



FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
MESTRADO
DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS

**MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE
REATORES DE LEITO FLUIDIZADO PARA
PRODUÇÃO DE POLÍMEROS**

Fabiano André Narciso Fernandes

Março de 1999

Campinas - SP

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS

MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE
REATORES DE LEITO FLUIDIZADO PARA
PRODUÇÃO DE POLÍMEROS

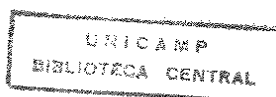
Fabiano André Narciso Fernandes

Orientadora – Profa. Dra. Liliane Maria Ferrareso Lona Batista

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

Março de 1999

Campinas - SP



UNIDADE	BC
N.º CHAMADA:	UNICAMP
	F391m
V.	Er.
TOMBO BC/	37505
PROC.	229/99
C	☐
D	☒
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	29/04/99
N.º CPO	

CM-001227B1-3

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

F391m

Fernandes, Fabiano André Narciso

Modelagem e simulação de reatores de leito
fluidizado para produção de polímeros. / Fabiano
André Narciso Fernandes.--Campinas, SP: [s.n.], 1999.

Orientadora: Liliane Maria Ferrareso Lona Batista
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Reatores fluidizados. 2. Polímeros. 3. Polietileno.
I. Batista, Liliane Maria Ferrareso Lona. II.
Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de
Engenharia Química. III. Título.

Esta versão corresponde a redação final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química defendida pelo Eng. Fabiano André Narciso Fernandes e aprovada pela Comissão Julgadora em 02 de Março de 1999.

A handwritten signature in black ink, reading "Liliane Batista", is positioned above a horizontal line. The signature is written in a cursive style with a prominent loop at the end of the last name.

Profa. Dra. Liliane Maria Ferrareso Lona Batista

Orientadora

Dissertação de Mestrado defendida e aprovada em 02 de março de 1999 pela
banca examinadora constituída pelos professores doutores:



Profa. Dra. Liliame Maria Ferrareso Lona Batista

Orientadora



Prof. Dr. Reinaldo Giudici



Prof. Dr. Rubens Maciel Filho

*Dedico esta tese aos meus pais e avós
que tanto contribuíram para minha
formação como pessoa e como profissional,
por seu amor e anos de dedicação*

AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer a todos que ajudaram e contribuíram para com esta tese, seja diretamente ou indiretamente, seja por ajudar com os problemas relativos à tese, por meio de sua amizade, ou pelo simples fato de estar por perto.

Especialmente à Professora Liliane pela excelente orientação dada durante a realização desta tese, pela amizade e por sua dedicação.

À FAPESP pela concessão da bolsa de mestrado e pelo financiamento do trabalho, sem a qual seria impossível dispensar uma dedicação exclusiva a esta tese.

Ao relator da FAPESP, e aos professores Rubens, Reginaldo e Reinaldo pelas análises e comentários tecidos para melhor elaboração da tese.

Aos amigos e amigas que tanto apoio deram durante os dois anos em que estive em Campinas. Em especial para a Daniela, Karla, Cazuza, Carlão e Flaviana.

Às companheiras de laboratório, Pauline, Marcia e Sueli, pela amizade e pelas muitas horas de descontração.

Aos companheiros de república, Marcos, Edilvo, Júlio e Márcio, por me aguentarem morando junto por tanto tempo.

À Eunir, secretária do DPQ/FEQ, pela ajuda dada para resolver os problemas burocráticos e também por sua amizade.

À professora Maria Regina e ao professor Rubens, por ceder espaço físico em seu laboratório durante mais de um ano, para que pudesse trabalhar com maior conforto.

À natureza, que não mandou nenhum raio para pifar o computador, companheiro velho de guerra, que tanto trabalhou durante toda a tese.

SUMÁRIO

NOMENCLATURA	v
RESUMO	ix
ABSTRACT	x
CAPÍTULO 1	
INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 2	
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	8
2.1 Polimerização	8
2.1.1 Formas de Polimerização	8
2.1.1.1 Polimerização via Radicais-Livres	8
2.1.1.2 Polimerização Catiônica	10
2.1.1.3 Polimerização por Coordenação	10
2.1.2 Processos de Polimerização	11
2.1.2.1 Polimerização Bulk ou em Massa	11
2.1.2.2 Polimerização em Solução	14
2.1.2.3 Polimerização por Precipitação	15
2.1.2.4 Polimerização por Suspensão	15
2.1.2.5 Polimerização por Emulsão	16
2.1.2.6 Polimerização em Fase Gasosa	17
2.1.2.7 Comparação entre os Processo de Polimerização	17
2.1.3 Processos Comerciais em Fase Gasosa	18
2.1.3.1 Processo UNIPOL - Union Carbide	18
2.1.3.2 Processo UNIPOL Modificado	20
2.1.3.3 Processo BP Chemical - British Petroleum Chemical	21
2.1.3.4 Processo BASF	23
2.1.3.5 Comparação entre os Processo de Produção de Polietileno em Fase Gasosa	24
2.2 Reator de Leito Fluidizado	24
2.3 Reator de Mistura Perfeita (CSTR)	24
2.4 Cinética de Copolimerização do Polietileno	26
2.4.1 Modelo de Choy & Ray (1985) e de McAuley et al. (1994)	26
2.4.2 Modelo de Feucht et al. (1985)	27
2.4.3 Modelo de McAuley et al. (1990)	28
2.5 Propriedades Físicas e Mecânicas do Polietileno	30

CAPÍTULO 3

<i>MODELOS PARA REATOR DE LEITO FLUIDIZADO</i>	32
3.1 Modelo de Choi & Ray (1985)	32
3.2 Modelo de McAuley et al. (1994)	36
3.3 Modelo Simplificado de McAuley et al. (1994)	40
3.3.1 Resolução do Modelo	42
3.3.2 Resultados e Discussões	42

CAPÍTULO 4

<i>MODELO DIFERENCIAL PARA O REATOR EM FASE GASOSA</i>	48
4.1 Introdução	48
4.2 Desenvolvimento do Modelo Diferencial	49
4.3 Resolução do Modelo	54
4.4 Resultados e Discussões	57
4.5 Análise Paramétrica do Modelo	59
4.5.1 Análise Comparativa	73
4.6 O Problema das Condições de Contorno	76

CAPÍTULO 5

<i>PREDIÇÃO DOS PARÂMETRO DE QUALIDADE</i>	80
5.1 Introdução	80
5.2 Cinética de Copolimerização de Polietileno	81
5.2.1 Mecanismo de Reação	81
5.3 Desenvolvimento do Modelo de Predição da Distribuição de Peso Molecular	85
5.3.1 Balanço Molares das Espécies	86
5.3.2 Aplicação do Método dos Momentos	88
5.3.3 Predição dos Parâmetros de Qualidade via o Método dos Momentos	90
5.4 Resolução do Modelo	92
5.5 Predições do Modelo	92
5.5.1 Influência da Concentração das Espécies e do Catalisador no Grau de Polietileno Produzido	98
5.5.2 Análise Comparativa da Influência da Concentração das Espécies e do Catalisador no Polietileno Formado	110

CAPÍTULO 6**ASSOCIAÇÃO DOS MODELOS DO REATOR E DA CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO POLIETILENO _____ 112**

6.1 Introdução _____	112
6.2 Modificações no Modelo do Reator _____	112
6.3 Modificações no Modelo de Caracterização Físico-Química _____	116
6.4 Resolução do Sistema _____	120
6.5 Resultados e Discussão _____	125
6.6 Comparação entre o Método dos Momentos Usado Isoladamente e em Associação com o Modelo do Reator na Previsão das Propriedades do Polietileno _____	136
6.6.1 Caso 1 - Tempos de Polimerização Iguais _____	136
6.6.2 Caso 2 - Concentrações de Saída Iguais _____	138
6.6.3 Caso 3 - Presença da Transferência de Massa entre as Fases Bolha e Emulsão _____	140
6.7 Considerações Finais _____	142

CAPÍTULO 7**MODELO PARA O REATOR CSTR _____ 144**

7.1 Introdução _____	144
7.2 Mecanismo de Reação _____	144
7.3 Modelo para o Reator de Mistura Perfeita _____	145
7.4 Resolução do Sistema _____	151
7.5 Resultados _____	151
7.6 Análise Paramétrica _____	155

CAPÍTULO 8**COMPARAÇÃO TÉCNICO-ECONÔMICA _____ 158**

8.1 Introdução _____	158
8.2 Comparação Técnica _____	158
8.3 Comparação Econômica _____	161

CAPÍTULO 9**CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS _____ 174****9.1 Conclusões _____ 174****9.2 Trabalhos Futuros _____ 177****REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS _____ 179****APÊNDICE 1****DADOS PADRÕES PARA AS SIMULAÇÕES _____ 183****APÊNDICE 2****CINÉTICA DE POLIMERIZAÇÃO POR RADICAIS LIVRES _____ 185****APÊNDICE 3****PROBLEMA DE FECHAMENTO DOS MOMENTOS _____ 187**

NOMENCLATURA

A	Área [cm]
C	Concentração
c_p	Capacidade Calorífica [kJ/g.K]
d	Diâmetro [cm]
D	Diâmetro [cm]
D	Difusividade
DB	Diâmetro da Bolha [cm]
E	Energia de Ativação [kJ/mol]
F^*	Fluxo Mássico de Sítios Ativos Potenciais [mol/s]
g	Gravidade [cm/s ²]
H	Altura [cm]
H^*	Hidrogênio Molecular
H_2	Hidrogênio
H_m	Coefficiente de Transferência Térmica
I	Iniciador
I_m	Concentração de Impurezas
J	Energia Necessária para Manter a Temperatura do Reator Constante
k	Constante Cinética
K_m	Coefficiente de Transferência de Massa
k_a	Constante Cinética de Desorção de Impurezas
k_d	Constante Cinética de Decomposição de Iniciador
kdI	Constante Cinética de Adsorção de Impurezas
k_{ds}	Constante Cinética de Desativação
k_f	Constante Cinética de Formação
k_{fh}	Constante Cinética de Transferência de Cadeia para Hidrogênio
k_{fm}	Constante Cinética de Transferência de Cadeia para Monômero

kfr	Constante Cinética de Transferência de Cadeia para Modificador
kfs	Constante Cinética de Transferência de Cadeia Espontânea
kh	Constante Cinética de Iniciação de Sítio Ativo Terminado com Hidrogênio Molecular
ki	Constante Cinética de Iniciação
kp	Constante Cinética de Propagação
kt1	Constante Cinética de Terminação por Desproporcionamento
kt2	Constante Cinética de Terminação por Combinação
ktr3	Constante Cinética de Transferência de Cadeia para Polímero
ktr4	Constante Cinética de Transferência de Cadeia Intramolecular
L	Altura do Reator [cm]
m	Peso Molecular Médio dos Monômeros
M	Concentração de Monômero
MI	Índice de Fluididez
M_n	Peso Molecular Médio Numérico [g/mol]
M_w	Peso Molecular Médio Ponderal [g/mol]
M_w	Peso Molecular [g/mol]
M_z	Peso Molecular Médio Z
N^*	Concentração de Sítios Ativos Potenciais
N	Concentração de Sítios Ativos Iniciados
P	Concentração de Polímero Morto
P_{SA}^j	Proporção de Sítios Ativos j no Catalisador
P_{CAT}^{AS}	Proporção de Sítios Ativos no Catalisador
PEAD	Polietileno de Alta Densidade
PEBD	Polietileno de Baixa Densidade
PEBDL	Polietileno de Baixa Densidade Linear
Q	Momento do Polímero Morto
Q	Vazão Volumétrica de Retirada de Polímero [cm ³ /s] (Cap 3)
q_{cat}	Fluxo Mássico de Catalisador [g/s]
r	Tamanho da Cadeia Polimérica
R	Concentração de Polímero Vivo

R^*	Concentração de Radicais Livres
Re	Reynolds
R_p	Taxa de Reação
t	Tempo [s]
T	Temperatura [K]
U	Velocidade [cm/s]
U_h	Coeficiente de Transferência de Calor na Parede
V	Volume
W_i	Fração Mássica de i no Meio Reacional
X	Concentração de Modificador
X_{cat}	Fração Mássica de Catalisador no Polímero [g_{cat}/g_{pol}]
Y	Momento do Polímero Vivo
z	Posicionamento na Altura do Reator [cm]
Z	Polidispersidade
α^i	Porcentagem de Cadeias Poliméricas com Monômero i Terminal
ε	Porosidade
δ	Fração Volumétrica das Bolhas no Reator
ΔH	Calor de Reação [kJ/g]
η	Viscosidade Aparente [cP]
ρ	densidade [g/cm^3]
μ	Viscosidade
χ	Proporção Mássica de Polímero Formado em Função do Catalisador Alimentado
τ	Tempo de Residência [s]

Subíndices

0	Valor Inicial ou de Referência
b	Bolha
c	Nuvem

D	Sítio Catalítico Desativado
DIH	Sítio Catalítico Envenenado por Hidrogênio Molecular
DI	Sítio Catalítico Envenenado
e	Emulsão
g	Gás
inf	Ambiente
m	média
mf	Mínima Fluidização
pol	Polímero
ref	Referência
s	Sólido
T	Terminal
w	Parede

RESUMO

FERNANDES, Fabiano André Narciso. *Modelagem e Simulação de Reatores de Leito Fluidizado para Produção de Polímeros*. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 1999. Xxx p. Tese (Mestrado)

Os processos de polimerização representam um aspecto importante na indústria de processamento químico. Atualmente, o polietileno é o polímero mais consumido em todo o mundo, representando mais de 40% do consumo e produção de termoplásticos (1998).

Desde o final da década de 80, o polietileno também passou a ser produzido em reatores de leito fluidizado via tecnologia de fase gasosa. Porém ainda existe a necessidade de um estudo mais aprofundado desta tecnologia, em especial na área de modelagem do reator de leito fluidizado para produção de poliolefinas.

O objetivo principal deste trabalho é desenvolver um software que seja capaz de prever o comportamento hidrodinâmico do reator de leito fluidizado e de caracterizar o polímero produzido no reator, de acordo com as condições operacionais estabelecidas para o reator.

