

ANÁLISE DINÂMICA E DE ESTABILIDADE DE REATORES TUBULARES DE
POLIMERIZAÇÃO DE PROPENO DO TIPO *LOOP*

Isaias da Silva Rosa

Tese de Doutorado 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 Doutor em Engenharia Química.

Orientadores: Príamo Albuquerque Melo Jr.

José Carlos Costa da Silva Pinto

Rio de Janeiro

Março de 2013

ANÁLISE DINÂMICA E DE ESTABILIDADE DE REATORES TUBULARES DE
POLIMERIZAÇÃO DE PROPENO DO TIPO *LOOP*

Isaias da Silva Rosa

TESE 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 DOUTOR EM
CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Examinada por:

Prof. Príamo Albuquerque Melo Jr., D.Sc.

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

Prof. Argimiro Resende Secchi, D.Sc.

Prof. Maurício Bezerra de Souza Jr., D.Sc.

Prof. Reinaldo Giudici, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

MARÇO DE 2013

Rosa, Isaias da Silva

Análise Dinâmica e de Estabilidade de Reatores Tubulares de Polimerização de Propeno do Tipo *Loop*/ Isaias da Silva Rosa. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2013.

XIII, 251 p. il.; 29,7 cm.

Orientador: Príamo Albuquerque Melo Jr.

José Carlos Costa da Silva Pinto

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2013.

Referências Bibliográficas: 3 - 4; 33 - 40; 64 - 73; 106 - 111; 188 - 190; 246 - 247.

1. Análise Dinâmica. 2. Propeno. 3. Polimerização de Propeno. 4. Estabilidade 5. Reatores Tubulares do tipo *Loop*. I. Melo Jr., Príamo Albuquerque *et. al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

*Vou contar a história de um menino que sonhava em ser doutor
Da sua mente e do seu coração este sonho jamais se apagou
Em todo tempo em escola pública estudou e muito se esforçou
O tempo passou e em Engenheiro Químico se formou
Mas da sua mente e do seu coração o sonho não se apagou
Agora formado veio para a Cidade Maravilhosa*
E conheceu o Zé ! Que Zé ?
O doutor José que fez o sonho do menino
Que saiu da Cidade Menina**
Se realizar*

Um sonho de menino

Isaias da Silva Rosa

* Cidade Maravilhosa - Rio de Janeiro
** Cidade Menina - Cruzeiro estado de São Paulo

*Ser aluno é ser um barro na mão de um oleiro
Uma tora de madeira na mão de um escultor
Uma pedra bruta na mão de um lapidador*

*E o educador tem a nobre missão de
Transformar este barro, esta madeira e esta pedra
Em algo de muito valor*

*Assim defino o doutor Priamo
Um educador um pesquisador que tem o dom de ser
Um oleiro, um escultor e um lapidador.*

Educar uma arte um dom

Isaias da Silva Rosa

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus por tudo, a minha esposa Juciane e minha filha Isabela e meu filho Salomão pelo apoio e compreensão, e a meu pai Pastor Antonio Rosa e meu sogro Pastor João Barbosa, meus grandes incentivadores.

Em segundo lugar, ao PEQ/COPPE/UFRJ pela oportunidade oferecida no curso de pós-graduação.

Ao professor e amigo José Carlos Pinto, carinhosamente conhecido como Zé, que me abriu as portas da COPPE, dando-me a oportunidade de conhecer e estudar num dos maiores centros de pesquisa do Brasil e do mundo, pelo apoio total e orientação concedida nestes cinco anos.

Ao professor e amigo Príamo Melo pelas orientações dadas pelo Skype quando ainda estava na Holanda e de volta ao Brasil continuou me dando total apoio na conclusão deste trabalho.

Aos professores Paulo Lage e Vera Salim pelas sugestões dadas durante os seminários de acompanhamento desta tese de doutorado.

Aos professores Reinaldo Giudici, Maurício Bezerra e Argimiro Secchi, por terem aceitado participar da banca e pelas excelentes contribuições no exame de qualificação e na defesa desta tese.

Aos amigos do LMSCP, Márcio Schwaab, André Alberton, Eduardo Lemos, Diego Prata, João Severo, Fabrício Thiengo, Kese Pontes, Ícaro Guidolini, Willian, Júlio, Thiago, Paula Naomi, Carolina Leite, Carlos (Che), Bruno Oechsler, Cauê Costa, Pedro Alijó, Juliana, Priscila, uma turma fantástica com quem pude conviver na sala G130. Não poderia também deixar de mencionar José da Paixão, Rogério Pagano, Caio, Marco, Bárbara, Laís, Carolina Cazelato, Dirceu, Arthur, Paulinha, Luciana, Vera Cruz.

Aos meus amigos Geovanio Lima, Evandro Alvaristo e Bruno Boscara pela convivência no apartamento na Ilha do Governador.

Ao Pastor Elizeu Menezes (Presidente da Assembleia de Deus da Ilha do Governador) pelos meses que me hospedou em sua casa no início do doutorado.

Aos meus sobrinhos Major Wellington e Aline pelo tempo que me hospedaram em sua casa na Vila Militar em Deodoro/RJ. Ao Major Wesley pelo presente que me deu (livro de Cálculo Numérico) que fez o maior sucesso na G130.

Ao Pastor Reinaldo R. Reis (Presidente da Assembleia de Deus de Cruzeiro/SP) pela confiança de ser seu 1º Vice-Presidente mesmo estando em Cruzeiro apenas nos finais de semana.

A Prefeita Ana Karin pela oportunidade aberta na Prefeitura de Cruzeiro/SP e também reencontrar e trabalhar com o meu amigo Eng. Ronaldo Madureira (Secretário de Meio Ambiente) que me deu total apoio para a conclusão deste trabalho. Aos amigos da secretaria, Eliane A. Silva, Arildo, Luiz C. Giuppone, Fabricio Saullo, Fábio, Cida Karouze e Ângela Januncio.

Agradeço finalmente a CAPES pelo financiamento deste trabalho.

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

ANÁLISE DINÂMICA E DE ESTABILIDADE DE REATORES TUBULARES DE
POLIMERIZAÇÃO DE PROPENO DO TIPO *LOOP*

Isaias da Silva Rosa

Março/2013

Orientadores: Príamo Albuquerque Melo Jr.

José Carlos Costa da Silva Pinto

Programa: Engenharia Química

Apresenta-se um estudo detalhado sobre a dinâmica e a estabilidade de reatores tubulares do tipo *loop* e do tipo *lipp*, usados para a produção do polipropileno em processos em massa via catalisadores Ziegler-Natta. Para isso, utiliza-se um modelo dinâmico distribuído para representar o reator *loop* e um modelo concentrado para representar o reator *lipp*, ambos validados com dados indústrias reais. Nesta tese de doutorado, concluiu-se que estas duas classes de reatores podem apresentar comportamentos não lineares muito complexos, incluindo oscilações autossustentadas e aperiódicas. Os resultados obtidos a partir da análise de bifurcação e das simulações dinâmicas possibilitaram a realização de uma análise geral dos fenômenos dinâmicos encontrados nestes sistemas. Particularmente, os reatores *loop* apresentam comportamento complexo apenas quando as condições de troca de calor são desfavoráveis, enquanto os reatores *lipp* apresentam dinâmica complexa em região operacional muito mais larga, incluindo condições usuais de operação.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor in Science (D.Sc.)

DYNAMIC ANALYSIS AND OF THE STABILITY OF LOOP REACTORS IN
PROPENE POLYMERIZATION

Isaias da Silva Rosa

March /2013

Advisors: Príamo Albuquerque Melo Jr.

José Carlos Costa da Silva Pinto

Department: Chemical Engineering

A detailed study about the dynamics and stability of loop reactors and lipp reactors used for production of polypropylene in bulk processes via Ziegler-Natta catalysts is performed in this work. A distributed dynamic model is used to represent the loop reactors and a lumped model is used to represent the lipp reactor, used for development of the simulation studies. Both models were validated with real industrial data. It is concluded that these classes of reactors can present complex nonlinear behavior, including self-sustained non periodic oscillations. The results obtained after detailed bifurcation analysis and dynamic simulations have unveiled the general dynamic behavior of these systems. Particularly, it is shown that propylene loop polymerization reactors can present complex dynamic behavior only when the heat transfer condition are poor, although lipp reactors can present complex behavior in much broader ranges of operation condition, including real industrial operation conditions.

SUMÁRIO

Capítulo 1 – Introdução.....	1
1.1 – Referências.....	3
Capítulo 2 – Revisão Sobre os Reatores Tubulares e do Tipo <i>Loop</i> , Catalisadores Ziegler-Natta e Processos de Polimerização do Propeno.....	5
2.1 – Introdução.....	5
2.2 – Os tipos de reatores usados na síntese de polímeros.....	5
2.2.1 – Reator Tubular.....	7
2.2.2 – Reatores Tubulares do Tipo <i>Loop</i>	10
2.2.2.1 – O uso dos reatores <i>loop</i> nos processos de polimerização em geral.....	10
2.2.2.2 – O uso dos reatores <i>loop</i> nos processos de polimerização do propeno.....	14
2.3 – Catalisadores Ziegler-Natta usados para produção do polipropileno.....	18
2.3.1 – Catalisadores de Primeira Geração.....	19
2.3.2 – Catalisadores de Segunda Geração.....	20
2.3.3 – Catalisadores de Terceira Geração.....	21
2.3.4 – Catalisadores de Quarta Geração.....	21
2.3.5 – Catalisadores de Quinta Geração.....	21
2.3.6 – Catalisadores de Sexta Geração.....	22
2.4 – Componentes do Sistema Catalítico.....	22
2.4.1 – Suporte	22
2.4.2 – Cocatalisador.....	22
2.4.3 – Doador de Elétrons.....	23
2.5 – Os Processos de Polimerização do Propeno.....	24
2.5.1 – Processos de Polimerização em Lama (<i>Slurry</i>).....	24
2.5.1.1 – Processo <i>Hercules</i>	24
2.5.2 – Processo de Polimerização em Solução.....	25
2.5.2.1 – Processo <i>Eastman</i>	26
2.5.3 – Processo de Polimerização em Massa (<i>Bulk</i>).....	27
2.5.3.1 – Processo <i>Rexall</i>	27
2.5.3.2 – Processo <i>Spheripol</i>	28

