics”, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, v. 37, n. 2, pp. 219–232.
- SANTOS, L. S., 2014, *Otimização Dinâmica Utilizando Base Wavelets Adaptativa*. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro - PEQ - COPPE.



- SATO, H., OGAWA, H., 2009, “Review on development of polypropylene manufacturing process”, *Sumitomo Chemical Co., Ltda. Process & Production Technology Center. Fecha de consulta*, v. 12.
- SAUTER, D. W., TAOUFIK, M., BOISSON, C., 2017, “Polyolefins, a Success Story”, *Polymers*, v. 9, n. 6, pp. 185.
- SCHORK, F., 1994, “Reactor operation and control”. In: *Polymer Reactor Engineering*, Springer, pp. 148–202.
- SCHWAAB, M., BISCAIA JR, E. C., MONTEIRO, J. L., et al., 2008, “Nonlinear parameter estimation through particle swarm optimization”, *Chemical Engineering Science*, v. 63, n. 6, pp. 1542–1552.
- SEBORG, D. E., MELLICHAMP, D. A., EDGAR, T. F., et al., 2010, *Process dynamics and control*. John Wiley & Sons.
- SEVERN, J., JONES JR, R. L., 2010, “Stereospecific  $\alpha$ -Olefin Polymerization with Heterogeneous Catalysts”, *Handbook of Transition Metal Polymerization Catalysts (Eds.: R. Hoff, RT Mathers)*, Wiley, Hoboken, pp. 157–230.
- SHI, J., BIEGLER, L. T., HAMDAN, I., 2016a, “Optimization of grade transitions in polyethylene solution polymerization processes”, *AIChE Journal*, v. 62, n. 4, pp. 1126–1142.
- SHI, J., BIEGLER, L. T., HAMDAN, I., et al., 2016b, “Optimization of grade transitions in polyethylene solution polymerization process under uncertainty”, *Computers & Chemical Engineering*, v. 95, pp. 260–279.
- SKOGESTAD, S., POSTLETHWAITE, I., 2005, *Multivariable Feedback Control: Analysis and Design*. Wiley.
- SOARES, J. B., MCKENNA, T. F., 2013, *Polyolefin reaction engineering*. John Wiley & Sons.
- SOARES, J. B., MCKENNA, T., CHENG, C., 2007, “Coordination polymerization”, *Polymer Reaction Engineering*, pp. 29–117.
- TABBA, H. D., HIJJI, Y. M., ABU-SURRAH, A. S., 2016, “Olefin Polymerization”. In: *Polyolefin Compounds and Materials*, Springer, pp. 51–77.
- TAKEDA, M., RAY, W. H., 1999, “Optimal-grade transition strategies for multistage polyolefin reactors”, *AIChE Journal*, v. 45, n. 8, pp. 1776–1793.

- TANIKE, T., TERANO, M., 2013, “The use of donors to increase the isotacticity of polypropylene”. In: *Polyolefins: 50 years after Ziegler and Natta I*, Springer, pp. 81–97.
- TORRAGA, M. G., GIUDICI, R., 2016, “Otimização da Transição de ”Grades” Poliméricos em um Reator do Tipo ”LOOP” para Produção de Polipropileno”, *XXI Congresso Brasileiro de Engenharia Química*.
- TOULOUPIDES, V., KANELLOPOULOS, V., CHATZIDOUKAS, C., et al., 2011, “Optimal Grade Transitions in an Industrial Slurry Phase Catalytic Olefin Polymerization Loop Reactor Series”. In: *Computer Aided Chemical Engineering*, v. 29, Elsevier, pp. 587–591.
- TROSSARELLI, L., BRUNELLA, V., 2003, “Polyethylene: Discovery and growth”. In: *UHMWPE meeting*.
- UWPREL, 1993, “POLYRED Users Manual Version 3.0”, *Polymer Reaction Engineering Laboratory, University of Wisconsin*.
- WÄCHTER, A., 2009, “Short tutorial: getting started with ipopt in 90 minutes”. In: *Dagstuhl Seminar Proceedings*. Schloss Dagstuhl-Leibniz-Zentrum für Informatik.
- WANG, Y., SEKI, H., OHYAMA, S., et al., 2000, “Optimal grade transition control for polymerization reactors”, *Computers & Chemical Engineering*, v. 24, n. 2-7, pp. 1555–1561.
- WU, L., WANKE, S., 2010, “Product Morphology in Olefin Polymerization with Polymer-Supported Metallocene Catalysts”, *Handbook of Transition Metal Polymerization Catalysts*, pp. 261–289.
- XU, W., GENG, Z., ZHU, Q., et al., 2013, “Optimal grade transition for polyethylene reactors based on simultaneous strategies and trust region particle swarm optimization”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 52, n. 9, pp. 3363–3372.
- ZHENGSUN, F., BIN, H., LUBIN, Y., et al., 2012, “ARX-NNPLS model based optimization strategy and its application in polymer grade transition process”, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, v. 20, n. 5, pp. 971–979.