Um novo modelo fenomenológico foi desenvolvido para o reator de leito fluidizado usado na produção de polímeros. Este modelo é capaz de simular o comportamento do reator de leito fluidizado, prevendo os gradientes de concentração e temperatura ao longo do reator nas duas fases presentes no reator (fases bolha e emulsão); a produção de polietileno e a segregação das partículas no reator. Modelos anteriores, encontrados na literatura, apenas previam os gradientes de concentração e temperatura na fase bolha e a produção de polímero.

Um modelo matemático para a predição das características físico-químicas do polietileno também foi desenvolvido baseando-se no método dos momentos, que por sua vez foi expandido para comportar a presença de duas fases e troca de massa entre as fases.

A associação dos modelos do reator de leito fluidizado e o modelo de caracterização das propriedades do polietileno foi feita de forma a permitir a caracterização do polímero formado, a partir das condições operacionais impostas ao reator de leito fluidizado. Para realizar esta associação, inédita em termos de literatura científica, um método de solução numérica teve de ser elaborado.

Um modelo para o reator CSTR para produção do polietileno também foi desenvolvido, permitindo o estudo das características do polietileno formado pelas condições operacionais do reator CSTR, de forma a permitir uma comparação técnico-econômica entre os reatores tipo CSTR e de leito fluidizado.

PALAVRAS CHAVE: Modelagem, Simulação, Reator de Leito Fluidizado, Polimerização, Polietileno.

ABSTRACT

FERNANDES, Fabiano André Narciso. *Modelagem e Simulação de Reatores de Leito Fluidizado para Produção de Polímeros*. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 1999. Xxx p. Tese (Mestrado)

Polymerization processes represent an important sector of the chemical processing industry. Nowadays, polyethylene is, worldwide, the most consumed polymer, representing more than 40% of all thermoplastic consumption and production (1998).

Since the end of the 80's, polyethylene has been also produced in fluidized bed reactors by gas phase technology. But there is, still, the necessity to deepen the study this new technology, specially in the fluidized bed reactor modeling area.

The main goal of this thesis is to develop a software capable to predict the hydrodynamic behavior of the fluidized bed reactor, and to characterize the polymer produced in the reactor, according to the operational conditions set for the reactor.

A new phenomenological model was developed for the fluidized bed reactor used in polymer production. This model is capable to simulate the fluidized bed reactor behavior, previewing temperature and concentration gradients throughout the reactor height in both phases present in the reactor (bubble and emulsion phases); the polyethylene production and particle segregation in the reactor. Late models, found in the literature, only preview temperature and concentration gradients in the bubble phase and the polymer production.

A mathematical model for the previewing of the physicochemical characteristics of polyethylene was also developed based on the method of moments, which has been expanded to support the presence of two phases and mass interchange between phases.

The association of the fluidized bed reactor model and the model for polyethylene properties characterization was done in order to permit the characterization of the polyethylene produced from the operational conditions set for the fluidized bed reactor. To make this association, a numerical solution method was developed.

A model for a CSTR, used for polyethylene production, was also developed, permitting the study of the polymer characteristics produced from the operational conditions set for the CSTR. This has allowed a tecno-economical comparison between the CSTR and fluidized bed reactors.

KEYWORDS: Modeling, Simulation, Fluidized Bed Reactor, Polymerization, Polyethylene.

Capítulo 1**Introdução**

As resinas de polietileno, que começaram a ser produzidas comercialmente há mais de 50 anos, representaram um consumo mundial em torno de 38 milhões de toneladas em 1995, correspondendo a um faturamento ao redor de US\$ 40 bilhões. Os polietilenos participam com 44% do consumo mundial de termoplásticos e demandam 50% da produção mundial de eteno. Mais de 180 empresas produzem polietilenos, significando uma capacidade mundial de produção de cerca de 45 milhões de toneladas/ano. Sendo largamente usado em todo o mundo devido as suas propriedades químicas e físicas versáteis.

Nos últimos anos, as indústrias de polímeros vêm se dedicando bastante na determinação de condições ótimas para polimerização (Villermux & Blavier, 1984). As indústrias estão agora desenvolvendo pesquisas objetivando uma melhor compreensão da relação entre condições de operação e a qualidade do polímero produzido.

As propriedades físicas de um polímero comercial dependem da distribuição de seu peso molecular, e a natureza desta distribuição é determinada pelo tipo de reator químico que é escolhido para a produção do polímero (Brooks, 1985). Na literatura, é normalmente classificado PEAD (polietileno de alta densidade); PEBD (polietileno de baixa densidade) e PEBDL (polietileno de baixa densidade linear).

Tipo	Sigla	Densidade
polietileno de baixa densidade	PEBD/PEBDL	0.910 a 0.930 g.cm ⁻³
polietileno de alta densidade	PEAD	0.930 a 0.970 g.cm ⁻³

A demanda do polietileno encontra-se dividida entre a maior rigidez do PEAD e a flexibilidade dos polietilenos de baixa densidade. O PEBD e o PEBDL competem entre si, cada um apresentando vantagens específicas (por exemplo, o PEBD apresenta maior transparência enquanto que o PEBDL tem maior resistência). O PEAD, sendo rígido e

pouco fluido, presta-se à produção de filamentos, moldagem a sopro e artigos como engradados, caixas, estrados e tambores. O PEBD é bem mais flexível e fluido, o que o torna adequado a filmes para sacos plásticos, garrafas, brinquedos e revestimentos de fios/cabos. Por sua vez, o PEBDL possibilita produzir fios e películas mais finas, resistentes e recicláveis, tendendo a substituir o PEBD tradicional.

Entre os maiores segmentos consumidores de resinas de polietileno destacam-se os filmes e laminados, que representam praticamente a metade do consumo mundial (figura 1.1).

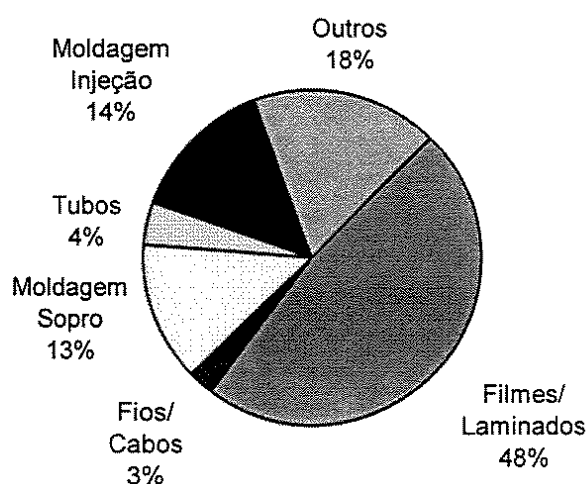


Figura 1.1. Aplicação das Resinas de Polietileno no Cenário Mundial

Já no Brasil, o perfil de consumo dos polietilenos é relativamente diferente do padrão mundial apresentado em 1994, uma vez que no país há um maior consumo para filmes/laminados (figura 1.2).

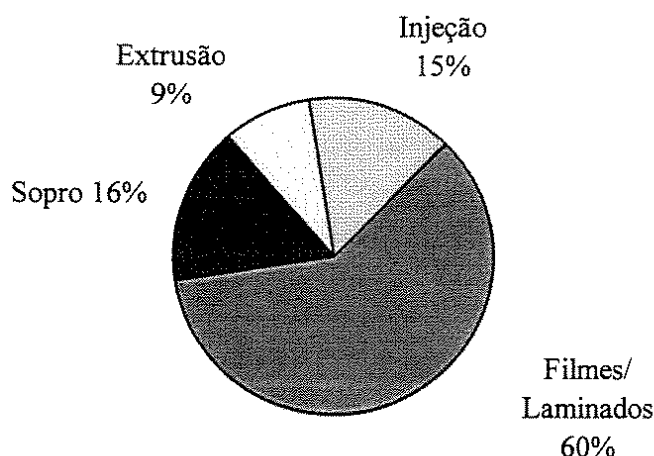


Figura 1.2. Aplicações das Resinas de Polietileno no Brasil

A capacidade instalada atual de polietilenos no Brasil é de 1,43 milhão de ton/ano, representando 3% da capacidade mundial. No país existem sete produtores de polietilenos, mas apenas OPP e Politenos, que respondem por 47% da atual capacidade instalada, produzem os três tipos de polietilenos. As demais empresas são monoprodutoras (Triunfo / Union Carbide com o PEBD; Polialden / Polisol / Solvay com o PEAD). Pela relação dos investimentos programados para o setor químico, existem projetos que representam aumento de 670 mil t/a na oferta de polietilenos até o ano 2000.

Pelo lado da demanda constata-se que o mercado brasileiro de polietilenos, em 1995, representou um consumo de 1,1 milhão de toneladas, onde o PEBD participou com 46% deste total, o PEAD com 42% e o PEBDL com 12%. As importações, antes inexpressivas, agora suprem 10% das necessidades brasileiras de polietilenos.

A figura 1.3 ilustra a evolução da demanda no Brasil dos polietilenos, bem como o nível de utilização médio das plantas nos últimos onze anos, onde se pode constatar que na maioria dos anos essas taxas foram bem superiores à média mundial, uma vez que os produtores nacionais tiveram um bom desempenho nas exportações.

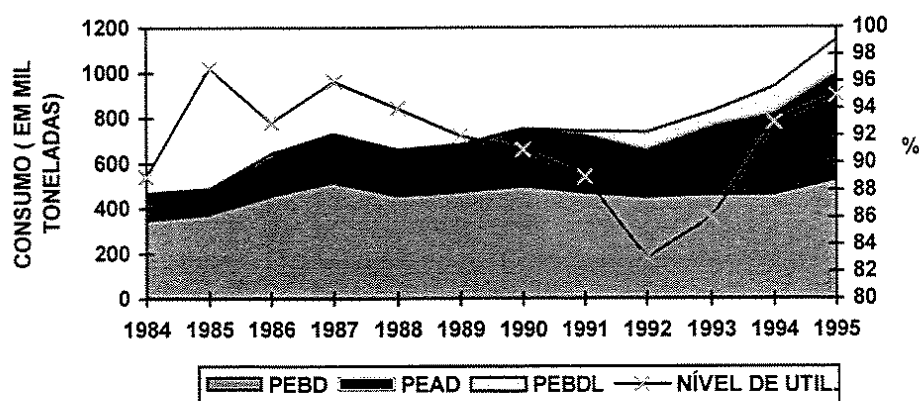


Figura 1.3. Evolução da Produção de Polietilenos no Brasil

Fonte: ABIQUIM/AO1-GESET4 (BNDES).

A demanda brasileira de polietilenos cresceu 8.5% ao ano nos últimos onze anos. Por ser o PEBDL um produto relativamente novo no Brasil, considera-se que o seu consumo significativo se iniciou na década de 90, sendo o seu crescimento médio anual no período 92/95 de 23% ao ano. Quanto aos demais, o PEAD apresentou um aumento médio de 13.5% ao ano entre os anos 1984-95, enquanto que o PEBD apresentou taxa de crescimento no período 1984-95 da ordem de 3.8% ao ano.

Para a projeção do mercado brasileiro até o ano 2005, espera-se um aumento médio anual de 5.8% ao ano da demanda de polietilenos neste período. No ano 2000 onde o superavit será o mais acentuado, o setor terá de exportar mais de 20% da sua produção, a fim de obter um nível de utilização de 90% para suas plantas.

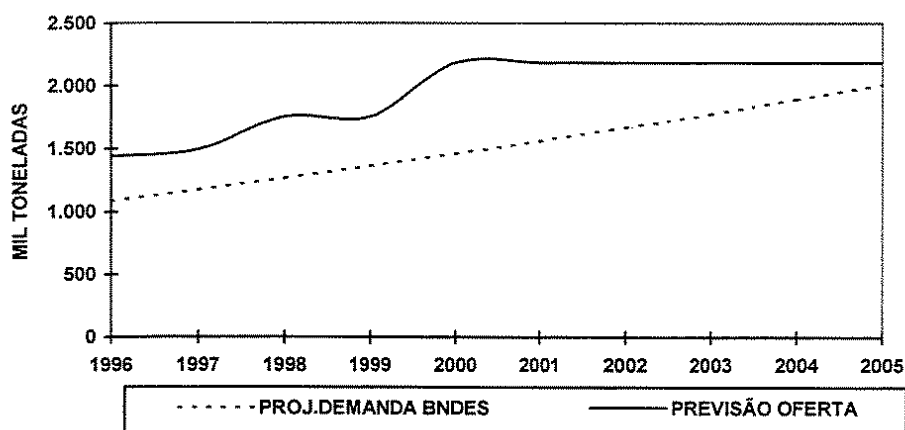


Figura 1.4. Projeção da Oferta e Demanda de Polietilenos no Brasil

Fonte: AO1/GESET4 (BNDES)

Portanto, diante do exposto, cabe destacar a significativa expansão prevista da oferta nacional, até o ano 2000, com um incremento que corresponde a 52% da atual capacidade instalada. No tocante à oferta mundial espera-se um aumento estimado em cerca de 27% da presente estrutura produtiva. As previsões internacionais mais otimistas prevêem um índice de utilização de 91% para as plantas de polietilenos até o ano 2000. Caso esse cenário não se confirme, haverá o conseqüente acirramento da competição no comércio internacional dos excedentes exportáveis.

Diante deste cenário esperado para a produção de polietilenos, um estudo mais aprofundado das técnicas de produção permitirá a utilização de políticas operacionais adequadas à produção de polietilenos que visem uma maior produção a um menor custo, possibilitando num futuro próximo que o produto nacional seja competitivo tanto internamente quanto externamente.

Comercialmente, o polietileno é produzido exclusivamente por processos contínuos. Em geral o de baixa densidade (PEBD) é produzido na indústria por polimerização à alta pressão via polimerização de radical livre, ou por processos à baixa pressão catalisados por metal de transição (como nos processos em fase gasosa usando catalisador Ziegler-Natta).

A produção de polietileno à alta pressão é caracterizada por reações a altas temperaturas (150 a 300°C) e pressões (1000 a 2000 atm). Reatores autoclaves agitados e tubulares são geralmente usados na indústria (Kwag & Choi, 1994).