2.5.4 – Processos de Polimerização em Fase Gasosa.....	31
2.5.4.1 – Processo <i>Novolen</i>	31
2.5.4.2 – Processo <i>Unipol</i>	32
2.6 – Considerações Finais.....	32
2.7 – Notação.....	33
2.8 – Referências.....	33
Capítulo 3 – Dinâmica de Sistemas de Não-lineares de Interesse da Engenharia	
Química.....	41
3.1 – Introdução.....	41
3.2 – Introdução à Teoria de Sistemas Dinâmicos Não-lineares.....	41
3.2.1 – Estabilidade Estrutural.....	43
3.2.2 – Estabilidade Assintótica.....	43
3.2.3 – Estabilidade Segundo Liapunov.....	43
3.3 – Teoria de Bifurcações.....	44
3.3.1 – As Técnicas de Continuação Paramétrica.....	44
3.4 – Revisão da literatura no âmbito da estabilidade de reatores de polimerização.....	52
3.5 – Os Principais Pacotes Computacionais de Simulação	
Dinâmica.....	60
3.5.1 – O Pacote Computacional AUTO.....	62
3.5.1.1 – Habilidades do AUTO97.....	62
3.5.1.2 – Habilidades do AUTO_DAE.....	63
3.5.1.3 – Habilidades do AUTO-07p.....	64
3.6 – Considerações Finais.....	64
3.7 – Referências.....	64
Capítulo 4 – Modelagem dos Reatores Tubulares do Tipo <i>Loop</i> na Polimerização do Propeno.....	74
4.1 – Introdução.....	74
4.2 – Modelo Cinético.....	75
4.2.1 – Ativação de Sítio Potencial.....	75
4.2.2 – Iniciação de Cadeia.....	77
4.2.3 – Propagação de Cadeia.....	77
4.2.4 – Transferência de Cadeia.....	78

4.2.5 – Desativação de Sítio Catalítico.....	78
4.2.6 – Taxas de Reação.....	78
4.2.7 – Técnica dos Momentos.....	80
4.3 – Modelo de Dispersão Axial.....	85
4.4 – Modelo do Reator.....	86
4.4.1 – Balanço de Massa.....	87
4.4.1.1 – Balanço Molar na Seção Tubular I.....	87
4.4.1.2 – Balanço Molar na Seção Tubular II.....	89
4.4.1.3 – Balanço Molar na Bomba de Reciclo.....	90
4.4.2 – Balanço de Energia.....	92
4.4.2.1 – Balanço de Energia na Seção Tubular I.....	93
4.4.2.2 – Balanço de Energia na Seção Tubular II.....	94
4.4.2.3 – Balanço de Energia na Bomba de Reciclo.....	95
4.5 – Técnica de Resolução Numérica do Modelo Matemático do Reator <i>Loop</i>	97
4.6 – Considerações Finais.....	105
4.7 – Notação.....	105
4.8 – Referências.....	106
Capítulo 5 – Um Estudo da Dinâmica e Análise Estabilidade no Processo de Polimerização do Propeno em Reatores Tubulares do Tipo <i>Loop</i>	112
5.1 – Introdução.....	112
5.2 – Metodologia.....	113
5.2.1 – Parte 1: Análise Preliminar da Dinâmica do Modelo....	113
5.2.2 – Parte 2: Análise de Estabilidade do Modelo dos Reatores Tubulares do Tipo <i>Loop</i>	130
5.2.2.1 – Parâmetro de Continuação: Coeficiente Global de Troca Térmica nos Tubos (U_{tubos})..	130
5.2.2.2 – Parâmetro de Continuação: Tempo de Residência (τ).....	139
5.2.2.3 – Parâmetro de Continuação: Temperatura da Camisa de Resfriamento (T_C).....	168
5.2.3 – Considerações.....	172
5.2.4 – Parte 3: Malha Multidimensional no Espaço dos	

Parâmetros do Modelo.....	172
5.3 – Considerações Finais.....	188
5.4 – Referências.....	188
Capítulo 6 – Um Estudo da Polimerização do Propeno usando a Tecnologia Lipp	191
6.1 – Introdução.....	191
6.2 – Rotas de Instabilidade do Processo.....	193
6.3 – Modelagem e Simulação.....	195
6.3.1 – Modelagem e simulação do reator com um termo de desativação catalítica.....	205
6.3.2 – Modelagem e simulação do reator com um balanço de energia acoplado.....	218
6.3.3 – Resultados e Discussão.....	219
6.3.4 – Diagrama de bifurcação.....	220
6.3.5 – Considerações Finais.....	245
6.4 – Referências.....	246
Capítulo 7 – Conclusões e Sugestões para Trabalhos Posteriores.....	248
7.1 – Conclusões.....	248
7.2 – Sugestões.....	250

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Resumo: Neste capítulo descreve-se a motivação, o conteúdo e a forma de apresentação deste trabalho de tese de doutorado.

A principal motivação para a realização desta tese de doutorado é o fato do processo de produção de polipropileno, baseado em reatores tubulares do tipo *loop*, ser o responsável pela maior parte do polipropileno produzido no mundo. A despeito disso, poucos trabalhos são encontrados na literatura técnica e científica sobre o estudo do comportamento dinâmico e da estabilidade desses processos. Sabe-se que o entendimento deste tema é muito importante do ponto de vista industrial e científico, pois esses tipos reatores de polimerização podem frequentemente apresentar instabilidades que podem levar a perdas de produção ou até mesmo a acidentes. Dentre as razões pelas quais os reatores de polimerização em fase líquida tipo *loop* são amplamente utilizados nas indústrias de poliolefinas citam-se a alta capacidade de promover níveis elevados de mistura dos reagentes e as altas taxas de reciclo, que permitem que elevadas taxas de transferência de calor com o fluido de resfriamento circulante pela camisa possam ser obtidos.

Os primeiros modelos matemáticos desenvolvidos para a polimerização de polipropileno em reatores do tipo *loop* surgiram na década de 1970 (UVAROV e TSEVETKOVA, 1974), sendo usados reatores de mistura perfeita para descrever esses sistemas. Essa aproximação também foi utilizada mais tarde por FERRERO e CHIOVETA (1990). ZACCA e RAY (1993) foram os pioneiros a propor um modelo dinâmico distribuído para descrever a polimerização de propeno em reatores do tipo *loop*; mas, por se tratar de um trabalho de natureza teórica, não houve validação com dados industriais. Zacca e Ray concluíram também que um modelo distribuído permite uma análise mais detalhada do processo, uma vez que leva em conta a natureza distribuída do sistema real, possibilitando a representação de diferentes níveis de mistura para descrever o padrão de homogeneidade no reator e a incorporação do efeito de sedimentação e aspectos de transferência de massa e energia na formulação do modelo.

REGINATO *et al.* (2003) apresentaram um modelo baseado em um CSTR (*Continuous Stirred Tank Reactor*) não ideal para descrever o processo de

polimerização de propeno em reatores tubulares do tipo *loop*. LUCCA *et al.* (2008), seguindo as ideias de ZACCA e RAY (1995), apresentam um modelo matemático dinâmico distribuído para a polimerização de propeno em reatores tubulares do tipo *loop*. Concluíram que o modelo foi capaz de descrever satisfatoriamente as trajetórias dinâmicas das variáveis em estudo, incluindo variáveis relacionadas ao controle da qualidade do processo de polimerização industrial. Por isso, o modelo básico proposto por LUCCA *et al.* (2008) é usado como referência fundamental do presente trabalho.

Baseado no exposto, no Capítulo 2 apresenta-se uma revisão dos tipos de reatores mais usados nos processos de polimerização, com ênfase nos reatores tubulares e do tipo *loop* e suas aplicações na síntese de polímeros, em especial do polipropileno. Apresenta-se também um resumo dos aspectos relacionados à evolução do sistema catalítico e dos principais processos de produção desta resina.

No Capítulo 3 faz-se uma introdução aos fundamentos teóricos de sistemas dinâmicos não lineares e da Teoria de Bifurcações e uma revisão dos principais trabalhos que abordam a dinâmica e a estabilidade em reatores de polimerização. São apresentados os principais pacotes computacionais capazes de analisar a estabilidade de sistemas da Engenharia Química.

No Capítulo 4, descrevem-se um modelo cinético para as reações de polimerização de propeno e um modelo matemático distribuído para os reatores tubulares do tipo *loop* baseados nos balanços molares transientes das espécies e do balanço de energia transiente. Leva-se em consideração a participação da bomba de reciclo no comportamento global do sistema. Estas equações desenvolvidas procuram prever de forma qualitativa e quantitativa o comportamento dinâmico e estacionário do sistema estudado. É também apresentada a técnica de resolução numérica do modelo matemático dos reatores tubulares do tipo *loop*.

No Capítulo 5 são apresentadas as informações fundamentais para a realização da simulação do modelo dinâmico distribuído apresentado no Capítulo 4. Este modelo foi utilizado para melhor descrever as trajetórias dinâmicas das variáveis de processo. Para uma melhor compreensão, este capítulo foi dividido em três partes, sendo que a primeira parte apresenta simulações dinâmicas preliminares, a segunda parte apresenta uma análise de estabilidade e a terceira parte apresenta uma simulação de uma malha

multidimensional no espaço dos parâmetros, com o objetivo de encontrar fenômenos dinâmicos complexos ainda não reportados pela literatura.

O Capítulo 6 apresenta-se um estudo do processo de polimerização industrial de propeno via catálise Ziegler-Natta em um CSTR com correntes de reciclo e purga da Tecnologia LIPP (*Liquid Pool Polimerization*). O estudo é um contraponto para a análise dos reatores *loop*, já que o CSTR pode ser compreendido como um limite de desempenho operacional do reator *loop*. Três abordagens são usadas para o estudo deste sistema. A princípio, admite-se que o processo opera isotermicamente e o modelo dinâmico concentrado é constituído pelos balanços de massa do monômero, propano, polímero e catalisador. A seguir, acrescenta-se ao modelo um termo de desativação catalítica. A justificativa baseia-se na sensibilidade dos catalisadores Ziegler-Natta a contaminantes. Por último, admite-se que o processo opera de forma não isotérmica. Para avaliar os efeitos da temperatura, acoplou-se ao modelo dinâmico concentrado um balanço de energia. A justificativa para a inclusão dos efeitos de temperatura é que a flutuação da temperatura impacta diretamente na qualidade do produto final (MATTOS NETO e PINTO, 2001, LUCCA *et al.*, 2008). Para um estudo mais detalhado, as equações foram implementadas no pacote computacional de continuação paramétrica AUTO-07p (DOEDEL *et al.*, 2009) para a realização do estudo de estabilidade baseado na Teoria de Bifurcações.