O processo de polimerização em fase gasosa é o mais recente processo que foi desenvolvido e também o mais versátil, sendo caracterizada por reações a baixas pressões (25 a 35 atm) e baixas temperaturas (60 a 130°C). Entretanto, os fundamentos envolvidos no processo de polimerização em fase gasosa ainda não foram completamente discutidos (Xie *et al.*, 1994).

Uma das principais vantagens da produção de polietileno em fase gasosa é a não existência de solvente presente no reator e que deva ser posteriormente recuperado e processado. Outra vantagem é que processos em fase gasosa geralmente operam a pressões moderadas, o que resulta numa significativa redução nos gastos de capital da planta e na redução no consumo de energia. Porém uma desvantagem deste processo é a necessidade de um controle maior da temperatura, pois a temperatura de operação do reator deve se manter acima do ponto de orvalho do reagente (para evitar condensação) e abaixo do ponto de fusão do polímero, para evitar derretimento e aglomeração das partículas, o que acarretaria incrustação e entupimento no reator e conseqüentemente a parada de sua operação.

Neste trabalho, modelos para reatores de polimerização de etileno em leito fluidizado serão desenvolvidos. As equações do modelo serão resolvidas numericamente, a fim de levar em conta a variação das propriedades físicas do leito ao longo do reator.

Os resultados da simulação serão comparados com resultados que mostram o comportamento de um reator convencional de polimerização. Desta forma um reator do tipo CSTR a alta pressão será também modelado. Será feito um estudo de como as propriedades do polímero formado (distribuição molecular, etc.) variam e se comportam nestes dois tipos de reatores.

A organização desta tese seguirá apresentando, no Capítulo 2, uma revisão bibliográfica abrangendo a teoria fundamental sobre formas de polimerização e sobre os

processos industriais para produção de polietileno, apresentando também os novos processos comerciais de polimerização em reator de leito fluidizado e os mecanismos cinéticos de polimerização de polietileno.

O Capítulo 3 será dedicado à uma descrição dos modelos existentes desenvolvidos para simular reatores de leito fluidizado e finalmente será feita algumas considerações sobre o modelo simplificado de McAuley, dissertando sobre seus benefícios e problemas.

Um novo modelo fenomenológico bifásico que relaxa com a condição de reator fluidizado de mistura perfeita e considera as variações de concentração do etileno e temperatura nas fases bolha e emulsão, a segregação das partículas e produção de polietileno será apresentado no Capítulo 4. A análise paramétrica do sistema e uma discussão sobre problemas relevantes à resolução matemática do sistema também constarão do Capítulo 4.

No capítulo 5 será desenvolvido um modelo para caracterização físico-química do polietileno produzido em reator de leito fluidizado. Uma análise quantitativa e qualitativa das influências individuais dos reagentes, catalisador e cocatalisador na caracterização do polímero também será realizada.

O capítulo 6 será dedicado à associação do modelo do reator de leito fluidizado com o modelo de caracterização do polímero, de forma que se possa ter, a partir das condições operacionais do reator, o comportamento do reator e as características do polietileno formado.

Um modelo para o reator CSTR para produção de polietileno será desenvolvido no Capítulo 7, e posteriormente usado no Capítulo 8 para uma comparação técnico-econômica entre os dois reatores na produção de polietileno.

Finalizando, o Capítulo 9 apresenta as conclusões sobre o trabalho realizado e proposta para trabalhos futuros.

2.1 Polimerização

2.1.1 Formas de Polimerização

Monômeros oleofínicos e dioleofínicos podem ser polimerizados via iniciadores aniônicos, catiônicos, de radical-livre ou de coordenação. Porém nem todos monômeros respondem bem a alguns destes tipos.

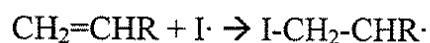
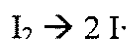
Para o caso do etileno, este pode ser polimerizado via iniciadores catiônicos, de radical-livre ou de coordenação, porém não é polimerizado via iniciadores aniônicos.

2.1.1.1 Polimerização via Radicais-Livres

A polimerização via radicais-livres é governada por três etapas principais: iniciação, propagação e terminação.

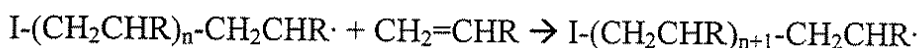
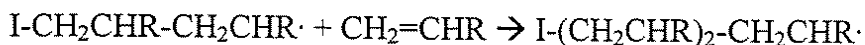
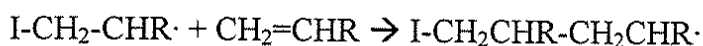
- *Iniciação*

Na etapa de iniciação temos inicialmente o agente gerador de radicais-livres (I) se dissociando em pares de radicais-livres. Estes radicais reagem com o monômero quebrando a dupla ligação.



- *Propagação*

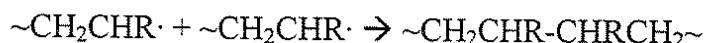
Na etapa de propagação um monômero já “radicalizado” reage com um outro monômero não “radicalizado” dando origem ou sequência à cadeia polimérica.



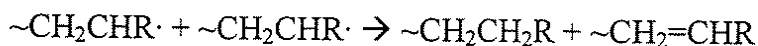
- *Terminação*

Etapa onde a cadeia polimérica cessa de crescer, podendo o processo ocorrer através de acoplamento de radicais, desproporcionamento ou transferência de cadeia.

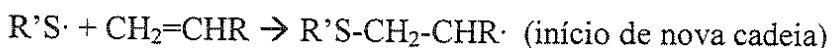
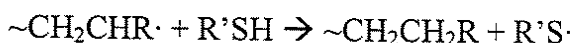
Acoplamento de radicais



Desproporção de dois radicais



Transferência de cadeias



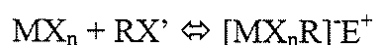
Por radical livre, o etileno pode ser polimerizado sob altas pressões e altas ou baixas temperaturas, e usando um catalisador de radicais livres.

O processo pode ser conduzido em polimerização “bulk”, por solução, por suspensão, emulsão ou precipitação. Em todos estes casos o monômero não pode conter solventes ou inibidores, caso contrário pode resultar em um longo período de indução (que pode ser solucionado pela adição de iniciador em excesso).

Iniciadores mais comuns: peróxidos, hidroperóxidos, compostos azo. Em soluções aquosas H_2O_2 , persulfato de potássio e perborato de sódio são os mais usados.

2.1.1.2 Polimerização Catiônica

A polimerização catiônica se deve ao fato dos íons carbônicos serem intermediários em polimerização de oleofinas catalisadas por ácidos.



Os iniciadores mais comuns são os ácidos protônicos, catalisadores de Friedel-Craft ou radiação ionizante. Quanto ao ácido catalisador, o mais usado é o H_2SO_4 , seguido pelo HCl .

A polimerização catiônica geralmente é iniciada a baixas temperaturas para suprimir as reações de terminação de cadeias poliméricas e para não tornar explosiva a natureza da reação. A baixa temperatura consequentemente favorece a formação de polímero com alto peso molecular.

Para alkenos, a reatividade é proporcional à estabilidade dos íons carbônicos formados, sendo o etileno o menos estável, e portanto menos reativo.

2.1.1.3. Polimerização por Coordenação

A polimerização por coordenação foi descoberta por Ziegler e Natta, praticamente ao mesmo tempo, sendo que eles mostraram que o catalisador de coordenação induzia a um novo tipo de polimerização.

Os catalisadores de coordenação são complexos formados pela reação de halides ou outros metais de transição dos grupos IV-VIII e alquils de metais dos grupos I-III.



O mecanismo de reação por coordenação ainda não é plenamente conhecido, porém se presume que o monômero é pré-complexado com o centro do catalisador.

Para o caso do etileno, se descobriu que este tipo de catalisador produzia um polietileno muito linear, ao invés de polietileno com ramificações curtas como ocorria na polimerização por radical livre.

Desenvolvimento do Polímero

Na polimerização por coordenação, o crescimento do polímero se inicia com o monômero se difundindo através do meio reacional e se adsorvendo na superfície da partícula primária de catalisador (partícula do catalisador ligados por forças de van der Waals) (Xie et al., 1994).

A propagação da reação ocorre nesta superfície. Quando o monômero se converte em polímero, este precipita e se acumula ao redor destas partículas primárias de catalisador, sendo posteriormente saturadas por monômero.

Como a polimerização é um processo altamente exotérmico, a temperatura dentro da partícula de polímero pode aumentar rapidamente, excedendo a temperatura de fusão. As partículas então se fundem formando agregados primários de polímeros com diâmetro variando de 0.5 a 1.0 μm (polietileno).

O polímero final é formado por agregados com diâmetro médio de 200 a 500 μm (polietileno). A morfologia final do polímero depende da taxa de produção de polímero pela partícula de catalisador e num balanço das forças de distorção e anelamento que ocorrem durante o processo de propagação.

2.1.2 Processos de Polimerização

2.1.2.1 Polimerização Bulk ou em Massa

É o método mais simples e direto de polimerização de monômeros a polímeros. Consiste basicamente em aquecer o monômero, um iniciador solúvel ao monômero e em

alguns casos um agente de transferência de cadeias, em um reator (ou molde). Na polimerização bulk nenhum tipo de solvente é adicionado junto ao monômero no reator.

Tem como principais vantagens:

- a. obtenção de polímero com alto grau de pureza, uma vez que somente monômero, iniciador e agente de transferência de cadeia são alimentados no reator.
- b. pode-se proceder a reação em um molde, de forma que o objeto formado não tenha que ser posteriormente usinado.
- c. a produção de polímero é a maior possível.

Embora simples, vários problemas afligem este tipo de polimerização, principalmente os derivados da alta viscosidade que pode imperar dentro do reator.

Uma alimentação do reator consistindo de uma grande concentração de monômero faz com que a viscosidade do meio aumente dificultando a difusão de monômeros e de cadeias poliméricas pelo reator. Como tanto os passos de propagação e de terminação necessitam que monômeros e cadeias possam se movimentar através do reator para que ocorra o encontro destas cadeias, a alta viscosidade do meio faz com que a reação passe a ser controlada não só pela natureza das reações químicas, mas também pela difusão de seus componentes. A constante de terminação diminui, aumentando a quantidade de radicais livres presentes no meio reacional, e por consequência aumentando a taxa de polimerização (efeito Trommsdorff-Norrish).

Quando a taxa de propagação também se torna limitada pela difusão dos monômeros no meio reacional, então a polimerização é nivelada em um nível mais baixo do que a curva de 100% de polimerização. Isto ocorre quando a concentração de polímero no meio é muito alta (maior que 50% em massa) e a temperatura do meio esta abaixo da temperatura vítrea (T_g - temperatura a qual as cadeias poliméricas permanecem basicamente imóveis). Este comportamento é chamado de efeito vítreo (Rosen, 1993).

O efeito vítreo determina o fim da polimerização num tempo menor do que seria exigido para concentrações mais baixas de monômero alimentado. A primeira vista, a redução do tempo de reação pode ser considerada um fator positivo, porém neste caso a redução do tempo de reação é acompanhada pela produção de cadeias de polímeros

menores. Como o tamanho da cadeia é um fator importante em termos do estabelecimento das propriedades físicas do polímero, um ponto ótimo entre concentração-tempo-propriedades deve ser procurado caso a caso.

Um segundo problema derivado da alta viscosidade do meio é devido a natureza altamente exotérmica da reação de polimerização (-10 a -25 Kcal/mol). A alta viscosidade limita a transferência de calor por convecção e como os coeficientes de transferência de calor destes polímeros são baixos (da ordem de 1 BTU/h.ft².°F), a remoção do calor gerado pela reação se torna muito difícil. Esta remoção deficiente pode resultar no aumento da taxa de reação, o que conseqüentemente aumenta ainda mais o calor produzido e pode levar a perda do reator e do polímero produzido.

A remoção do polímero formado de dentro do reator apresenta uma grande dificuldade.

Estes problemas porém podem ser evitados ou reduzidos aplicando as seguintes soluções:

- a. manter a taxa de reação baixas através de temperaturas baixas e a concentração de iniciadores também baixas. Porém isto pode implicar em um maior tempo de reação e portanto em desvantagens econômicas.
- b. iniciar a reação com uma mistura de monômero e polímero já formado. Esta providência corta em parte a geração de calor promovida pela reação de também baixa a concentração de monômero no final da polimerização. Além de ter a vantagem de reduzir o efeito de encolhimento de volume (a densidade do polímero formado é de 20 a 30% menor do que a do monômero) que pode ser prejudicial quando se trata de formação do polímero já no molde final.
- c. conduzir a reação em um reator com grande superfície para transferência de calor, o que possibilita uma melhora considerável no controle de temperatura no interior do reator.

2.1.2.2 Polimerização em Solução

Neste tipo de polimerização além da alimentação de monômero, iniciador e agente de transferência, um solvente, geralmente inerte, é adicionado ao reator.

Este tipo de polimerização tem como vantagens:

- a.* reduzir a tendência de ocorrência de autoaceleração, uma vez que não se caracteriza o problema de limitação difusional no sistema.
- b.* aumentar o coeficiente de transferência de calor do sistema, melhorando a remoção do calor gerado pela reação. Remoção que pode ser feita refluxando o solvente, através de jaquetas ou por bombeamento da solução por trocadores de calor externos (sistema “pump-around”).
- c.* diminuir a viscosidade do sistema
- d.* facilitar o design do reator, que tende a operar seguindo relações cinéticas conhecidas.

Porém a utilização de um solvente junto ao monômero, traz consigo as seguintes desvantagens:

- a.* uso de grandes quantidades de solventes, que podem ser tóxicos ou inflamáveis, o que requer maior cuidado quanto a operação, em termos de segurança.
- b.* necessidade de etapas adicionais no processo para fazer a separação do polímero e a recuperação do solvente.
- c.* a remoção total do solvente contido no polímero pode ser muito difícil. Neste caso dependendo do solvente utilizado, o polímero formado pode não ser indicado para certas aplicações, como por exemplo, embalagens de produtos alimentícios.
- d.* diminuição da produção de polímero por volume de reator.
- e.* o solvente pode agir como agente de transferência, diminuindo o peso molecular do polímero

2.1.2.3 Polimerização por Precipitação

É basicamente semelhante a polimerização por solvente, porém neste caso o polímero formado é insolúvel no solvente e precipita, resultando em uma pasta (“slurry”) e não numa solução homogênea.

O solvente e o monômero não reagidos são removidos com água quente ou com vapor e posteriormente recuperados, retornando ao reator. A lama resultante, contendo polímero e água é seco, obtendo-se o polímero que poderá ser extrudado, peletizado ou compactado.

2.1.2.4 Polimerização por Suspensão

Como já foi mencionado anteriormente, uma das formas de se remover o calor gerado pela reação de polimerização é de se manter uma das dimensões do reator pequeno. Esta observação pode ser levado ao extremo quando se faz a suspensão do monômero na forma de gotas de 0.01 a 1 mm de diâmetro, em um líquido inerte e não-solvente (geralmente água). Desta forma cada gota é considerada um reator bulk com dimensões tais que o problema de remoção de calor não se verifica, pois o calor gerado pela reação facilmente removido pelo meio inerte e pouco viscoso.

Porém o problema deste tipo de polimerização reside no fato que esta suspensão é termodinamicamente instável e deve ser mantida sob agitação contínua e com ajuda de agentes de suspensão.

Dois tipos de agentes são usados: um colóide de proteção e um sal inorgânico e insolúvel no meio reacional.

O colóide de proteção é um polímero solúvel em água e inerte ao processo de polimerização, que tem a função de aumentar a viscosidade da fase água por conseguinte impedir hidrodinamicamente a coalescência das gotas de monômero. Já o sal inorgânico (ex: MgCO_3) se fixa na interface água-gota e também evita a coalescência das gotas quando estas colidem entre si.

A agitação é um fator crítico na determinação do tamanho do produto formado, pois a falta ou enfraquecimento da agitação favorece a coalescência das gotas e à aglomeração do polímero em grandes blocos, que podem chegar a impedir o funcionamento do reator.

Em suma as vantagens deste tipo de polimerização são:

- a. facilidade do controle e remoção do calor gerado pela reação
- b. obtenção do polímero numa forma de fácil manuseio

E tem como principais desvantagens:

- a. baixa produção por volume de reator
- b. a pureza do polímero é comprometida pela presença de resquícios dos agentes de suspensão absorvidos na superfície do polímero.
- c. impossibilidade de operação do reator numa forma contínua, devido à possibilidade de ocorrer a aglomeração do polímero, o que comprometeria todo o reator e o processo na sequência.

2.1.2.5 Polimerização por Emulsão

O sistema consiste de água, surfactante (1-3 %) e um agente gerador de radicais livres (solúvel em água).

Nesta concentração o surfactante tende a formar micelas com a parte hidrofóbica voltada para o interior e a parte hidrofílica para o exterior. Quando o monômero é adicionado a este sistema, ele se difunde em direção ao interior da micela, que contém a parte orgânica. A polimerização portanto ocorre dentro das micelas e não nas gotas de monômero. Por se formar dentro das micelas, as partículas de polímeros formadas terão aproximadamente de 10^{-5} a 10^{-6} mm de diâmetro.

O crescimento de polímero dentro da micela é constante, pois o grupo micelar mantém a concentração de monômero dentro dele, atraindo monômeros que estão se difundindo pela água. O crescimento só termina quando um segundo agente gerador de radicais livres adentra a micela. O término se dá pois a taxa de terminação do polímero é

maior do que a taxa de propagação, e portanto um segundo agente gerador provoca o término quase imediato da cadeia polimérica.

A vantagem desta forma de polimerização sobre o método “bulk” é que o polímero formado é maior no tamanho de cadeia formada. E a vantagem sobre a polimerização em suspensão é que a micela é termodinamicamente estável e não se destrói mesmo quando a agitação cessa.

2.1.2.6 Polimerização em Fase Gasosa

A característica da polimerização em fase gasosa é que o sistema não tem o envolvimento de nenhuma fase líquida na zona de polimerização. A polimerização ocorre na interface entre o catalisador sólido e a matriz polimérica que é embebida com monômero durante a polimerização.

A fase gasosa tem importância fundamental no processo sendo responsável pelo suprimento de monômeros, agitação das partículas de polímeros e remoção do calor de reação.

Maiores detalhe sobre o processo de polimerização em fase gasosa serão vistos no transcorrer da tese.

2.1.2.7 Comparação entre os Processo de Polimerização

A tabela 2.1 mostra um resumo comparativo entre os diversos tipos de processos de polimerização do etileno, mostrando dados de condições operacionais e tipos de polietilenos produzidos

Tabela 2.1. Processos de Polimerização do Etileno e Condições Operacionais do Reator

	Processo Convencional A Alta Pressão	Polimerização Bulk A Alta Pressão	Polimerização em Solução
Tipo de Reator	Tubular ou Autoclave	Autoclave	CSTR
Pressão [atm]	1200-1300	600-800	100
Temperatura [°C]	130-135	200-300	140-200
Modo de Polimerização	Radical livre	Coordenação	Coordenação
Local de Polimerização	Fase do Monômero	Fase do Monômero	Solvente
Densidade [g/cm ³]	0.910-0.930	0.910-0.955	0.910-0.970
Índice de Fluidez [g/10min]	0.10-100	0.80-100	0.50-105

	Polimerização por Precipitação	Polimerização em Fase Gasosa
Tipo de Reator	CSTR	Leito Fluidizado
Pressão [atm]	30-35	15-35
Temperatura [°C]	85-110	70-115
Polimerização via	Coordenação	Coordenação
Local de Polimerização	Sólido	Sólido
Densidade [g/cm ³]	0.930-0.970	0.910-0.970
Índice de Fluidez [g/10min]	0.01-80	0.01-200

2.1.3 Processos Comerciais em Fase Gasosa

2.1.3.1 Processo UNIPOL - Union Carbide

O reator usado no processo UNIPOL consiste de uma zona de reação e uma zona de desacoplamento (figura 2.1) (Miller, 1997).

O monômero na fase gasosa é alimentado pelo fundo do reator e flui na forma de bolhas em direção à zona de desacoplamento. O gás não consumido pela reação passa pela zona de desacoplamento, onde as partículas que foram carregadas pelo gás caem de volta para o leito. As partículas que continuam sendo carregadas são eliminadas em um ciclone e em um filtro, o que é necessário para que as partículas poliméricas não incrustem na superfície do trocador de calor e nas pás do compressor que seguem o no processo de reciclo do gás não reagido.

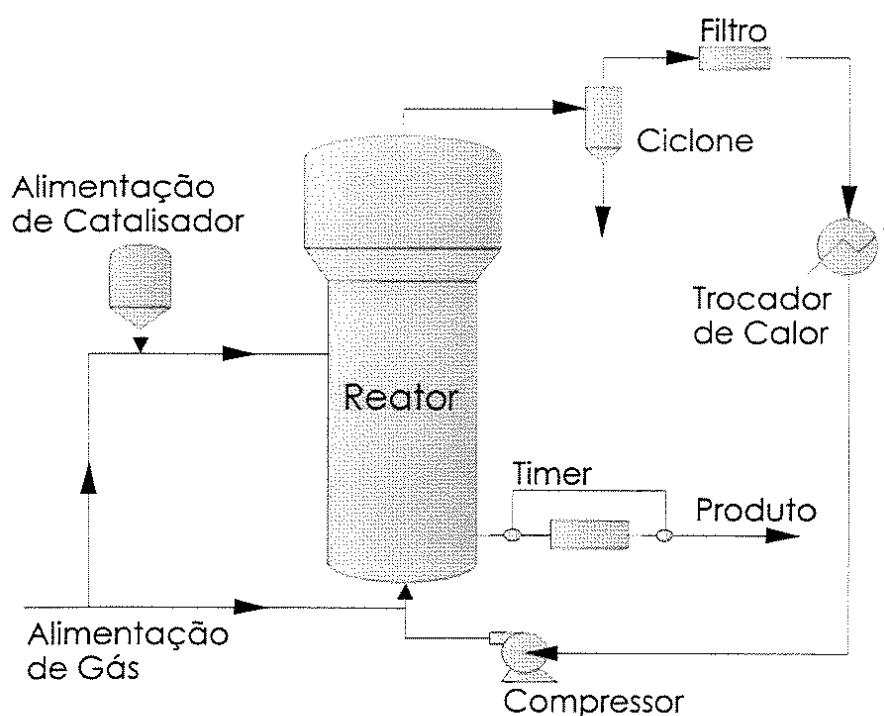


Figura 2.1. Esquema do Sistema UNIPOL

O calor de reação é removido por um trocador de calor antes do gás ser recomprimido e reciclado de volta para o reator.

Outras características:

- razão altura/diâmetro da zona de reação: 6 a 7.5 vezes
- razão altura/diâmetro da zona de desaclopação: 0.5 a 1 vez
- velocidade de escoamento: 2 a 6 vezes a velocidade de mínima fluidização
- alimentação de catalisador na mesma razão de seu consumo
- reposição de gás na mesma razão de seu consumo
- posição de alimentação do catalisador: $\frac{1}{4}$ a $\frac{3}{4}$ da altura do leito
- perda de carga ao longo do reator: 1 psig

Características de Operação

- temperatura - produção de PEBDL: menor que 90°C
- temperatura - produção de PEAD: entre 90 a 110°C

Polímero Produzido

- Densidade: 0.91 a 0.97 g/cm³ (toda faixa de produção)
- Índice de Fluidex: 0.1 a 100 g/cm³ (toda faixa de produção)

2.1.3.2 Processo UNIPOL Modificado

A modificação do processo UNIPOL se fez necessária para evitar a formação de aglomerados de polímero na zona de desaclopação, aglomerados estes que podem se desgrudar da parede e voltar para o reator, causando o entupimento das vias de entrada e saída do reator o que acarretaria na parada do reator (Brown et al., 1981).

Nesta modificação, o ciclone, filtro e trocador de calor externo foram retirados. A temperatura do reator é mantida constante regulando-se o fluxo de refrigerante de um trocador de calor interno ao reator (figura 2.2).

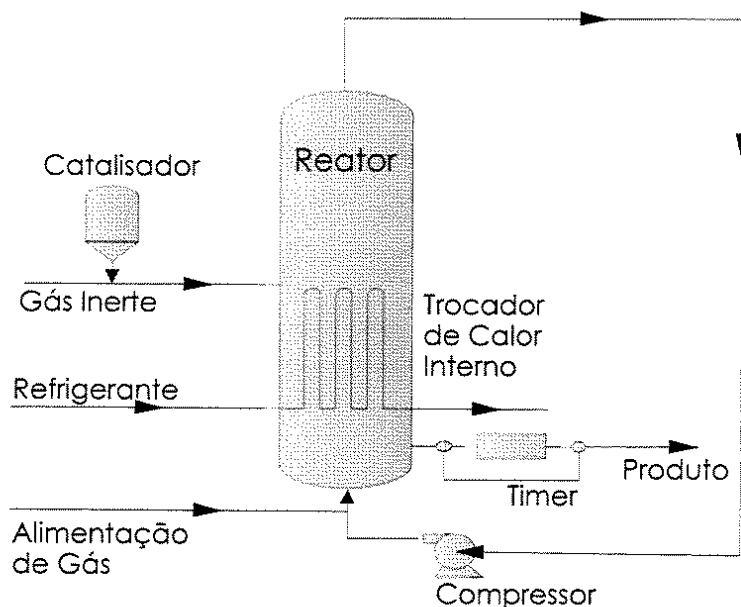


Figura 2.2. Esquema do Sistema UNIPOL Modificado

As vantagens apresentadas por este processo são:

- a.* eliminação da formação de aglomerados nas paredes da zona de desacloppamento
- b.* a altura do leito pode ser variada, permitindo uma maior taxa de produção
- c.* a troca de calor é independente do fluxo mássico de gás.
- d.* a pressão de operação pode ser diminuída, pois não há grande perda de carga do gás no trocador
- e.* o trocador de calor interno age como chicanas que impedem a migração das bolhas para o centro do reator.

Mas embora haja todos estes benefícios, não há nenhum artigo publicado sobre a aplicação e performance deste tipo de reator.

O polímero produzido por este tipo de reator abrange toda a faixa possível (0.910 a 0.970 g/cm³ - densidade e 0.1 a 100 - índice de fluidez).

2.1.3.3 Processo BP Chemical - British Petroleum Chemical

A principal diferença entre o processo da BP e o UNIPOL é que o processo patenteado pela BP contém um reator de pré-polimerização antes do reator de leito fluidizado, ou seja ele trabalha com um reator CSTR e um de leito fluidizado ligados em série (figura 2.3) (Chinh & Dumain, 1990).

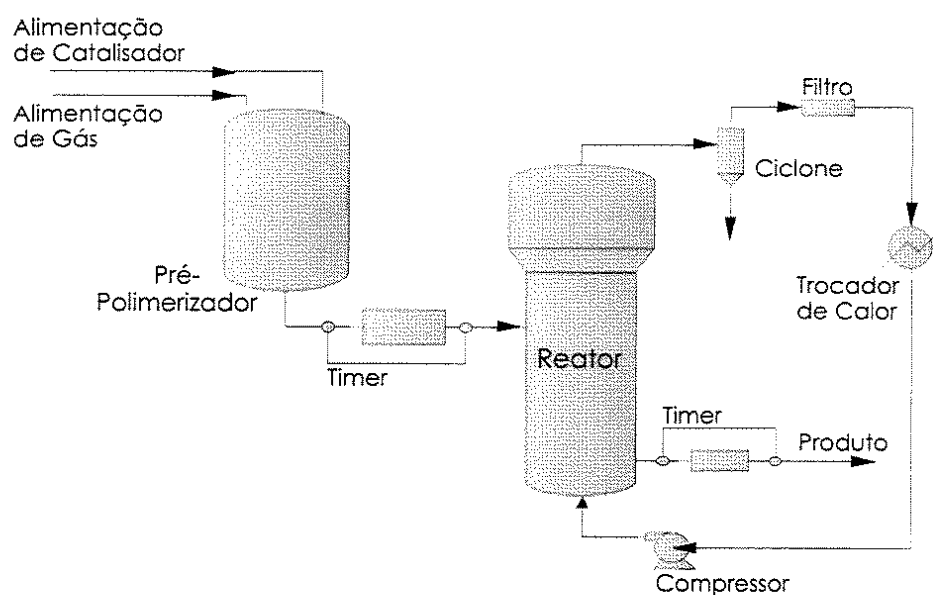


Figura 2.3. Esquema do Sistema BP Chemical

O reator de pré-polimerização é utilizado na fase inicial de polimerização, quando o risco de formação de pontos quentes é maior. Além disto, o uso deste reator faz com que haja menores flutuações na alimentação de catalisador e monômero e conseqüentemente a temperatura do reator é mais fácil de controlar, o que no final irá resultar num melhor controle do tamanho do polímero formado e no controle da atividade do catalisador dentro do leito fluidizado.