No Capítulo 7 dispõem-se as principais conclusões desta tese de doutorado, bem como os principais aspectos que devem ser aperfeiçoados e algumas sugestões para trabalhos futuros. Busca-se, também, apresentar as principais contribuições obtidas com este trabalho para o desenvolvimento de modelos dinâmicos distribuídos, usados para representar sistemas que utilizam reatores tubulares do tipo *loop* para a produção de olefinas.

1.1 – REFERÊNCIAS

DOEDEL, E.J., OLDEMAN B.E., CHAMPNEYS, DERCOLE, F., FAIRGRIEVE, T., KUZNETSOV, Y., PAFFENROTH, R., SANDSTEDE, B., WANG, X., ZHANG, C., 2009, AUTO-07p: *Continuation and Bifurcation Software for Ordinary Differential Equations*. Concordia University, Montreal, Canada.

- FERRERO, A., CHIOVETTA, M.G., 1990, “Preliminary design of a loop reactor for bulk propylene polymerization”, *Polymer - Plastics Technology and Engineering*, v.29, n.3, pp.263-287.
- LUCCA, E.A., FILHO, R.M., MELO, P.A., PINTO, J.C., 2008, “Modeling and Simulation of Liquid Phase Propylene Polymerizations in Industrial Loop Reactors”, *Macromolecular. Symposia*, v. 271, pp.8–14.
- MATTOS NETO, A.G., PINTO, J.C., 2001, “Steady-State Modeling of Slurry and Bulk Propylene Polymerizations”, *Chemical Engineering Science*, v.56, pp. 4043-4057.
- REGINATO, A.S., ZACCA, J.J., SECCHI, A.R., 2003, “Modeling and Simulation of Propylene Polymerization in Nonideal Loop Reactors”, *The American Institute of Chemical Engineer Journal*, v. 49, n. 10, pp. 2642-2654.
- UVAROV, B.A., TSEVETKOVA., V.I., 1974, “Development of a Mathematical Model for Controlling the Yield of Propylene Polymerization in a Loop Reactor”, *Polim Protsessy Appar*, pp.165-168.
- ZACCA, J., RAY, W.H., 1993, “Modeling of the Liquid Phase Polymerization of Olefins in Loop Reactors”, *Chemical Engineering Science*, v. 48, n. 22, pp. 3743- 3765.
- ZACCA, J.J., 1995, *Distributed Parameter Modeling of the Polymerization of Olefins in Chemical Reactors*. Ph.D. thesis, University of Wisconsin at Madison, Madison, Wisconsin, USA.

CAPÍTULO 2

REVISÃO SOBRE REATORES TUBULARES E DO TIPO *LOOP*, CATALISADORES ZIEGLER-NATTA E PROCESSOS DE POLIMERIZAÇÃO DO PROPENO

Resumo: Neste capítulo serão apresentados os principais tipos de reatores usados nos processos de polimerização, com ênfase nos reatores tubulares e do tipo *loop* e suas aplicações na síntese de polímeros. Apresenta-se também um resumo dos aspectos relacionados à evolução do sistema catalítico e dos principais processos de produção do polipropileno.

2.1 – INTRODUÇÃO

A indústria de polímeros cresceu após a segunda Guerra Mundial, devido à necessidade de substituir materiais naturais por materiais sintéticos e diversificar as fontes das matérias primas básicas. O desenvolvimento da indústria de polímeros é devido em grande parte à versatilidade dos materiais poliméricos que apresenta uma ampla faixa de propriedades, tornando possível uma ampla gama de aplicações. No entanto, essa versatilidade também criou a necessidade natural de controlar ou projetar um material com características bem específicas para aplicações bem definidas. Para atingir esse objetivo a engenharia dos reatores de polimerização depende de inúmeros aspectos, como da cinética de polimerização (mecanismo de reação), das propriedades físicas de transporte (transferência de calor e massa) e da mistura, da configuração e das condições de operação do reator (VIANNA JR. *et al.*, 2006).

2.2 – OS TIPOS DE REATORES USADOS NA SÍNTESE DE POLÍMEROS

A palavra polímero foi criada por Berzelius em 1832 e pode ser traduzida por macromoléculas caracterizadas por seu tamanho, estrutura química e interações intra- e intermoleculares. Os polímeros representam uma grande contribuição da química para o desenvolvimento industrial do século XX. Em torno de 1920, Staudinger defendia em seus trabalhos que a borracha natural e outros produtos de síntese deveriam ser consideradas moléculas de cadeias longas. Somente em 1928 os cientistas reconheceram que os polímeros eram macromoléculas de elevada massa molar. A partir de 1930, os plásticos ganharam *status* comercial, com a produção industrial de PVC (poli(cloreto de

vinila)), poliestireno, PMMA (poli(metacrilato de metila)), LDPE (poli(etileno de baixa densidade)), nylon (MOORE, 1996).

Os polímeros podem ser classificados de diferentes maneiras, a depender de origem (natural e sintético), composição química (homopolímeros e copolímeros), mecanismo de reação (polímero de condensação e polímero de adição), arranjo geométrico dos átomos da cadeia polimérica (cis e trans, isotático, sindiotático e atático), fusibilidade e ou solubilidade (termoplástico e termorrígido), e do comportamento mecânico (borracha ou elastômero, plástico e fibra). A definição detalhada das diversas “famílias” de polímeros pode ser encontrada em livros textos padrões (ODIAN, 2004). Os processos de fabricação de polímeros diferenciam-se da maioria dos demais processos químicos por envolverem a síntese de macromoléculas. Devido às elevadas massas molares obtidas nas reações de polimerização, efeitos térmicos e viscosos são usualmente importantes na fabricação de polímeros (GERRENS, 1982a).

A Tabela 2.1 apresenta os processos e reatores de polimerização mais frequentemente utilizados na indústria. Na categoria CSTR incluem-se, além do reator contínuo do tipo tanque agitado, os reatores de leito fluidizado e do tipo *loop*. Na categoria CCSTR incluem-se cascatas de reatores do tipo tanque agitado e do tipo torre, além de associações entre estes. Na categoria PFR incluem-se os reatores tubulares de fluxo empistonado com alimentação simples e distribuída e do tipo extrusor. Finalmente, na categoria BR estão agrupados todos os reatores operados em batelada e semi-batelada, quase sempre em tanques agitados.

Tabela 2.1: Processos e reatores de polimerização (MELO JR., 2000).

CSTR*	CCSTR**	PFR***	SBR [#]	BR ^{\$}	Reações e Processos de Polimerização		
●	●	●	●	●	Solução	Com Terminação de Cadeias	Adição
●				●	Precipitação		
				●	Suspensão		
●	●		●	●	Emulsão		
	●		●	●	Solução	Sem Terminação	
	●			●	Precipitação		
	●	●		●	Solução	Condensação	
				●	Interfacial		
		●		●	Fase Sólida		

*Reator contínuo do tipo tanque agitado; **Cascatas de reatores do tipo tanque agitado; ***Reator de fluxo empistonado; [#]Reator semi-batelada; ^{\$}Reator batelada.

2.2.1 Reator Tubular

Devido ao aumento pronunciado da produção comercial de polímeros, o reator tubular contínuo surgiu como alternativa natural ao reator contínuo do tipo tanque agitado. Reatores tubulares apresentam uma grande capacidade de processamento e exibem capacidade de troca térmica mais elevada. Entretanto, o reator tubular é vulnerável a depósitos de materiais nas paredes internas, com posterior entupimento, devido aos efeitos viscosos usuais nas reações de polimerização. Além disto, distorções do perfil radial de velocidades podem produzir gradientes radiais de temperatura elevados, que prejudicam tanto o controle da reação quanto a qualidade do polímero produzido (SCHORK, DESHPANDE *et al.*, 1993; MELO JR., 2000).

Nesta seção são apresentados alguns trabalhos que utilizaram o reator tubular para a produção de polímeros. LYNN e HUFF (1971) apresentaram um modelo matemático para prever as variações de temperatura, velocidade e composição em uma polimerização aniônica viva. Os autores propuseram pela primeira vez um modelo para o cálculo do perfil de velocidades axiais em função da direção radial, levando em consideração a densidade e a viscosidade, ambas descritas em função do raio. A viscosidade em cada ponto era determinada como função da temperatura, concentração e massa molar do polímero e foram encontrados gradientes radiais de velocidade, concentração e temperatura bastante expressivos.

WALLIS *et al.* (1975a) estudaram a polimerização em massa de estireno em um reator tubular. Segundo os autores, os resultados experimentais mostraram um polímero com qualidade industrial. Observaram, porém, uma baixa conversão, que atribuíram às dimensões do reator. Concluíram ainda que os gradientes internos de temperatura não constituíam um problema para a operação desse reator.

JENSEN e RAY (1982) realizaram um estudo do comportamento não linear dos reatores tubulares nas reações de polimerização. Neste estudo, o sistema reacional investigado foi uma reação de primeira ordem irreversível. Concluíram que reatores tubulares utilizados em reações de polimerização podem apresentar multiplicidade de estados estacionários e oscilações autossustentadas.

CASTRO *et al.* (1982) desenvolveram um modelo matemático para descrever o escoamento laminar em um reator tubular de polimerização em solução no processo de

moldagem por injeção reativa, considerando variações no tempo e nas direções radial e axial. Os resultados mostraram a formação de uma camada estagnada, reduzindo o diâmetro efetivo do tubo ao longo do reator. A partir dos resultados teóricos e experimentais, foi observado que, para diâmetros pequenos, a difusão mássica é desprezível e os efeitos da temperatura são muito pequenos.

BAILLAGOU e SOONG (1985) estudaram a polimerização do metacrilato de metila (MMA) em um reator tubular com temperaturas acima da temperatura de transição vítrea. Usaram a pressão como variável de processo controlando a temperatura ao longo do reator por intermédio de mudança da taxa de evaporação do monômero.