O reator de pré-polimerização pode ser operado como um CSTR em fase gasosa com temperatura operacional variando de 40 a 115°C, ou como um CSTR em fase líquida em que o pré-polímero é formado em uma solução líquida de hidrocarbonetos.

Uma vez formado o pré-polímero, este é alimentado no reator de leito fluidizado via uma unidade dosadora localizada na base do CSTR.

A operação do leito fluidizado é feita de igual forma ao processo UNIPOL.

2.1.3.4 Processo BASF

O processo BASF é um pouco diferentes dos processos UNIPOL e BP, pois o reator de polimerização é dotado de um agitador e é operado a uma maior temperatura e pressão se comparado aos outros dois processos. O polímero formado é retirado através de um ciclone no topo do reator (figura 2.4) (Trieschmann et al, 1977).

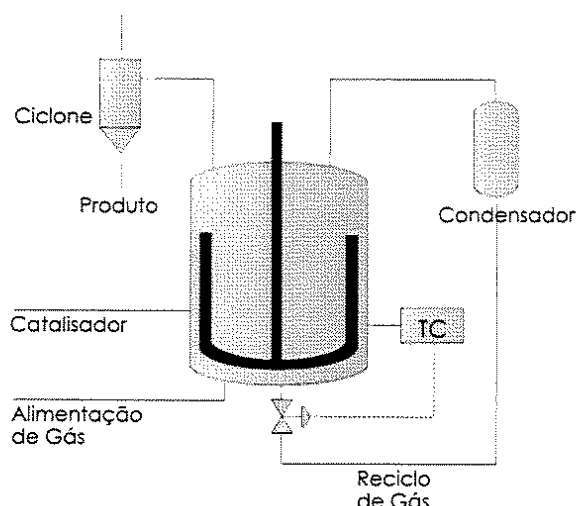


Figura 2.4. Esquema do Sistema BASF

O gás não reagido e um agente de transferência de calor (ciclohexano) são retirados no topo do reator, condensados e posteriormente reciclados para o reator. A temperatura do reator é controlada regulando a taxa de alimentação de monômero e agente de transferência de calor liqüefeitos na base do reator. Ao entrar no reator o monômero e o agente se vaporizam, mas sobem para o topo de reator numa velocidade menor do que o monômero alimentado já na forma gasosa, de forma a equilibrar a temperatura do reator.

O processo BASF é usado somente para a produção de PEAD.

2.1.3.5 Comparação entre os Processo de Produção de Polietileno em Fase Gasosa

A tabela 2.2 mostra um resumo comparativo entre os três principais processos de produção de polietileno em fase gasosa, levantando dados sobre o tipo de reator, condições operacionais e do espectro do polietileno produzido.

Tabela 2.2 Processos de Polimerização do Etileno em Fase Gasosa

	UNIPOL	BP Chemical	BASF
Tipo de Reator	Leito Fluidizado	Leito Fluidizado E Reator Agitado	Reator Agitado
Pressão [atm]	20-30	15-25	35
Temperatura [°C]	75-110	70-115	100-110
Catalisador	Ti, V, CrCO ₃	Ti, CrCO ₃	CrCO ₃
Tamanho do Cat. [µm]	30-250	50	--
Comonomeros	1-buteno 1-hexeno	1-buteno 1-hexeno	1-buteno
Controlador de PM	Hidrogênio	Hidrogênio	Hidrogênio
Densidade	0.910-0.970	0.910-0.960	--
MWD	4-30	6-20	--
Diâmetro Polímero [µm]	500-1300	300-1200	--

2.2. Reator de Leito Fluidizado

Os modelos existentes para simulação do reator de leito fluidizado para produção de polietileno serão apresentados e discutidos no Capítulo 3.

2.3. Reator de Mistura Perfeita (CSTR)

Dentre os tipos de processos usados na produção de polietileno estão os processos a alta pressão. A técnica requer uma carga de etileno puro (99%) e pressões de operação entre 1000 a 3000 atm.

Industrialmente, dois designs de reatores são usados: o reator tubular e o reator CSTR (reator tipo tanque agitado contínuo). O tanque do reator CSTR é geralmente um

autoclave com altura maior que o diâmetro. A reação do polietileno requer um grande fornecimento de energia por unidade de volume do reator para manter boas condições de mistura no reator.

A temperatura de polimerização varia entre 150°C a 300°C dependendo basicamente do grau de polietileno desejado. Temperaturas acima de 300°C são evitadas por causa da possível decomposição do polietileno acima desta temperatura.

O etileno é alimentado junto com a fonte de radicais (azocomposto ou peróxido orgânico) que se decompõem e gera os radicais livres que iniciam a reação de polimerização.

O custo do iniciador é um fator importante no custo de produção do polietileno, e consequentemente a dependência da quantidade de iniciador consumido na reação é de grande importância econômica na produção de polietileno. A produtividade do iniciador não é uma simples função da temperatura, mas também é fortemente influenciado pelas condições do processo, como o grau de mistura do reator, pressão e vazão de alimentação (van der Molen & Koenen, 1981). O consumo de iniciador por unidade de polímero produzido não é uma função monotônica da temperatura operacional e apresenta um ponto de mínimo dependendo do tipo de iniciador.

Um esquema simplificado de um reator de polimerização de mistura perfeita pode ser visto na figura 2.5

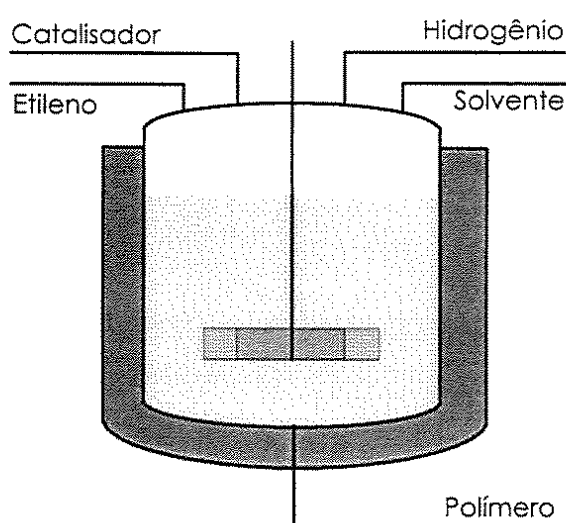


Figura 2.5. Esquema Simplificado de um Reator CSTR

As hipóteses que serão consideradas neste trabalho serão as mesmas que as de um reator CSTR típico, assumindo, portanto, o comportamento de mistura perfeita. A estrutura das equações do modelo que serão usadas corresponderão às de um reator de mistura perfeita típico acoplado-se a estas a cinética de reação de polimerização de etileno.

2.4 Cinética de Polimerização do Polietileno

2.4.1 Modelo de Choy & Ray (1985) e de McAuley et al. (1994)

Choy & Ray (1985) e McAuley et al. (1994) propuseram uma cinética de 1ª ordem quanto ao monômero e ao catalisador.

$$R_p = K_p \cdot C_e \cdot X_{cat} \cdot \rho_s \cdot A \cdot H \cdot (1 - \delta) \cdot (1 - \bar{\varepsilon}_{mf}) \cdot M_W \quad [E1.1]$$

Este modelo cinético proposto assume que não há desativação do catalisador e que K_p segue a lei de Arrhenius.

Segundo Floyd et al (1986 a,b; 1987) a taxa de difusão do monômero no polímero e dentro do polímero é muito maior do que a taxa de reação e portanto o etileno dissolvido no polímero está em equilíbrio com a fase emulsão. A lei de Henry se aplica à solubilidade do etileno no polímero nas condições de operação do reator [Hutchinson & Ray (1990)].

Os parâmetros cinéticos se encontram na tabela 2.3.

Tabela 2.3 Parâmetros Cinéticos

K_p	$4,16 \cdot 10^6 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}_{cat}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
Energia de Ativação	$37260 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$
ΔH	$-3829 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$

*Fonte: Choi & Ray 1985 e McAuley et al. 1994

2.4.2 Modelo de Feucht et al. (1985)

A cinética proposta por Feucht et al. se baseia na polimerização por radicais livres e considera o seguinte mecanismo de reação:

- decomposição do iniciador e formação de radicais livres $I \xrightarrow{k_d} 2R^*$
- iniciação pela reação do monômero A com o RL $R^* + A \xrightarrow{k_s} R_1$
- propagação da cadeia polimérica $R_j + A \xrightarrow{k_p} R_{j+1}$
- terminação por desproporcionamento $R_j + R_k \xrightarrow{k_{t1}} P_j + P_k$
- terminação por combinação $R_j + R_k \xrightarrow{k_{t2}} P_{j+k}$
- transferência de cadeia para o monômero $R_j + A \xrightarrow{k_{tr1}} P_j + R_1$
- transferência de cadeia para um polímero formado $R_j + P_k \xrightarrow{k_{tr3}} P_j + R_k$
- transferência intermolecular $R_j \xrightarrow{k_{tr4}} R_j$

Os parâmetros cinéticos usados no modelo estão relacionados na tabela 2.4.

Tabela 2.4. Parâmetros Cinéticos

Reação		k_0	Energia de Ativação (kJ/mol)
decomposição do iniciador	k_d	$7,0 \cdot 10^{12} \text{ (s}^{-1}\text{)}$	121,4
propagação	k_p	$4,8 \cdot 10^4 \text{ (m}^3\text{/mol.s)}$	37,0
terminação via desproporcionamento	k_{t1}	$9,7 \cdot 10^5 \text{ (m}^3\text{/mol.s)}$	3,0
terminação via combinação	k_{t2}	$9,7 \cdot 10^5 \text{ (m}^3\text{/mol.s)}$	3,0
transferência de cadeia para polímero	k_{tr3}	$1,7 \cdot 10^3 \text{ (m}^3\text{/mol.s)}$	19,5
transferência de cadeia intramolecular	k_{tr4}	$4,6 \cdot 10^3 \text{ (s}^{-1}\text{)}$	27,5
Condições de Determinação dos Parâmetros			
Pressão	1700 bar	Iniciador: tri-butil-perneodecanoato	

Não há valores para k_{tr1} pois, embora importante em muitas reações de polimerização, na polimerização do etileno a transferência de cadeia para o monômero é desprezível.

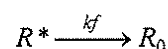
Este tipo de cinética deverá ser aplicada ao modelo no decorrer do projeto de forma a poder estimar a qualidade do polímero formado em reatores CSTR.

2.4.3 Modelo de McAuley et al. (1990)

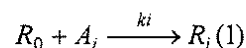
A cinética proposta por McAuley et al. se baseia na polimerização via catalisador Ziegler-Natta e considera o seguinte mecanismo de reação:

- decomposição do iniciador e formação

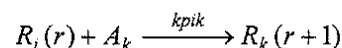
de radicais livres



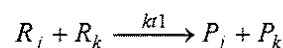
- iniciação pela reação do monômero A com o RL



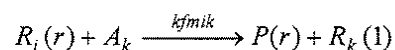
- propagação da cadeia polimérica



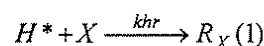
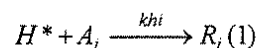
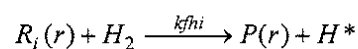
- terminação por desproporcionamento



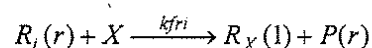
- transferência de cadeia para o monômero



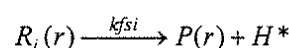
- transferência para hidrogênio



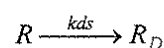
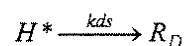
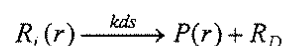
- transferência para o catalisador



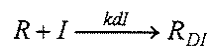
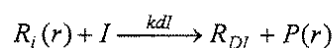
- transferência espontânea



- desativação



- reação de envenenamento



Os parâmetros cinéticos usados no modelo estão relacionados na tabela 2.5.

Tabela 2.5. Parâmetros Cinéticos

Reação		Sítio Catalítico Tipo 1	Sítio Catalítico Tipo 2
formação [s ⁻¹]	kf	1	1
iniciação [L.mol ⁻¹ .s ⁻¹]	ki ₁	1	1
	ki ₂	0.14	0.14
	kh ₁	1	1
	kh ₂	0.1	0.1
	kh _r	20	20
propagação [L.mol ⁻¹ .s ⁻¹]	kp ₁₁	85	85
	kp ₁₂	2	15
	kp ₂₁	64	64
	kp ₂₂	1.5	6.2
	kf ₁₁	0.0021	0.0021
transferência [L.mol ⁻¹ .s ⁻¹]	kf ₁₂	0.006	0.11
	kf ₂₁	0.0021	0.001
	kf ₂₂	0.006	0.11
	kfh ₁	0.088	0.37
	kfh ₂	0.088	0.37
	kfr ₁	0.024	0.12
	kfr ₂	0.048	0.24
	kfs ₁	0.0001	0.0001
	kfs ₂	0.0001	0.0001
	kds	0.0001	0.0001
deativação [s ⁻¹]	kdI	2000	2000
[L.mol ⁻¹ .s ⁻¹]			
desorção de impurezas [s ⁻¹]	ka	0.0003	0.0003

Não há valores para k_{tr1} pois, embora importante em muitas reações de polimerização, na polimerização do etileno a transferência de cadeia para o monômero é desprezível.

Este tipo de cinética deverá ser aplicada ao modelo no decorrer do projeto de forma a poder estimar a qualidade do polímero formado em reatores fluidizado em fase gasosa.

2.5 Propriedades Físicas e Mecânicas do Polietileno

Estas propriedades dependem da densidade, transparência, peso molecular, distribuição molecular, composição química do polímero e por algumas outras características. Estas variáveis são controladas pelas condições de polimerização e geralmente não são mutuamente independentes.