HAMER e RAY (1986) propuseram um modelo constituído de balanços de massa e energia e um modelo cinético para representar a polimerização via radicais livres em um reator tubular. Os autores enfatizaram os efeitos das variáveis de projeto e operação sobre o desempenho do reator, levando-se em consideração a qualidade e quantidade de polímero produzido.

NOGUEIRA *et al.* (2004) utilizaram um modelo híbrido, constituído de uma rede neuronal em paralelo com um modelo fenomenológico unidimensional, para descrever o sistema de polimerização em reator tubular. Os autores observaram que uma etapa de pré-polimerização (reator tipo tanque agitado) permitia reduzir os perfis radiais de temperatura no reator tubular, fornecendo um polímero com propriedades mais homogêneas. NOGUEIRA *et al.* (2007) simularam a operação de um reator tubular de polimerização com a finalidade de avaliar os efeitos da pré-polimerização.

Visando ao desenvolvimento de processos contínuos de polimerização em reatores tubulares, o Laboratório de Modelagem, Simulação e Controle de Processos (LMSCP) do PEQ/COPPE/UFRJ desenvolveu vários trabalhos. OLIVEIRA JR. (1995), com o objetivo de validar experimentalmente os resultados obtidos a partir da modelagem matemática da reação de polimerização em solução de estireno via radicais livres, projetou um reator tubular experimental (para detalhes, consultar MELO JR., 2000). O modelo considerou a operação em estado estacionário, o escoamento laminar, difusão de massa desprezível, densidade variável como função da temperatura e viscosidade variável como função da temperatura, concentração e massa molar do polímero. O modelo admitiu ainda a existência de gradientes radiais e axiais de

temperatura, composição e velocidade. A boa qualidade do modelo foi confirmada com dados experimentais de conversão e massa molar.

VEGA *et al.* (1997) desenvolveram um modelo matemático para descrever a polimerização em solução de estireno em um reator tubular via radicais livres. Vega e colaboradores promoveram algumas modificações no aparato experimental desenvolvido por Oliveira, possibilitando monitorar a conversão de monômero na saída do reator durante cada experimento. Além disso, VEGA *et al.* (2000) implementaram a técnica de controle preditivo com um modelo híbrido baseado em rede neuronal para o controle da conversão de monômero no processo.

VIANNA JR. (2003) e VIANNA JR. *et al.* (2006) caracterizaram o comportamento fluidodinâmico de um reator tubular para a polimerização em solução de estireno via radicais livres, utilizando as técnicas de perturbação com traçadores e diluição de iniciador para validar o modelo experimentalmente. O modelo da dispersão axial foi proposto para representar o sistema. Particularmente, foram identificados modos estocásticos de oscilações no reator, que foram associados à formação e de desprendimentos de aglomerados poliméricos nas paredes do reator.

GUIDOLINI *et al.* (2010) analisaram o comportamento fluidodinâmico de um reator tubular de polimerização em solução utilizando ferramentas de CFD (*Computational Fluid Dynamics*). Os autores avaliaram ainda os efeitos que misturadores estáticos de configurações simples exercem sobre a operação desse tipo de reator. Concluíram que o mais importante não é a forma dos misturadores, mas sim a frequência com que eles estão dispostos no reator. Observou-se também que a utilização de misturadores estáticos no reator provoca a diminuição da perda de carga, uma vez que os misturadores provocam o aumento efetivo da área transversal do escoamento. A eficiência dos misturadores foi satisfatória para homogeneização do polímero formado.

ARAUJO *et al.* (2011) utilizaram um reator tubular para estudar a copolimerização de estireno/ α -Metil Estireno e de Estireno/Metacrilato de Metila mediada por nitróxido. Concluíram que os copolímeros sintetizados apresentavam uma expressiva incorporação de comonômeros e baixos índices de polidispersão, quando comparados aos análogos obtidos por polimerização radicalar convencional.

2.2.2 Reatores Tubulares do Tipo Loop

Os reatores tubulares do tipo *loop* surgiram na década de 1970 como um equipamento de grande potencial para a condução das reações de polimerização. A maioria das aplicações dos reatores *loop* se dá em processos contínuos. A recirculação interna de material é feita através de uma bomba, que estabelece a razão de reciclo da operação. Algumas das vantagens de sua utilização são apresentadas a seguir (ZACCA e RAY, 1993; ZACCA *et al.*, 1996; MELO *et al.*, 2001a; MELO *et al.*, 2001b; MELO *et al.*, 2003; REGINATO *et al.*, 2003):

- ✓ A deposição do polímero nas paredes internas do reator pode ser evitada, utilizando-se altas taxas de reciclo, que evitam o depósito de material polimérico nas paredes internas do reator, o que diminui a necessidade de paradas para desentupimento e remoção de incrustações;
- ✓ A área de transferência de calor por unidade de volume é maior que a obtida nos reatores de tanque agitado, permitindo que taxas mais eficientes de troca térmica sejam estabelecidas, possibilitando um melhor controle da temperatura e uma maior produtividade;
- ✓ As altas taxas de cisalhamento que podem ser obtidas permitem a operação de processos heterogêneos, mantendo a estabilidade da solução polimérica;
- ✓ A distribuição de tempos de residência no reator tubular do tipo *loop* é similar àquela apresentada pelos reatores do tipo tanque agitado de mistura perfeita.

2.2.2.1 O Uso do Reator *loop* nos Processos de Polimerização em Geral

TIEN *et al.* (1983) estudaram a polimerização térmica em massa do estireno em um reator *loop* associado em série com um reator tubular. Os dados experimentais coletados permitiram concluir que a utilização de um reator *loop* antes do reator tubular era economicamente atrativa devido ao baixo custo energético, quando comparado com processos convencionais (*i.e.* reatores batelada ou contínuos do tipo tanque agitado).

MEYER e RENKEN (1990) propuseram um método para a caracterização da segregação na produção de estireno em um reator tubular do tipo *loop* com diferentes configurações e conversão de monômero com a finalidade de avaliar os efeitos da micromistura no reator para soluções de polímeros apresentando alta viscosidade. Meyer e Renken observaram também que o misturador desempenha um papel importante no projeto e pode mudar consideravelmente a eficiência da mistura.

FLEURY *et al.* (1992) estudaram a estabilidade da operação do reator *loop* durante a polimerização a altas conversões do metacrilato de metila (MMA). Devido ao forte efeito gel presente nas reações de polimerização do MMA, a ocorrência de instabilidades no reator foi verificada, causando problemas na condução do processo. Foi verificado que a faixa de histerese era maior, à medida que maiores valores da razão de reciclo eram empregados.

BELKHIRIA *et al.* (1994) estudaram a copolimerização de anidrido maléico e estireno no reator *loop*. Neste trabalho, foram realizados experimentos de distribuição de tempos de residência. Os pesquisadores verificaram que a distribuição de tempos de residência do reator *loop* aproxima-se daquela encontrada em reatores contínuos do tipo tanque agitado, quando valores elevados da razão de reciclo são empregados. Belkhiria, *et al.*, também verificaram que as condições de operação segura e estável do reator variavam, dependendo do monômero utilizado em excesso.

LEHTONEN *et al.* (1999) desenvolveram e simularam um modelo dinâmico distribuído em um estudo envolvendo ampliação de escala de um reator *loop* em regime semi-batelada em escala de laboratório para um reator *loop* em escala industrial em processos de hidrogenação. As simulações mostraram que as equações de taxa obtidas a partir da escala de laboratório podiam ser combinadas com sucesso, para descrever um reator de grande escala com uma boa precisão.

MELO JR. (2000), apresentou um estudo teórico a respeito da operação do reator de polimerização *loop* via radicais livres. Foi observado que este reator pode apresentar comportamento não linear, como multiplicidade de estados estacionários e oscilações auto-sustentadas. Os resultados obtidos motivaram o projeto de um reator *loop* para verificar experimentalmente os principais resultados teóricos encontrados. A

Figura 2.1 mostra a representação esquemática do reator *loop* usada no trabalho de Melo Jr.



Figura 2.1: Diagrama simplificado de processo.

A realização de experimentos preliminares permitiu verificar que a bomba de reciclo desempenha um papel relevante na dinâmica térmica do reator *loop*, em escala de laboratório e também em escala industrial. A Figura 2.2 mostra uma representação esquemática alternativa usada por MELO JR. (2000), levando-se em consideração a importância da bomba de reciclo.

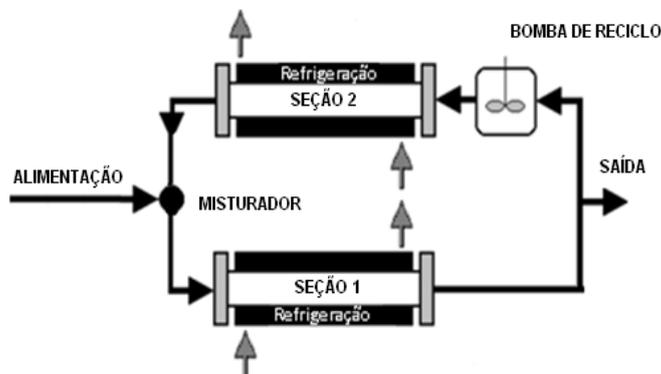


Figura 2.2: Diagrama simplificado de processo, considerando a bomba de reciclo como um CSTR.

ARAÚJO *et al.* (2001) desenvolveram um modelo dinâmico para descrever a evolução da distribuição de tamanho de partículas durante as reações de copolimerização em um reator *loop*. Os resultados obtidos foram comparados com os dados experimentais. Araújo e colaboradores desenvolveram um modelo cinético capaz de reproduzir o comportamento complexo da dinâmica da copolimerização em emulsão do acetado de vinila em um reator *loop*.

MELO *et al.* (2001a e 2001b) desenvolveram um modelo matemático para analisar a distribuição de tempos de residência do reator *loop* em fase líquida, levando em consideração a capacitância volumétrica da bomba de reciclo. Duas abordagens de análise foram utilizadas: uma utilizando conceitos do Cálculo de Resíduos para simular a distribuição de tempos de residência do reator *loop*; a outra utilizando uma técnica numérica para a resolução do modelo do reator. Observaram a importância e a necessidade de incluir a capacitância térmica externa do reator para o desenvolvimento de um modelo matemático capaz de descrever a dinâmica térmica do reator tanto em escala de laboratório quanto industrial.

MELO *et al.* (2003) apresentaram um estudo teórico e experimental do comportamento não linear dos reatores de polimerização *loop* via radicais livres. Vários parâmetros de operação foram manipulados em uma análise de estabilidade utilizando a Teoria de Bifurcação. Fenômenos não lineares comuns, como multiplicidade de estados estacionários e oscilações autossustentadas, foram observados para várias combinações dos parâmetros de operação do reator. Os autores observaram a ocorrência de fenômenos mais complexos a baixas razões de reciclo. Mostraram que a transição da operação sem reciclo para a operação com recirculação de material é marcada pelo aparecimento de soluções oscilatórias. Dentre estas, oscilações caóticas foram observadas, embora confinadas a uma região bastante estreita dos parâmetros de operação do reator. Em determinadas condições de operação, observaram também que até sete estados estacionários são possíveis no reator. A análise não linear do reator também permitiu constatar a importância dos parâmetros térmicos e da bomba de reciclo sobre a estabilidade do sistema.

A partir da modificação proposta por VEGA (1997) que instalou uma linha de reciclo a unidade experimental citada anteriormente, a unidade pode ser operada com ou sem recirculação de material. CABRAL *et al.* (2003) estudaram experimentalmente e por meio de simulações a polimerização em solução de estireno em um reator tubular do tipo *loop*. Observaram que, para o caso analisado, as respostas para o reator *loop* foram similares as do reator tubular tradicional. Concluíram que o reciclo desempenha um papel importante durante transições, permitindo alcançar o estado estacionário final no reator tubular mais rapidamente, mas que afetam pouco o desempenho estacionário do reator nas condições consideradas.

2.2.2.2 O Uso dos Reatores *loop* nos Processos de Polimerização do Propeno

O monômero usado para a produção de polipropileno é o propeno, também chamado de propileno, um hidrocarboneto insaturado de fórmula C_3H_6 , obtido principalmente por intermédio do craqueamento da nafta, um fração do petróleo. Sob a ação de catalisadores Ziegler-Natta, o propeno reage para formar grandes moléculas (polipropileno) por meio do mecanismo de poliadição (moléculas do monômero são adicionadas uma a uma à cadeia de polímero). Devido à versatilidade do uso em diversas aplicações, o polipropileno tornou-se um dos polímeros (plásticos) mais importantes produzidos pela indústria química (VIANNA JR. *et al.*, 2006). Antes de 1950 o polipropileno era apenas conhecido como um óleo de cadeia ramificada de baixa massa molar. Em 1954 Giulio Natta conseguiu polimerizar propeno usando o catalisador de Ziegler e observou que o polipropileno obtido era composto de três estereoisômeros, como mostrado na Figura 2.3, com propriedades físicas bastante diferentes (MOORE, 1996):

- i. Polímero isotático – Quando todos os grupamentos metilas estão posicionados do mesmo lado da cadeia polimérica. Os processos, em geral, produzem este tipo de polipropileno.
- ii. Polímero sindiotático – Quando os grupamentos metilas estão alternados ao longo da cadeia polimérica.
- iii. Polímero atático – Quando os grupamentos metilas estão dispostos de forma aleatória na cadeia polimérica.

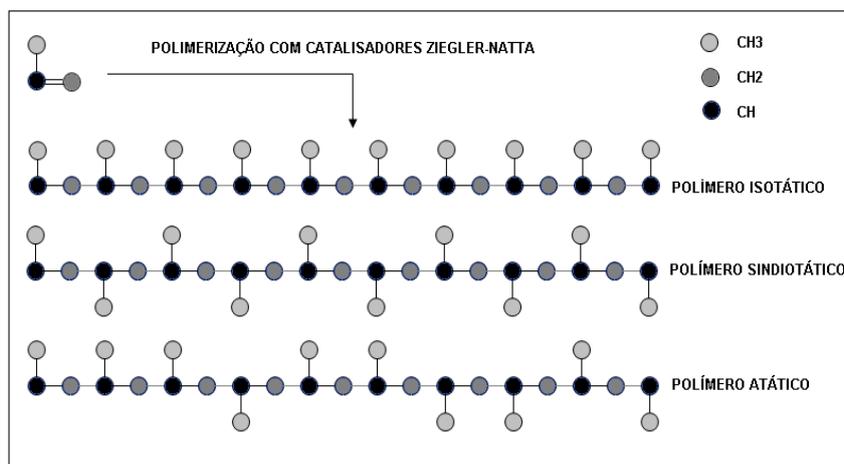


Figura 2.3: As possíveis estruturas dos estereoisômeros do polipropileno.

Desde o início de sua produção comercial em 1957, o polipropileno vem se destacando das demais resinas, devido à fácil moldabilidade, boa resistência a temperatura e às propriedades mecânicas intermediárias entre as do polietileno e as do poliestireno (PASQUINI, 2005).

Vários tipos de reatores podem ser usados na polimerização do propeno, como por exemplo, reatores do tipo leito fluidizado (CHOI e RAY, 1985a) CSTR (CHOI e RAY, 1988) ou reatores tubulares do tipo *loop* (ZACCA e RAY; 1993; REGINATO *et al.*, 2003; LUCCA *et al.*, 2008; LUO *et al.*, 2009; ZHENG *et al.*, 2011). Atualmente, os reatores tubulares do tipo *loop* são certamente os mais usados na produção comercial do polipropileno. Os processos têm se desenvolvido de forma continuada, procurando atender à demanda crescente por novos produtos a base do polipropileno, como fios, fibras, tecido de decoração, cordas, eletrodomésticos, sacarias, fitas, copos, potes descartáveis, utensílios domésticos, filmes para embalagens, dentre outras (PINTO *et al.*, 2012).

Vários trabalhos tratam do uso dos reatores *loop* nos processos de produção do polipropileno. No estudo de ZACCA e RAY (1993) apresentaram o reator *loop* como um equipamento subdividido em duas seções tubulares, que representam as regiões de reação, intercaladas por duas regiões de mistura perfeita, que representam as regiões de entrada de monômero e saída de produto. As regiões tubulares foram modeladas como reatores do tipo fluxo empistonado (PFR - *Plug Flow Reactor*) com mistura axial. Os autores concluíram que os balanços de massa e energia nesses sistemas estão fortemente acoplados e que as características térmicas podem ser de fundamental importância para descrever o comportamento dinâmico dos reatores tubulares do tipo *loop*. A Figura 2.4 mostra uma representação esquemática do reator *loop* estudado por Zacca e Ray.

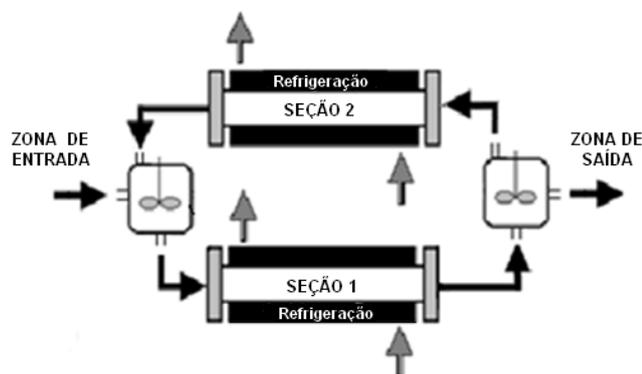


Figura 2.4: Diagrama simplificado do processo.

REGINATO *et al.* (2003) apresentaram um modelo dinâmico para os reatores tubulares do tipo *loop* com o objetivo de desenvolver um modelo capaz de representar a produção da planta e propriedades básicas importantes do polímero produzido. O reator *loop* foi modelado como um CSTR não ideal, para levar em conta as diferenças entre as concentrações na corrente de saída do reator e a concentração interna. Foi realizada uma análise de sensibilidade da influência do fator de descarga e apresentada uma metodologia para estimação de parâmetros a partir de dados reais de planta. Os autores concluíram que com a inclusão de um fator de descarga no modelo, aliado à alta recirculação interna no reator *loop* industrial, permite uma simplificação importante no modelo: a modelagem do reator *loop* como do tipo CSTR não ideal, cuja modelagem é mais simples. A Figura 2.5 mostra a representação esquemática do processo.

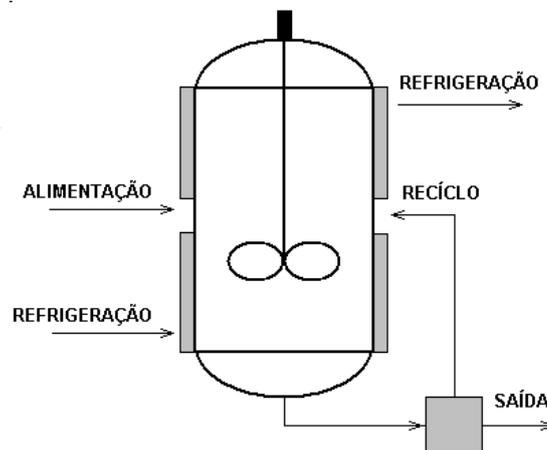


Figura 2.5: Diagrama simplificado de processo para um CSTR não ideal (REGINATO *et al.*, 2003).

LUO *et al.* (2007) estudaram o reator do tipo *loop* usado para a polimerização de propeno em fase líquida da *Fujian Petrochemical Company*. O objetivo deste trabalho foi desenvolver um modelo matemático preditivo para a distribuição da massa molar (MWD – *Molecular Weight Distribution*) e a distribuição do tamanho de partículas (PSD – *Particle Size Distribution*) durante a produção industrial de polipropileno em um reator *loop*. Os resultados da simulação do modelo no estado estacionário e dinâmico foram usados para analisar a influência dos parâmetros sobre a PSD do polímero final e concluíram que a PSD do polímero é grandemente afetada pela distribuição de tamanhos de partícula da alimentação e da temperatura de polimerização. A Figura 2.6 mostra a representação esquemática usada neste trabalho.