Uma das variáveis mais importantes, e que afeta todas as propriedades físicas é a microestrutura das ramificações do polímero.

A linearidade do ramo principal contribui para uma melhoria nas propriedades de tensão, enquanto que grandes ramificações aumentam a robustez do material. A combinação destas duas em resinas PEADL (polietileno linear de baixa densidade linear) geram propriedades que são geralmente superiores às PEAD convencionais.

Comercialmente as resinas são classificadas em termos de sua densidade, peso molecular (através do índice de fluidez) e distribuição molecular.

A densidade do polietileno depende do número de ramificações, comprimento das ramificações, frequência de distribuição das ramificações e distribuição da composição química, do peso molecular e da distribuição molecular. Por regra geral a densidade diminui com o aumento do número de ramificações e com o aumento do peso molecular, devido à inibição da cristalização do polímero provocado pelas cadeias mais longas.

O efeito do peso molecular e da distribuição molecular nas propriedades mecânicas dos polímeros é muito complexo. A dureza e rigidez do polietileno diminui com o aumento do peso molecular até 10^6 g/mol. A partir deste ponto a dureza é independente do peso molecular, o que se deve ao fato que a dureza é função da cristalinidade do polímero que por sua vez é função do peso molecular. Como a cristalinidade diminui com o aumento do peso molecular, então a dureza também diminui.

A principais propriedades físicas e mecânicas do polietileno em função da densidade e do peso molecular (e índice de fluidez) podem ser resumidas nas figuras 2.7 e 2.8.

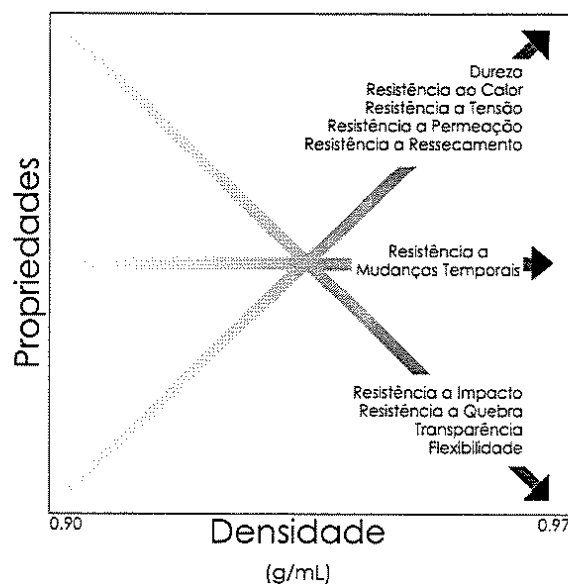


Figura 2.7 Relações Entre as Propriedades do Polímero e a Densidade da Resina (Foster, 1991)

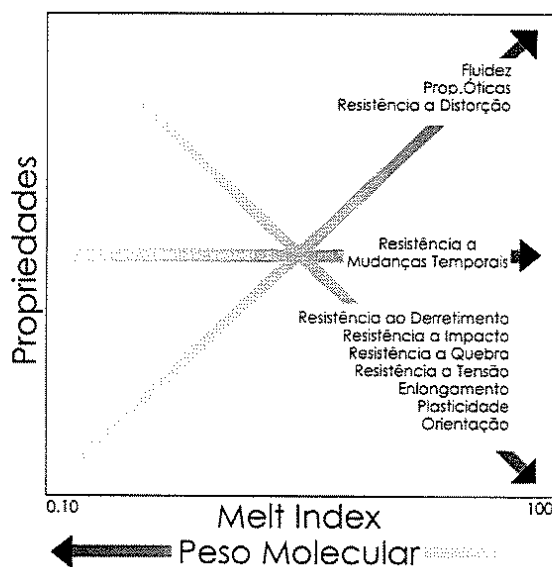


Figura 2.8 Relações entre as Propriedades do Polímero e o Peso Molecular (Foster, 1991)

Modelos para Reator de Leito Fluidizado**3.1. Modelo de Choi & Ray (1985)**

Um dos primeiros artigos que apresentam o comportamento, cinética e modelagem de um reator de polimerização em leito fluidizado é o de Choi & Ray (1985). O esquema do reator é igual ao apresentado na figura 2.1. O leito fluidizado pode ser visto de forma mais detalhada na figura 3.1. A entrada de catalisador e monômero é constante, e a retirada de produto é feita de forma que a altura do leito seja mantida constante.

O modelo proposto assume as seguintes considerações:

- presença de duas fases: bolha e emulsão
- a reação ocorre só na fase emulsão
- a fase emulsão esta nas condições de mínima fluidização
- o gás em excesso passa como bolha para manter o leito nas condições de mínima fluidização
- a fase bolha está em estado quasi-estacionário
- as bolhas são esféricas e de tamanho uniforme, mas não há um tamanho máximo para a bolha
- a velocidade de ascensão das bolhas é constante e segue em “plug-flow”
- o coeficiente de troca térmica e mássica bolha-emulsão tem um valor médio ao longo do reator
- a fase emulsão é perfeitamente homogênea
- a distribuição das bolhas é uniforme (foi observado experimentalmente por Glicksmann et al [1987] para um sistema similar [partícula de tamanho grande e bolhas pequenas em relação ao diâmetro do reator])

- não há gradiente radial de concentração e temperatura (devido à perfeita homogeneização)
- não há resistência à transferência de massa e de calor entre gás-sólido na fase emulsão (só valido para partículas pequenas de catalisador não muito ativo)
- as partículas de polímero tem um tamanho médio
- não há aglomeração entre as partículas do polímero

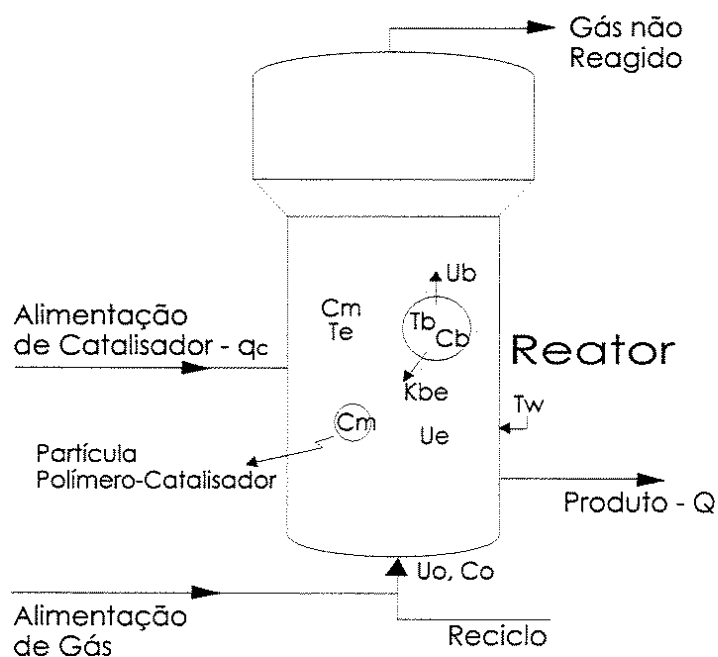


Figura 3.1. Ilustração Esquemática do modelo de reator em fase gasosa

Modelo para Fase Bolha - Balanço de Massa e de Energia

$$\frac{dC_b}{dz} = \frac{K_m}{U_b} \cdot (C_e - C_b)$$

[E3.1]

$$\frac{dT_b}{dz} = \frac{H_m}{U_b \cdot C_b \cdot c_{pg}^*} \cdot (T_b - T_e)$$

[E3.2]

onde:

C_i : concentração média de etileno na fase i
 c_{pg} : capacidade calorífica de etileno molar
 H_m : coeficiente de transferência térmica
 K_m : coeficiente de transferência de massa
 T_i : temperatura média da fase i
 U_b : velocidade da bolha

Modelo para a Fase Emulsão - Balanço de Massa e de Energia

As equações propostas são algébricas devido à não existência de mudança ao longo do reator e ao fato da perfeita homogeneização. No modelo de Choi & Ray (1985) estas equações são diferenciais, pois assumem a variação no tempo (modelo dinâmico), porém ao se retirar a relação com o tempo as equações tornam-se como mostradas abaixo.

$$\frac{U_e}{H} (C_0 - C_e) - \frac{Q \cdot C_e}{V_e} - \frac{R_p}{M_W \cdot V_e \cdot \varepsilon_{mf}} + \frac{\delta \cdot K_m \cdot (\bar{C}_b - C_e)}{(1 - \delta) \cdot \varepsilon_{mf}} = 0 \quad [\text{E3.3}]$$

onde:

C_0	concentração inicial de etileno
H	altura do leito
Q	vazão retirada de polietileno
R_p	taxa de reação
V_e	volume da fase emulsão
ε_{mf}	porosidade de min. fluidização
δ	fração volumétrica das bolhas no leito

1º termo - fluxo de etileno que entra e sai do reator
 2º termo - etileno que sai com o produto
 3º termo - etileno consumido na reação
 4º termo - transferência de massa bolha-emulsão

$$U_e \cdot A \cdot (1 - \delta) \cdot \varepsilon_{mf} \cdot c_{pg}^* \cdot C_e \cdot (T_0 - T_e) + H_m \cdot V_b \cdot (\bar{T}_b - T_e) + R_p \cdot [-\Delta H] - Q \left[(1 - \varepsilon_{mf}) \cdot \rho_s \cdot c_{ps} + \varepsilon_{mf} \cdot c_{pg} \cdot C_e \right] \cdot (T_e - T_{ref}) - \pi \cdot D \cdot H \cdot U_h \cdot (T_e - T_\infty) = 0 \quad [\text{E3.4}]$$

onde:

A	área do reator (seção transversal)
c_{ps}	capacidade calorífica do polietileno
D	diâmetro do reator
T_{inf}	temperatura ambiental
T_{ref}	temperatura de referência
U_h	coeficiente de transferência de calor da parede

1º termo - entalpia que entra e sai do reator
 2º termo - entalpia via convecção e condução entre fases bolha-emulsão
 3,4º termo - calor gerado pela reação
 5º termo - calor perdido para a vizinhança via parede do reator

Correlações Utilizadas [unidades: CGS]

- volume da fase emulsão

$$V_e = A \cdot H \cdot (1 - \delta) \quad [\text{E3.5}]$$

- volume da fase bolha

$$V_b = A \cdot H \cdot \delta \quad [\text{E3.6}]$$

- velocidade superficial nas condições de mínima fluidização

$$\frac{1,75}{\varepsilon_{mf}^3} \text{Re}_{mf}^3 + \frac{150 \cdot (1 - \varepsilon_{mf})}{\varepsilon_{mf}^3} \text{Re}_m - Ar = 0 \quad [\text{Kunii \& Levenspiel (1969)}] \quad [\text{E3.7}]$$

$$Re_{mf} = (29,5^2 + 0,0357 \cdot Ar)^{0,5} - 29,5 \quad [\text{Kunii \& Levenspiel (1969)}] \quad [\text{E3.8}]$$

$$Ar = \frac{d_p^3 \cdot \rho_g \cdot (\rho_s - \rho_g) \cdot g}{\mu_g^2} \quad [\text{Kunii \& Levenspiel (1969)}] \quad [\text{E3.9}]$$

- velocidade do gás da emulsão

$$U_e = \frac{U_{mf}}{\varepsilon_{mf} \cdot (1 - \delta)} \quad [\text{Bukur et al. (1974)}] \quad [\text{E3.10}]$$

- velocidade de ascensão da bolha

$$U_b = U_0 - U_{mf} + 0,711 \cdot \sqrt{g \cdot d_b} \quad [\text{Davidson \& Harrison (1963)}] \quad [\text{E3.11}]$$

- fração relativa da fase bolha

$$\delta = \frac{U_0 - U_{mf}}{U_b} \quad [\text{Kunii \& Levenspiel (1969)}] \quad [\text{E3.12}]$$

- coeficiente de transferência de massa bolha-emulsão

$$\frac{1}{K_m} = \frac{6}{d_b} \left(\frac{1}{K_{bc}} + \frac{1}{K_{ce}} \right) \quad [\text{E3.13}]$$

$$K_{bc} = 4,5 \cdot \frac{U_{mf}}{d_b} + 10,4 \cdot \left(\frac{D^{0,5}}{d_b^{1,5}} \right) \quad [\text{E3.14}]$$

$$K_{ce} = 6,78 \cdot \left(\frac{\varepsilon_{mf} \cdot D \cdot U_b}{d_b^3} \right)^{0,5} \quad [\text{Kunii \& Levenspiel (1969)}] \quad [\text{E3.15}]$$

- coeficiente de transferência de calor bolha-emulsão

$$\frac{1}{H_m} = \frac{6}{d_b} \left(\frac{1}{H_{bc}} + \frac{1}{H_{ce}} \right) \quad [\text{E3.16}]$$

$$H_{bc} = 4,5 \cdot \frac{U_{mf} \cdot \rho_g \cdot c_{pg}}{d_b} + 10,4 \cdot \left(\frac{k_g \cdot \rho_g \cdot c_{pg}}{d_b^{2,5}} \right)^{0,5} \quad [\text{E3.17}]$$

$$H_{ce} = 6,78 \cdot \left(\rho_g \cdot c_{pg}^* \cdot k_g \right)^{0,5} \cdot \left(\frac{\varepsilon_{mf} \cdot U_b}{d_b} \right)^{0,5} \quad [\text{Kunii \& Levenspiel (1969)}] \quad [\text{E3.18}]$$

- porosidade do leito nas condições de mínima fluidização

$$\varepsilon_{mf} = 0,586 \cdot \phi^{-0,72} \cdot \frac{1}{Ar^{0,029}} \cdot \left(\frac{\rho_g}{\rho_s} \right)^{0,021} \quad [\text{Broadhurst \& Becker (1975)}] \quad [\text{E3.19}]$$

- diâmetro da bolha

$$d_b = d_{bm} - (d_{bm} - d_{bo}) \cdot e^{-0,3 \cdot H/2D} \quad [\text{E3.20}]$$

$$d_{bm} = 0,652 \cdot \left[A(U_0 - U_{mf}) \right]^{0,4} \quad [\text{E3.21}]$$

$$d_{bo} = 0,00376 \cdot (U_0 - U_{mf})^2 \quad [\text{Mori \& Wen (1975)}] \quad [\text{E3.22}]$$

Condições Operacionais

viscosidade do gás	0,000116 P	Conc.alimentação de etileno	0,029 mol/L
densidade do gás	0,029 g/cm ³	Temperatura alimentação	330 K
densidade do polímero	0,95 g/cm ³	Temperatura ambiente	340 K
densidade do catalisador	2,37 g/cm ³	Temperatura de referência	300 K
cap.calorífica do sólido	1,906 J/g.K	ϵ_{mf}	0,38
Kp_0	$1,50 \cdot 10^{10} \text{ cm}^3/\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{h}$	diâmetro da partícula	0,05 cm
Energia de Ativação	37620 J/mol	diâmetro da bolha	50 cm
ΔH	-3829 J/g	altura do reator	600 cm
k_s	$7,6 \cdot 10^{-5} \text{ cal/cm.s.K}$	diâmetro do reator	250 cm
δ	0,115	t_0	30 h
U_0/U_{mf}	5	alimentação de catalisador	150 g/h
U_{mf}	26 cm/s	U_c	15,4 cm/s
U_b	180 cm/s		

3.2. Modelo de McAuley et al. (1994)

McAuley et al. (1994) por sua vez propôs uma modelagem do reator de leito fluidizado para a produção de polietileno derivada do modelo proposto por Choi & Ray (1985), porém referencia somente ao estado estacionário. Neste modelo é proposto que há um tamanho máximo para a bolha, e também é feito uma revisão dos mecanismos de troca térmica e mássica bolha-emulsão que tinham sido proposto por Choi & Ray (1985), sendo que o trabalho busca verificar a importância de se considerar a resistência térmica e de transferência de massa entre as fases bolha-emulsão.