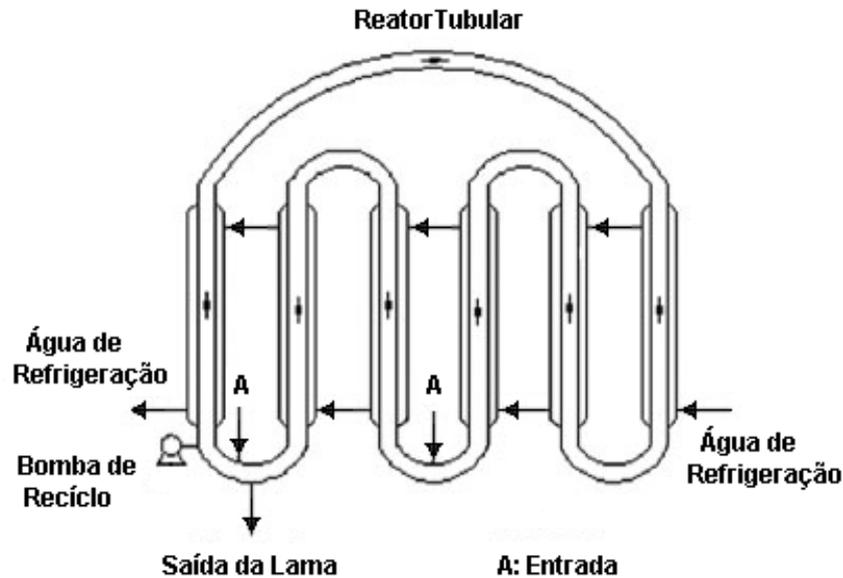


Figura 2.6: Diagrama simplificado do reator *loop* (LUO *et al.*, 2007).

LUCCA *et al.* (2008) estudaram os reatores do tipo *loop* usados para a polimerização de propeno em fase líquida em uma planta petroquímica. O objetivo deste trabalho foi descrever as principais variáveis de processo relacionadas ao controle de qualidade do processo de produção industrial. Concluíram que o modelo desenvolvido e apresentado no trabalho de MELO *et al.* (2001) e validado com dados industriais foi capaz de descrever satisfatoriamente a trajetória dinâmica das taxas de produção e de duas principais variáveis de processo relacionadas ao controle de qualidade, o índice de fluidez (MFI) e o solúveis em xileno (XS) durante as transições de *grades* e dentro da precisão experimental. O modelo indicou que a qualidade do polímero pode mudar significativamente ao longo do trem de reação e que a manipulação das correntes de entrada pode ser usada com sucesso para que se obtenham polímeros mais uniformes.

LUO *et al.* (2009) desenvolveram um modelo de balanço populacional para a predição da PSD do polipropileno produzido em reatores tubulares do tipo *loop*. Os resultados obtidos com o modelo demonstraram estar bem ajustados aos dados coletados em uma planta industrial. Os autores concluíram que a temperatura de polimerização e o tamanho das partículas de catalisador na alimentação exercem uma grande influência sobre a PSD do polímero. A Figura 2.7 mostra a representação esquemática usada neste trabalho.

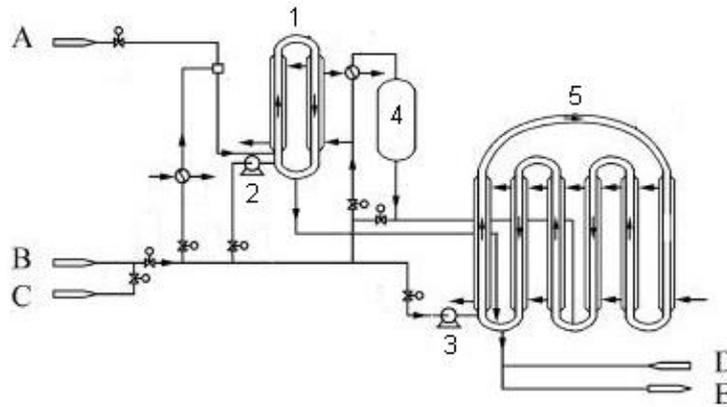


Figura 2.7: Diagrama simplificado do reator *loop Himont – Spheripol* (A – Catalisador, B – Propeno, C – Hidrogênio, D – Refrigeração (entrada), E – Refrigeração (saída), 1 – Reator *loop* de prepolimerização, 2, 3 – bomba, 4 – tanque pulmão, 5 – Reator *loop* principal) (LUO *et al.*, 2009).

LUO *et al.* (2010) desenvolveram um modelo dinâmico baseado nos balanços de massa e energia, em correlações de equilíbrio termodinâmico e na cinética das reações. O objetivo do trabalho foi avaliar a influência de algumas variáveis de estado, em especial a pressão, sobre a taxa de polimerização, as propriedades finais do polímero e a segurança do reator. Os resultados obtidos com a simulação do modelo mostram boa concordância com dados industriais disponíveis.

ZHENG *et al.* (2011) descreveram uma estratégia e uma metodologia para a modelagem do processo de polimerização do propeno. Zhen *et al.* propuseram e simularam um modelo no estado estacionário e dinâmico para predição das propriedades físicas e de equilíbrio de fases do sistema. Embora os resultados obtidos tenham alcançado um bom ajuste com os dados de planta, os autores concluíram que eram necessários mais dados e diferentes cenários para a validação completa do modelo.

2.3 – CATALISADORES ZIEGLER-NATTA USADOS PARA PRODUÇÃO DO POLIPROPILENO

Desde 1920, Karl Ziegler investigava uma nova classe de compostos organometálicos e sua aplicação na formação de ligações carbono-carbono. Em 1953, Karl Ziegler foi o primeiro a produzir polietileno utilizando uma mistura de $TiCl_4/Al(C_2H_5)_3$. Poucos, na época, deram a devida importância às descobertas de Ziegler. Entre as exceções estava Giulio Natta, professor do Instituto Politécnico de

Milão (Itália), que em março de 1954 conseguiu polimerizar propeno utilizando os catalisadores de Ziegler. Natta observou que o polipropileno obtido era composto de três estereoisômeros com propriedades físicas bastante diferentes. Em outubro de 1954, Ziegler também conseguiu sintetizar polipropileno utilizando seu catalisador. Em 1963 Karl Ziegler e Giulio Natta foram agraciados com o prêmio Nobel de Química. O termo Ziegler-Natta engloba uma grande variedade de catalisadores heterogêneos e são divididos em gerações. Cada uma das gerações representa um avanço particular e está intrinsicamente ligada à evolução dos processos produtivos (MOORE, 1996), e diferindo entre si principalmente pela atividade catalítica, índice de isotaticidade, estereoespecificidade e morfologia do polímero produzido (CERRUTI, 1999).

2.3.1 – Catalisadores de Primeira Geração

O catalisador de primeira geração, também conhecido como catalisador convencional, foi o primeiro a ser utilizado na polimerização estereoespecífica de olefinas. Consiste basicamente de tricloreto de titânio sólido (TiCl_3) cocristalizado com um haleto de alumínio AlCl_3 , como resultado da redução do tetracloreto de titânio (TiCl_4) com compostos organometálicos, como por exemplo TEA (trietilalumínio - $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$) ou DEAC (cloreto de dietilalumínio - $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$) (KISSIN e SIVAK, 1994; MOORE, 1996).

Como mostrado na Figura 2.8, o (TiCl_3) pode apresentar quatro tipos diferentes de estruturas cristalinas: hexagonal (α), linear (β), cúbica (γ) e uma estrutura intermediária (variando entre as formas hexagonal e a cúbica, δ). Conforme descrito por ZACCA (1995) as formas γ e δ são especialmente ativas na polimerização estereoespecífica de olefinas. A conversão entre as formas cristalinas do (TiCl_3) é feita através de tratamento térmico e moagem.

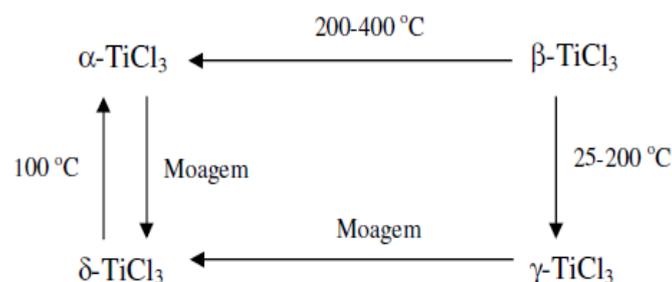


Figura 2.8: Conversão entre as formas cristalinas.

O catalisador de primeira geração ($\text{TiCl}_3/\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$) possui baixa produtividade (0,8 - 1,2 kgPP/g de catalisador). A atividade e a estereoespecificidade desses catalisadores são muito influenciadas pelo cocatalisador usado, mas o índice de isotaticidade do polipropileno obtido com este sistema catalítico varia de 70 a 90% (MARQUES, 1993; ODIAN, 2004). Devido à baixa atividade dos catalisadores Ziegler-Natta de primeira geração faz-se necessária a remoção de resíduos catalíticos e da fração não estereorregular do polímero após a reação (CERRUTI, 1999). A baixa isotaticidade exige a separação do polímero atático, para que o produto adquira as propriedades mecânicas desejadas. Além disso, a falta de um controle morfológico das partículas de polímero exigia processos complicados e caros para a separação do polímero formado do meio reacional (MOORE, 1996). MATOS *et al.* (2001) estudaram um método para avaliação quantitativa das constantes cinéticas com catalisadores Ziegler-Natta de primeira geração em polimerizações de polipropileno em lama. O método consistia de algumas etapas fundamentais, que incluía a proposição inicial de um plano experimental estatístico. O método proposto foi capaz de permitir a interpretação e a avaliação quantitativa das constantes cinéticas na polimerização de olefinas em um reator em escala de laboratório. Posteriormente, estas constantes foram inseridas em um simulador de processo para avaliar o comportamento real em uma planta industrial.