O modelo proposto assume todas as considerações feitas por Choi & Ray (1985), mais as seguintes:

- as bolhas crescem até atingir o tamanho máximo para a bolha, o que é atingido logo no início do leito, e portanto o tamanho das bolhas é considerado constante ao longo do reator.
- a fase gás é composta apenas de etileno

Modelo para Fase Bolha - Balanço de Massa e de Energia (Etileno)

McAuley et al. (1994) assume que como uma bolha não interfere nas outras, e portanto uma bolha pode ser usada para inferir o comportamento de toda a fase bolha. No modelo se considera que a transferência de massa entre bolha-emulsão se dá via difusão, e a transferência de energia ocorre devido ao gradiente de temperatura entre as fases bolha-emulsão e através do gás difundido. Esta modelagem é idêntica à proposta por Choi & Ray (1985).

$$\frac{dC_b}{dz} = \frac{K_m}{U_b} \cdot (C_e - C_b) \quad [\text{E3.23}]$$

$$\frac{dT_b}{dz} = \frac{H_m}{U_b \cdot C_b \cdot c_{pg}} \cdot (T_b - T_e) \quad [\text{E3.24}]$$

onde:
 C_i concentração média de etileno na fase i
 c_{pg} capacidade calorífica de etileno molar
 H_m coeficiente de transferência térmica
 K_m coeficiente de transferência de massa
 T_i temperatura média da fase i
 U_b velocidade da bolha

Modelo para a Fase Emulsão - Balanço de Massa e de Energia (Etileno)

As equações propostas são algébricas devido à não existência de mudança ao longo do reator e ao fato da perfeita homogeneização. Com relação ao modelo de Choi & Ray (1985) temos que o balanço de massa é idêntico, mas o balanço de energia sofre certas modificações e agora também considera a entalpia devido à difusão do gás entre bolha-emulsão

$$\frac{U_e}{H} (C_0 - C_e) - \frac{Q \cdot C_e}{V_e} - \frac{R_p}{M_W \cdot V_e \cdot \varepsilon_{mf}} + \frac{\delta \cdot K_m \cdot (\overline{C_b} - C_e)}{(1 - \delta) \cdot \varepsilon_{mf}} = 0 \quad [\text{E3.25}]$$

1º termo - fluxo de etileno que entra e sai do reator
 2º termo - etileno que sai com o produto
 3º termo - etileno consumido na reação
 4º termo - transferência de massa bolha-emulsão

onde:
 C_0 concentração inicial de etileno
 H altura do leito
 Q vazão retirada de polietileno
 R_p taxa de reação
 V_e volume da fase emulsão
 ε_{mf} porosidade de min. fluidização
 δ fração volumétrica das bolhas no leito

$$U_e \cdot A \cdot (1 - \delta) \cdot \varepsilon \cdot c_{pg}^* \cdot C_0 \cdot (T_0 - T_e) + c_{pg}^* \cdot K_m \cdot (\bar{C}_b - C_e) \cdot V_b \cdot (\bar{T}_b - T_e) + H_m \cdot V_b \cdot (\bar{T}_b - T_e) + R_P \cdot [-\Delta H - (c_{ps} - c_{pg}) \cdot (T_e - T_{ref})] - \pi \cdot D \cdot H \cdot U_h \cdot (T_e - T_\infty) = 0 \quad [\text{E3.26}]$$

1º termo - entalpia que entra e sai do reator

2º termo - entalpia de difusão do gás entre bolha-emulsão

3º termo - entalpia via convecção e condução entre fases bolha-emulsão

4º termo - calor gerado pela reação

5º termo - calor perdido para a vizinhança via parede do reator

onde:

A área do reator (seção transversal)
 c_{ps} capacidade calorífica do polietileno
 D diâmetro do reator
 T_{inf} temperatura ambiental
 T_{ref} temperatura de referência
 U_h coeficiente de transferência de calor da parede

Modelo para o Polietileno - Balanço de Massa (Sólido)

$$R_P + q_{cat} - Q \cdot (1 - \varepsilon_{mf}) \cdot \rho_s = 0 \quad [\text{E3.27}]$$

1º termo - polietileno produzido

2º termo - catalisador alimentado

3º termo - saída de polietileno

onde:

q_{cat} fluxo mássico de catalisador alimentado
 ρ_s densidade do polietileno (média)

Modelo para o Catalisador - Balanço de Massa

$$q_{cat} - X_{cat} \cdot Q \cdot (1 - \varepsilon_{mf}) \cdot \rho_s = 0 \quad [\text{E3.28}]$$

1º termo - catalisador alimentado

2º termo - catalisador que sai junto ao polietileno

onde:

X_{cat} fração mássica de catalisador no peso total do polietileno

Modelo Cinético

$$R_P = K_P \cdot C_e \cdot X_{cat} \cdot \rho_s \cdot A \cdot H \cdot (1 - \delta) \cdot (1 - \bar{\varepsilon}_{mf}) \cdot M_W \quad [\text{E3.29}]$$

Tamanho Máximo das Bolhas

$$d_{bmax} = \frac{2 \cdot U_T^2}{g}$$

[E3.30]

onde:

U_T velocidade terminal de partícula de diâmetro d_p [Davidson & Harrison, 1963] ou $2,7 \cdot d_p$ [Grace et al 1986a]

Correlações Utilizadas [unidades: CGS]

Estão listadas aqui as correlações que se diferem do modelo proposto por Choi & Ray (1985).

- coeficiente de transferência de massa bolha-emulsão

$$\frac{1}{K_m} = \frac{1}{K_{bc}} + \frac{1}{K_{ce}} \quad [\text{Kunii \& Levenspiel (1969)}] \quad [\text{E3.31}]$$

$$K_{bc} = 4,5 \cdot \frac{U_{mf}}{d_b} + 5,85 \cdot \left(\frac{g^{0,5} \cdot D}{d_b^{2,5}} \right)^{0,5} \quad [\text{Kunii \& Levenspiel (1969)}] \quad [\text{E3.32}]$$

$$K_{ce} = 6,78 \cdot \left(\frac{\varepsilon_{mf} \cdot D \cdot U_b}{d_b^3} \right)^{0,5} \quad [\text{Kunii \& Levenspiel (1969)}] \quad [\text{E3.33}]$$

- coeficiente de transferência de calor bolha-emulsão

$$H_m = H_{bc} = 4,5 \cdot \frac{U_{mf} \cdot \rho_g \cdot c_{pg}}{d_b} + 5,85 \cdot \left(\frac{g^{0,5} \cdot k_g \cdot \rho_g \cdot c_{pg}}{d_b^{2,5}} \right)^{0,5} \quad [\text{Kunii \& Levenspiel (1969)}] \quad [\text{E3.34}]$$

Condições Operacionais

viscosidade do gás	0,000115 P	Conc.alimentação de etileno	0,00085 mol/cm ³
densidade do gás	0,024 g/cm ³	Temperatura alimentação	316 K
densidade do polímero	0,95 g/cm ³	Temperatura ambiente	293 K
densidade do catalisador	2,37 g/cm ³	Temperatura de referência	273,15 K
cap.calorífica do sólido	4,004 J/g.K	ε_{mf}	0,5
Kp_0	$4,16 \cdot 10^6 \text{ cm}^3/\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{s}$	diâmetro da partícula	0,05 cm
Energia de Ativação	37260 J/mol	diâmetro da bolha	15 cm
ΔH	- 3829 J/g	altura do reator	1097 cm
pressão	20,42 atm	diâmetro do reator	396 cm
U_0	34,8 cm/s	diâmetro da bolha	15 cm

Obs: a ε_{mf} para o polietileno pode variar de 0,46 a 0,65 [Wagner et al., 1985]

Estudos Paramétricos

Os estudos paramétricos conduzidos por McAuley et al., testaram a influência da velocidade superficial do gás (de 3 a 6 vezes a velocidade de mínima fluidização U_{mf}) e também a influência do tamanho da bolha.

Os testes com a velocidade superficial do gás apontaram que um aumento da velocidade implica num menor tempo de residência do gás no reator, fazendo com que a taxa de reação diminua, baixando também a temperatura de emulsão e consequentemente a conversão por passe (para uma dada quantidade de catalisador alimentada). Porém se a velocidade superficial é diminuída, a temperatura de emulsão tende a aumentar, uma vez que a troca de calor é menos efetiva, o que aumenta a probabilidade de derretimento das partículas de polietileno que por sua vez pode provocar a formação de aglomerados de partículas e por fim a paralisação do reator. Como conclusão temos que a velocidade superficial do gás é vital para retirar o calor gerado pela reação.

Por sua vez, a diminuição do tamanho da bolha reduz a área interfacial bolha-emulsão, diminuindo também a resistência à transferência de massa e calor, o que provoca um menor gradiente de temperatura e concentração entre fases bolha e emulsão. Além disto, a diminuição no diâmetro das bolhas, reduz a velocidade das bolhas, aumenta o número de bolhas e consequentemente a fração de bolhas (δ) no reator, reduzindo o volume da fase emulsão o que torna menor o tempo de residência do polímero e do catalisador dentro do reator e portanto a taxa de reação é menor e menor também fica a conversão por passe e a temperatura de emulsão.

3.3. Modelo Simplificado de McAuley et al. (1994)

O modelo desenvolvido por McAuley et al. (1994) pode ser simplificado no caso limite em que as bolhas são pequenas ou que as taxas de transferência de massa e energia entre as duas fases (bolha e emulsão) são altas, o modelo é simplificado de forma a considerar que $C_e = C_b$ e $T_e = T_b$, desaparecendo-se com as equações diferenciais.

Todas as simplificações e considerações do modelo de McAuley *et al.* (1994) continuam válidas e a elas são acrescentadas as seguintes:

- Transferência de gás e energia irrestrita entre as fases bolha e emulsão
- Composição e temperatura uniformes ao longo do reator
- Tamanho pequeno das bolhas

Desta forma as equações apresentadas no modelos de McAuley *et al.* (1994) são modificadas e a resolução de todo o sistema recai em 5 equações algébricas.

Modelo para Fase Emulsão - Balanço de Massa

$$A \cdot U_0 \cdot (C_0 - C) - Q \cdot C \cdot \varepsilon_{mf} - \frac{R_p}{M_w} = 0 \quad [\text{E3.35}]$$

Modelo para Fase Emulsão - Balanço de Energia

$$U_0 \cdot A \cdot c_{pg}^* \cdot C_0 \cdot (T_0 - T) + R_p \cdot [-\Delta H - (c_{ps} - c_{pg}) \cdot (T - T_{ref})] - \pi \cdot D \cdot H \cdot U_h \cdot (T - T_\infty) = 0 \quad [\text{E3.36}]$$

Modelo para o Polietileno - Balanço de Massa

$$R_p - Q \cdot (1 - \varepsilon_{mf}) \cdot \rho_s = 0 \quad [\text{E3.37}]$$

Obs: embora as equações E3.27 e E3.37 pareçam incoerentes, devido à falta do termo q_{cat} (fluxo de catalisador), este termo foi removido da equação E3.37 por causa que seu valor é bem menor em ordem de magnitude do que os outros dois termos, e portanto tem pouca influência no resultado final do sistema matemático do modelo simplificado.

Modelo para o Catalisador - Balanço de Massa

$$q_{cat} - X_{cat} \cdot Q \cdot (1 - \varepsilon_{mf}) \cdot \rho_s = 0 \quad [\text{E3.38}]$$

Modelo Cinético - Produção de Polímero

$$R_P = K_P \cdot C_e \cdot X_{cat} \cdot \rho_s \cdot A \cdot H \cdot (1 - \delta) \cdot (1 - \bar{\varepsilon}_{mf}) \cdot M_W \quad [E3.39]$$

3.3.1. Resolução do Modelo

A resolução do sistema de equações simplificadas é obtida de forma algébrica, rearranjando-se para tanto as equações dos balanços de massa e energia.

Estas cinco equações (E3.35 a E3.39) contém 6 variáveis incógnitas: C , T , Q , X_{cat} , R_P e q_{cat} , e portanto, inicialmente fixa-se a temperatura de operação do reator entre 325 a 400 K, o que corresponde respectivamente às temperaturas a qual a reação começa a se processar e a temperatura a qual o polímero derrete.