2.3.2 – Catalisadores de Segunda Geração

Com a finalidade de melhorar o desempenho de catalisadores Ziegler-Natta para polimerização de propeno, vários estudos conduzidos no início da década de 1970 levaram ao desenvolvimento dos catalisadores de segunda geração. O diferencial desses catalisadores foi a modificação do TiCl_3 por meio da adição de um composto doador de elétrons (base interna) introduzido na etapa de moagem do catalisador. A modificação resulta em um catalisador mais ativo e estereoespecífico que aqueles em que os doadores de elétrons são adicionados durante o processo de polimerização (base externa) como um terceiro componente. Tal modificação reduziu os níveis de resíduos catalíticos deixados no polímero, mas ainda era insuficiente para eliminar esta etapa do processo. A remoção do polímero atático, no entanto, pode ser eliminada de várias plantas industriais. Exemplos característicos destes catalisadores são aqueles produzidos pela Solvay, em que o catalisador é tratado com uma base de Lewis após a etapa de

redução, e pela Mitsubishi, em que o catalisador é tratado com uma base de Lewis na etapa de redução (MARQUES, 1993).

2.3.3 – Catalisadores de Terceira Geração

Tomando por base os estudos anteriores, parecia clara a necessidade de “expor” mais a superfície do catalisador ao meio reacional. Uma das formas possíveis era utilizar suportes catalíticos. Desde o início da década de 1960, vários estudos tentavam suportar os catalisadores de titânio em compostos como sílica, alumina, hidróxidos e hidróxi-cloreto de magnésio, para que tivessem altas atividades para o polietileno (PE) e para o polipropileno (PP). Na década de 1960, descobriu-se que o catalisador δ -TiCl₄/MgCl₂ + cocatalisadores eram muito ativos, tanto para o PE quanto para o PP. Na década de 1970, a adição de uma base de Lewis (doadores de elétrons) conferiu alta seletividade ao sistema catalítico (SAMSON *et al.*, 1999).

2.3.4 – Catalisadores de Quarta Geração

Os catalisadores de quarta geração possuem altos rendimento e isotaticidade. No início da década de 1980 uma nova combinação de doadores de elétrons (diéster-doador interno, e silanos-doador externo) melhorou significativamente o rendimento e a isotaticidade do polímero formado, possibilitando a comercialização do polímero atático juntamente com o polímero isotático, sem prejudicar as propriedades mecânicas do produto (MOORE, 1996). Esta geração de catalisadores apresentou avanço considerável no controle da morfologia, chegando, em alguns casos, a dispensar as etapas de extrusão e granulação do polímero (FISCH, 2004). A morfologia do catalisador é um tópico sensível do ponto de vista do processo industrial, já que existe uma grande similaridade entre as propriedades morfológicas do polímero e as do catalisador, por causa do fenômeno conhecido como replicação morfológica. A replicação morfológica decorre do crescimento homogêneo da partícula de polímero, à medida que a polimerização evolui (LIMA *et al.*, 2011).

2.3.5 – Catalisadores de Quinta Geração

Na segunda metade da década de 1980 foi apresentada uma nova geração de catalisadores à base de titânio suportados numa matriz de MgCl₂. Um novo tipo de

doador de elétrons interno foi usado (1,3-dieters) promovendo altos índices de isotaticidade e rendimento sem a necessidade de um doador externo (MOORE, 1996).

2.3.6 – Catalisadores de Sexta Geração

Os catalisadores de sexta geração também são conhecidos como catalisadores metallocênicos. Esses catalisadores são homogêneos e estereoespecíficos, obtidos pela combinação de complexos orgânicos de metais de transição (*e.g.*, Hf ou Zr complexados por derivados de anel ciclopentadienila) com um cocatalisador (*e.g.*, metil-aluminoxano - MAO), sendo capaz de gerar polipropileno tanto isotático como sindiotático com altos rendimento e especificidade. Esta descoberta gerou um enorme interesse, tanto na indústria como no meio acadêmico, devido à possibilidade de gerar produtos com propriedades até então não obtidas com outros catalisadores (MOORE, 1996). Como os catalisadores metallocênicos são solúveis, desenvolvem-se esforços para a criação de técnicas eficientes para a heterogeneização desses sistemas catalíticos (MATOS *et al.*, 2001).

2.4 – COMPONENTES DO SISTEMA CATALÍTICO

Nesta seção são apresentados os componentes principais do sistema catalítico do tipo Ziegler-Natta.

2.4.1 – Suporte

O uso de suportes em catalisadores Ziegler-Natta convencionais permitiu a eliminação da etapa de remoção do resíduo catalítico do material polimérico. Uma das funções do suporte catalítico é aumentar a área específica do catalisador exposta para a polimerização. A estrutura altamente porosa permite que se obtenham áreas específicas muito altas. Dentre os vários tipos de suportes usados na catálise estereoespecífica na polimerização do propeno (*e.g.*, MgCl₂, MgBr₂, MnCl₂, Cr₂O₃, Nb₂O₆, Sílica, entre outros) e o MgCl₂ é certamente o mais bem sucedido em aplicações industriais reais (BUSICO, 1986; MARQUES, 1993; MOORE, 1996; MONJI *et al.*, 2009).

2.4.2 – Cocatalisador

O cocatalisador é utilizado como um ativador de sítios. Os centros ativos são produzidos pela interação entre o catalisador sólido, que contém o metal de transição, e

o composto organometálico. Em altas concentrações de cocatalisador, ocorre uma diminuição da isotaticidade; enquanto que a baixas concentrações, a atividade catalítica é baixa. Por isso, existe normalmente uma concentração ótima em que tanto a isotaticidade quanto o rendimento são satisfatórios (MATOS *et al.*, 2001). Para o catalisador convencional (primeira geração), o ponto ótimo está situado em relações molares Al/Ti menores que um, enquanto que para catalisador suportado, a relação ótima fica normalmente entre 10 e 50. Mesmo sem adição de doador de elétrons externo, é possível obter isotaticidades maiores que 95% apenas ajustando a relação molar Al/Ti (MATOS *et al.*, 2001). Além disso, o cocatalisador é utilizado muitas vezes em excesso, Também para eliminar impurezas do sistema reacional por possuir alta reatividade com compostos que contenham hidroxilas (água, por exemplo), oxigênio, nitrogênio, compostos sulfurados e halogenados que são venenos poderosos para o catalisador.

2.4.3 – Doador de Elétrons

O doador de elétrons pode ser classificado de duas formas, sendo a primeira forma doador de elétrons interno e a segunda forma doador de elétrons externo. A função do doador de elétrons interno é a de reagir com parte dos sítios ativos (preferencialmente os menos específicos e ativos), para modificar a distribuição de espécies ativas e alterar a especificidade do catalisador (MOORE, 1996). A coordenação superficial do $TiCl_4$ com $MgCl_2$ resultou na geração de uma grande variedade de sítios ativos, sendo que apenas uma fração destes sítios era altamente isoespecífica para a produção de polipropileno. O doador de elétrons externo era adicionado à lama de catalisador antes do ponto de alimentação nos reatores com a finalidade de envenenar seletivamente os sítios não estereoespecíficos, transformando os sítios atáticos em sítios isotáticos (MOORE, 1996). A Figura 2.9 mostra alguns doadores de elétrons usados no sistema catalítico.

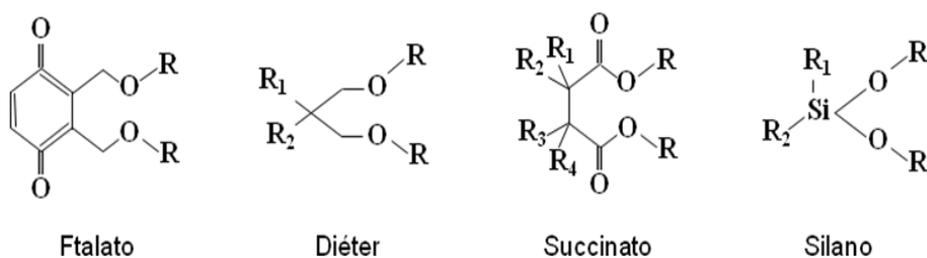


Figura 2.9: Doadores de elétrons usados no sistema catalítico (MOORE, 1996).

2.5 – OS PROCESSOS DE POLIMERIZAÇÃO DO PROPENO

Inicialmente os processos usados na polimerização do propeno foram projetados para lidar com as limitações impostas pelos catalisadores Ziegler-Natta de 1ª geração. Os quatro principais processos usados na polimerização do propeno são (MOORE, 1996; REGINATO; 2001):

- i. Processo de polimerização em lama (*slurry*);
- ii. Processo de polimerização em solução;
- iii. Processo de polimerização em massa (*bulk*);
- iv. Processo de polimerização em fase gasosa.

2.5.1 - Processos de Polimerização em Lama (*Slurry*)

O processo em lama é caracterizado pelo fato de o monômero se encontrar solubilizado no solvente, enquanto o polímero formado é insolúvel no meio. O solvente pode ser alifático, aromático ou mesmo o próprio monômero. Já o catalisador pode ser solúvel, coloidal ou heterogêneo.

O excelente controle de temperatura é um dos maiores atrativos deste processo, porque a capacidade de troca térmica é mais efetiva do que em processos em fase gasosa. A flexibilidade de operação dos reatores permite obter polímeros com diferentes propriedades e para diferentes aplicações comerciais. A produtividade no processo em lama é alta e os tempos de residência são relativamente curtos (0,5-2h). Entretanto, o processo apresenta como desvantagens a necessidade de reciclar o solvente, o que consome mais energia, e o inchamento do polímero com solvente, que reduz a taxa de polimerização e requer purificação mais completa do produto final (SEVERN *et al.*, 2005).

2.5.1.1 - Processo *Hercules*

Devido ao aumento na demanda por polipropileno, os processos de produção desta resina baseados em reatores em batelada foram sendo substituídos processos baseados em séries de reatores CSTR. Este processo ainda é comum para a produção comercial de homopolímero, copolímero aleatório e copolímero de impacto com catalisadores Ziegler-Natta (SOARES e HAMIELEC, 1996). Homopolímero pode ser obtido em um ou mais reatores em série, com iguais ou diferentes condições de

operação, para a obtenção de *grades* específicos em cada reator. Copolímeros aleatórios são obtidos injetando o comonômero juntamente com o monômero em condições de reação semelhantes às da produção de homopolímeros. A produção de copolímeros de alto impacto (heterofásicos) requer o uso de pelo menos dois reatores: no primeiro é produzida a matriz de polipropileno e no segundo são produzidas as inclusões de borracha (copolímero eteno/propeno). Uma das principais vantagens deste processo é o excelente controle de temperatura, por outro lado, o inchamento do polímero, com o solvente constitui o maior problema como já descrito (FISCH, 2004). Embora esta tecnologia resulte em custo elevado, quando comparada a processos mais modernos, ainda existem diversas plantas operando com essa tecnologia. No mundo, a causa principal de sua longevidade inclui características diferenciadas do polímero formado, como, por exemplo, a alta polidispersão que pode ser obtida (MOORE, 1996, REGINATO, 2001). A Figura 2.10 mostra esquematicamente esse processo.