Uma vez tendo-se a temperatura de operação, obtêm-se a taxa de produção de polímero (R_P) a partir do balanço de energia para o monômero (E3.36). Na sequência, a vazão volumétrica de polímero saindo do reator (Q) é obtido a partir do balanço de massa para o polímero (E3.37), a concentração (C) é obtida a partir do balanço de massa para o monômero (E3.35), e a fração de catalisador no polímero (X_{cat}) a partir da equação de produção de polímero (E3.39) e finalmente o fluxo de catalisador alimentado ao reator (q_{cat}) é obtido via balanço de massa para o catalisador (E3.38). Os valores da porosidade de mínima fluidização (ε_{mf}) e da fração volumétrica das bolhas no reator (δ) devem ser os mesmo usados nos modelos de duas fases a fim de que se tenha sempre o mesmo tempo de residência do sólido no reator.

3.3.2. Resultados e Discussões

Resultados típicos para o modelo podem ser observados na figura 3.2. As condições operacionais do reator foram iguais as dos Dados Padrões usados para todas as simulações desta tese (veja Apêndice 1).

Os gráficos obtidos a partir da resolução do sistema de equações são função da temperatura de operação do reator, uma vez que as demais variáveis são obtidas pela imposição inicial do valor da temperatura de operação do reator. Os gráficos devem ser interpretados de forma que quando a temperatura no interior do reator for de X graus, a concentração de etileno no reator terá um valor Y_1 , a fração mássica de catalisador no polímero formado será Y_2 , a produção de polímero será de Y_3 , e para tanto Y_4 g/s de catalisador deve ser alimentado no reator para a obtenção de tal temperatura de operação.

Fazendo-se uma comparação entre o modelo simplificado e o modelo de McAuley et al. (1994) (Figura 3.3) pode-se observar que o modelo simplificado faz uma boa aproximação do modelo mais complexo.

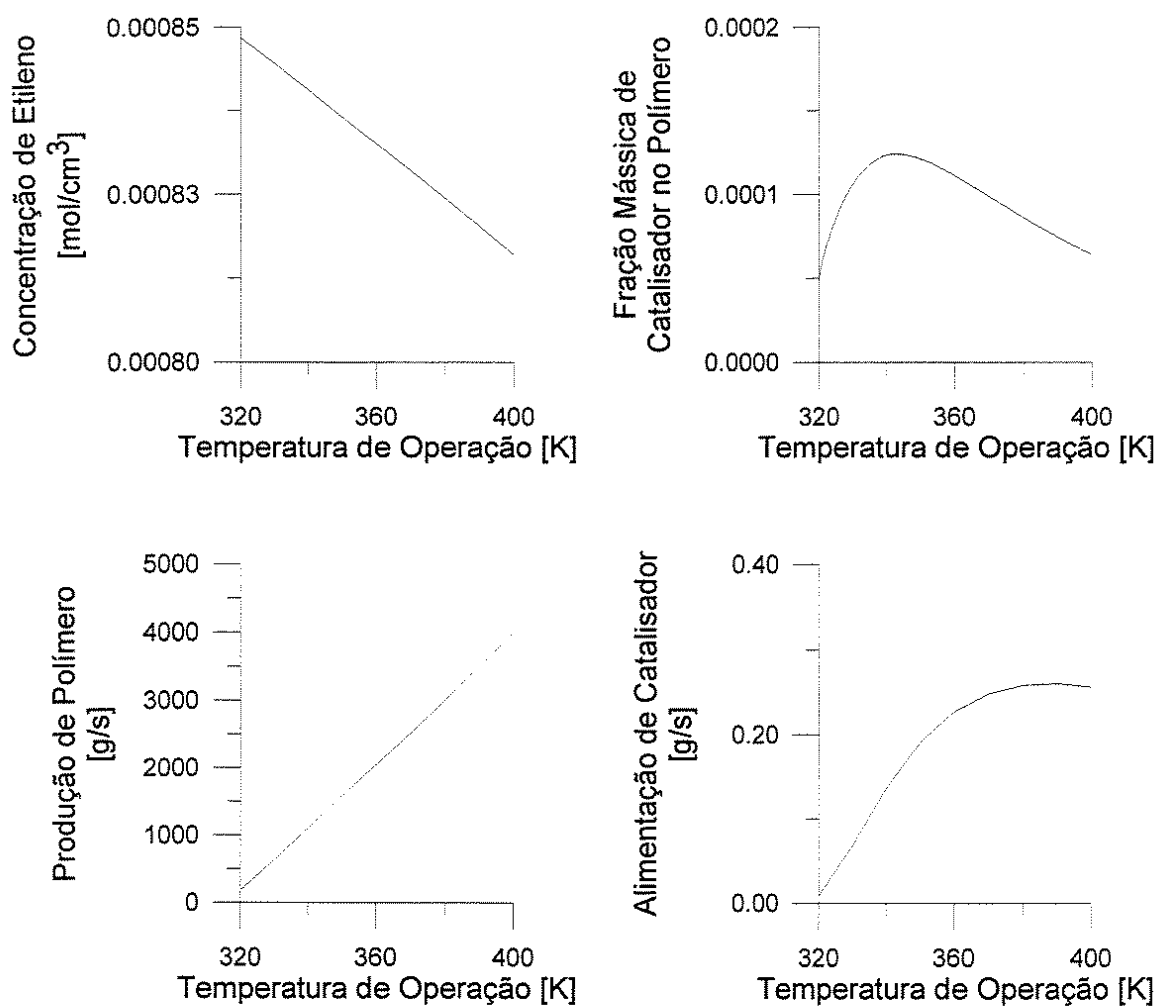


Figura 3.2. Resultados obtidos pelo Modelos Simplificado de McAuley et al., 1994 para concentração de etileno no reator, fração mássica de catalisador no polímero formado, taxa de produção de polietileno e alimentação de catalisador no reator, em função da temperatura de operação.

[Simulações feitas com base nos Dados Padrões - ver Apêndice 1].

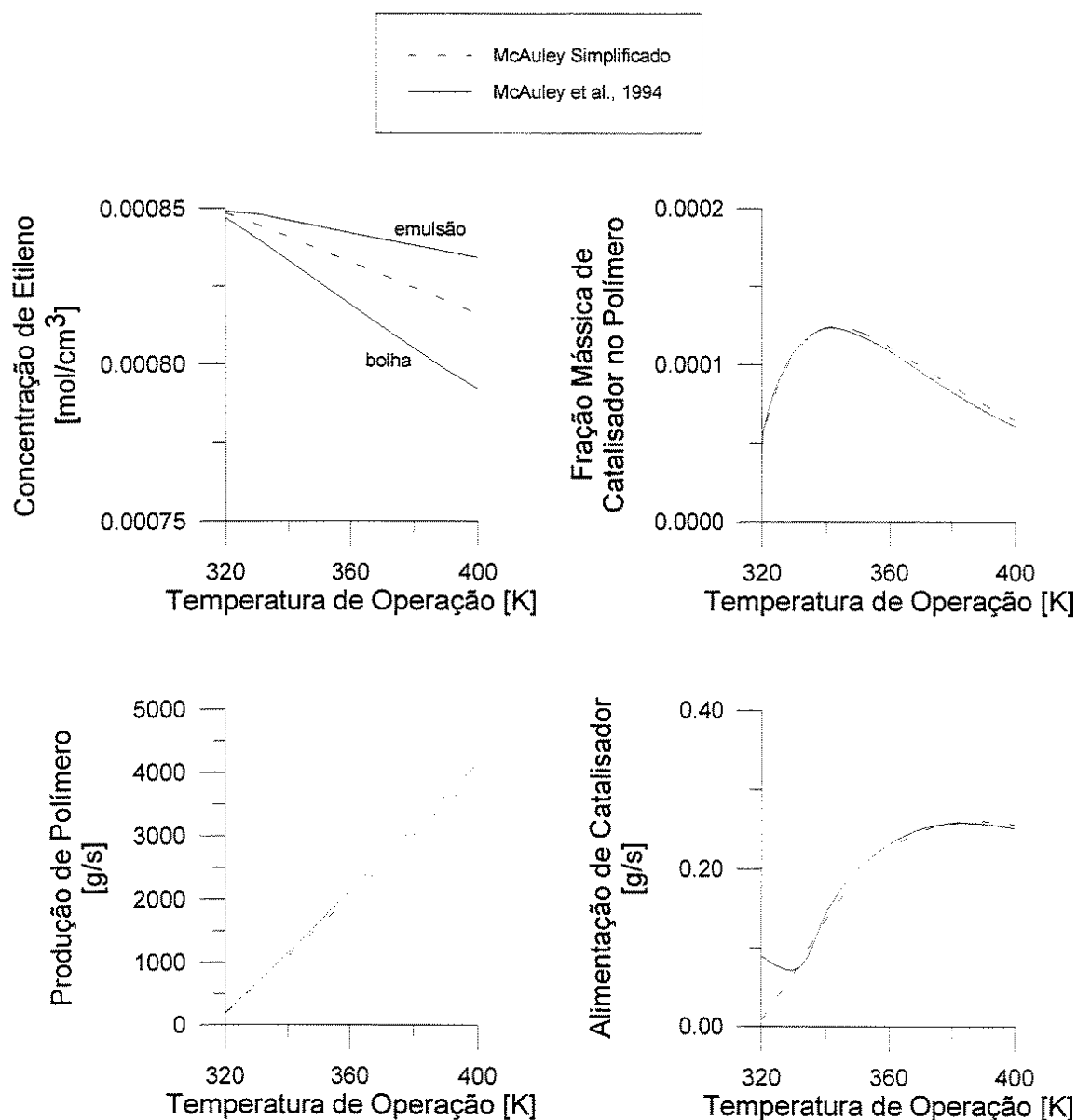


Figura 3.3. Comparação entre os resultados obtidos pelo Modelos Simplificado de McAuley et al., 1994 e o Modelo Completo de McAuley et al, 1994. [Simulações feitas com os Dados Padrões - ver Apêndice 1].

Porém ao se analisar mais profundamente as equações do modelo simplificado e sua forma de resolução, pode-se observar que, segundo o modelo simplificado, a produção de polietileno se deve basicamente à diferença de temperatura entre o gás de eteno que entra no reator e a temperatura de operação do reator, sendo pouco dependente da altura do reator. Este fato advém da forma de resolução do sistema, que calcula a taxa

de produção de polímero (R_P) não pela própria equação da taxa (que é função do volume do leito), mas sim pelo balanço de energia do etileno. Desta forma, a altura do reator tem pouca influência no processo de polimerização.

A figura 3.4 mostra como seria a produção de polietileno em um reator de 10.9 m se o reator fosse dividido em regiões de 2 m de altura. Para realizar o cálculo da produção por região, o sistema de equações foi resolvido independentemente para cada uma das regiões, resultando na produção de polímero específica para cada região do reator. A conexão das 5 regiões simuladas, obedeceu ao seguinte procedimento: após a resolução do sistema matemático para a primeira região (0 a 2 m) conforme descrito na seção 3.3.1., os valores obtidos para concentração (C) e temperatura (T) nesta região eram utilizados como condição inicial para a região seguinte (C_0 e T_0). Após resolução do modelo para a segunda região (2 a 4 m) obtinham-se novos valores de C, T, Q_{cat} , X_{cat} e R_p para a esta região. O mesmo procedimento foi realizado para as terceira, quarta e quinta regiões.

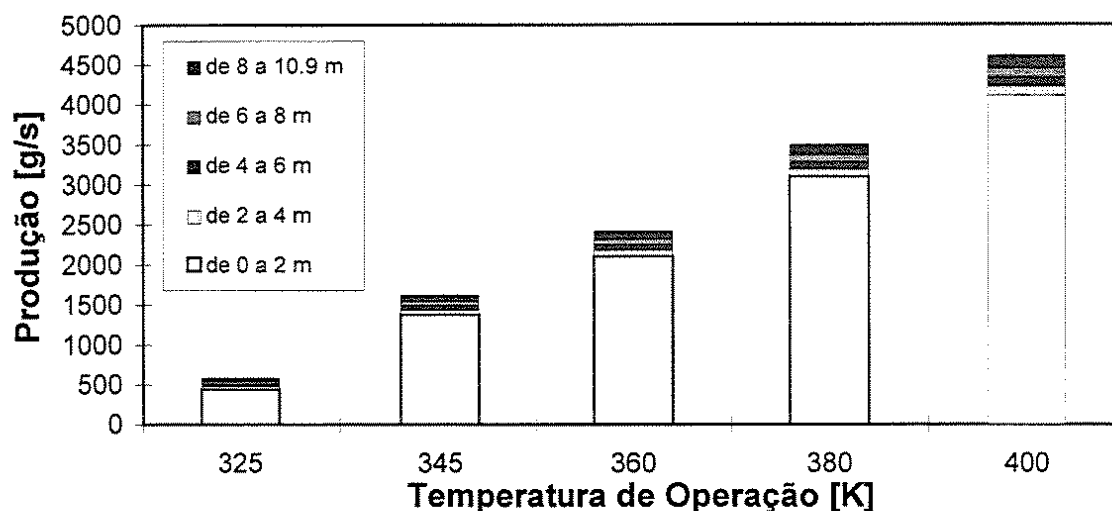


Figura 3.4. Produção de Polietileno em função da Região do Reator segundo o Modelo Simplificado de McAuley et al., 1994. [Simulações feitas com os Dados Padrões - ver Apêndice 1].

Este problema pode implicar na ocorrência de erros graves na utilização do modelo simplificado, pois um reator de 2 m de altura em que o eteno entra a uma

temperatura baixa (< 300 K), teria segundo o modelo uma taxa de produção maior do que um reator de 11 m de altura em que o eteno entra a uma temperatura de 316 K. O que não se reflete numa realidade prática.

Este fato nos mostra que a utilização de um modelo simplificado deve ser feita com extremo cuidado somente para se ter uma noção das ordens de grandeza e valores aproximados das condições operacionais dos reatores de polimerização em leito fluidizado, especialmente em termos da concentração média da fase emulsão, vazão de polímero saindo do reator, fração de catalisador presente no polímero, taxa de produção de polímero e alimentação de catalisador. Informações que são importantes para a simulação dos reatores, mas que não são divulgadas pela literatura especializada.

Segundo o próprio McAuley et al (1994), este modelo peca quando se tem temperaturas altas (acima de 370 K) e o diâmetro da bolha é maior do que 10 cm, sendo que as previsões entre este tipo de modelo simplificado e o modelo mais completo de McAuley apresentam diferença de até 20% (para os casos mais graves - 400K e bolhas de 40 cm).