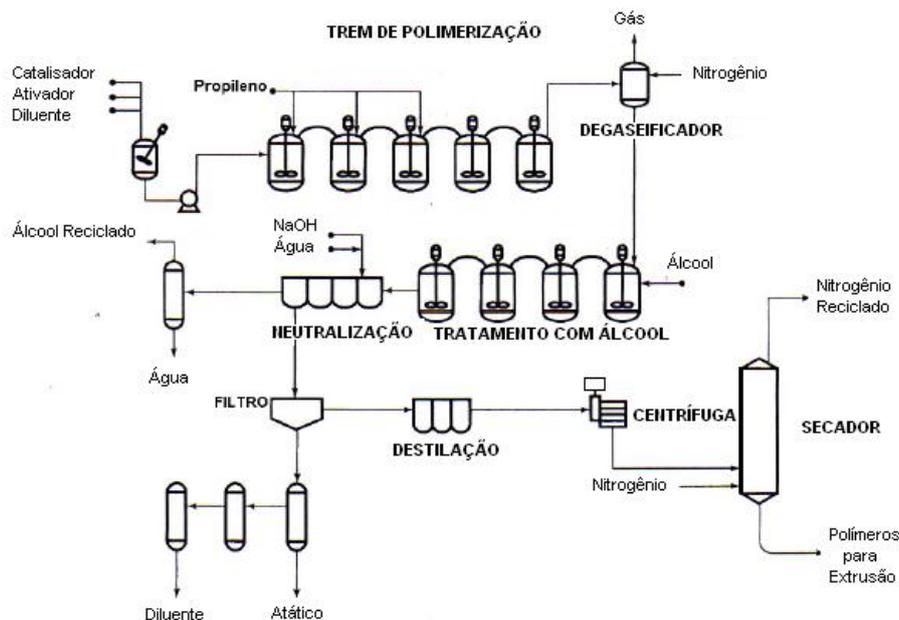


Figura 2.10: Processo de polimerização em lama – *Hercules* (MOORE, 1996).

2.5.2 – Processo de Polimerização em Solução

Neste processo de polimerização, monômero, polímero e solvente constituem uma solução homogênea operando a temperaturas acima de 140°C, para permitir a solubilização do polipropileno cristalino em hidrocarbonetos alifáticos utilizados como solvente (FISCH, 2004). O controle sobre a massa molar e a distribuição de massas molares e a facilidade de remoção do calor de reação são vantagens do processo em solução. No entanto, a viscosidade aumenta rapidamente com a concentração de

polímeros e o crescimento da cadeia polimérica, dificultando a obtenção de resinas de massa molar elevada. O alto consumo de energia para reciclar o solvente e a dispendiosa separação do polímero da solução fez este processo ser gradualmente substituído pelo processo em lama e em fase gasosa (LIMA *et al.*, 2011).

2.5.2.1 - Processo *Eastman*

O processo *Eastman*, apresentado na Figura 2.11, é o único exemplo de processo de polimerização em solução que comercializa o polipropileno cristalino (MOORE, 1996). Como os catalisadores convencionais de primeira geração não são suficientemente estereoespecíficos ou ativos nas temperaturas exigidas pela polimerização em solução, optou-se por um sistema catalítico modificado, contendo compostos de lítio. Os componentes catalíticos, monômero e solvente são continuamente alimentados no reator de polimerização. O monômero não reagido é removido por despressurização da solução e é reciclado. Solvente adicional é acrescentado para reduzir a viscosidade da solução, facilitando a remoção do catalisador residual por filtração. A solução é então concentrada em uma série de evaporadores. O polímero sólido é formado com o auxílio de uma extrusora desvolatizadora. Uma purificação adicional pode ser obtida extraindo-se o polímero sólido com heptano ou hidrocarboneto similar, e removendo-se também o polímero amorfo (atático). Este processo foi utilizado para produção de polipropileno com características físicas muito específicas, que não podiam ser obtidos em processo em lama (MOORE, 1996; REGINATO, 2001).

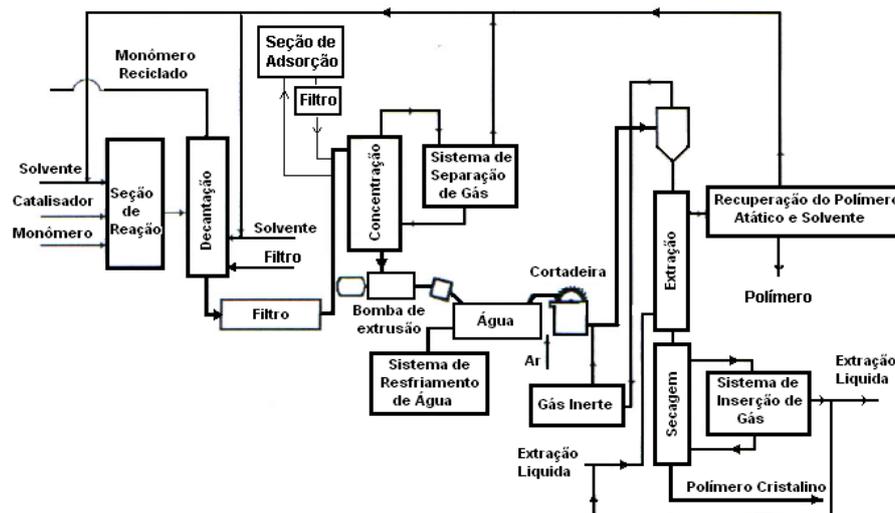


Figura 2.11: Processo de polimerização em solução - *Eastman* (MOORE, 1996).

2.5.3 – Processo de Polimerização em Massa (*Bulk*)

O processo de polimerização em massa emprega monômero liquefeito sob pressão e catalisador, sem qualquer diluente (MANO e MENDES, 1999). Processos que utilizam monômero líquido como meio de polimerização são frequentemente divididos em duas categorias: aqueles que utilizam reatores contínuos do tipo tanque agitado (CSTR) e aqueles que utilizam reatores do tipo *loop*. Em ambos os casos, as vantagens do uso de monômero líquido como meio de polimerização são a maximização da taxa de polimerização, devido à alta concentração de monômero, e a eliminação das etapas de purificação e recuperação do solvente. Pressão de operação em torno de 30 atm é exigida para manter o propeno na fase líquida a uma temperatura na faixa de 60 a 80°C. Os processos que utilizam esta tecnologia são os processos *Rexall*, *Philips* e *Spheripol* (MOORE, 1996).

2.5.3.1 - Processos *Rexall*

No início, o processo *Rexall* utilizava monômero líquido e catalisador de primeira geração em um reator do tipo tanque agitado (CSTR) para a polimerização. Dois inconvenientes desta tecnologia eram a extração do catalisador e a separação do polímero atático. A separação do polímero era feita em um ciclone, após a evaporação do monômero, que era recirculado após ser condensado num trocador de calor. Um dos principais avanços desta tecnologia ocorreu com o uso de catalisadores Ziegler-Natta de segunda geração (MOORE, 1996) que permitiu eliminar a etapa de remoção do polímero atático. A Figura 2.12 mostra esquematicamente este processo.

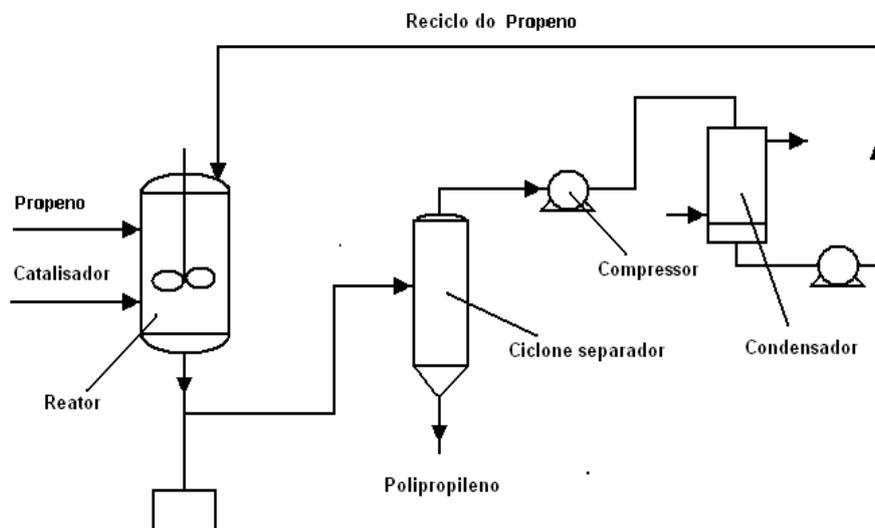


Figura 2.12: Processo de polimerização em massa - *Rexall* (MOORE, 1996).

2.5.3.2 - Processo *Spheripol*

A tecnologia *Spheripol* foi pela primeira vez industrializada pela Montedison em 1983. A segunda geração tecnológica foi desenvolvida pela Montell em 1995, também conhecida como tecnologia Basell (URDAMPILLETA *et al.*, 2006, ZHENG *et al.*, 2011). Esta tecnologia surgiu como consequência do desenvolvimento de catalisadores mais seletivos, com alto rendimento e estereoespecificidade (ZACCA, 1995). O processo *Spheripol* é comumente constituído por dois reatores tubulares do tipo *loop*, para a produção de homopolímero ou copolímero aleatório, e um ou dois reatores de leito fluidizado, para a produção de copolímeros de impacto (LATADO *et al.*, 2001; LUCCA *et al.*, 2008; ZHENG *et al.*, 2011). Algumas das vantagens relevantes desta tecnologia incluem a possibilidade de operação com altas concentrações de monômero, a eliminação da etapa de recuperação do solvente, a operação em condições mais brandas de temperatura e pressão, as altas taxas de transferência de calor provocada pela velocidade de escoamento da mistura reacional e pela relação volume/área do reator (ZACCA e RAY, 1993; REGINATO *et al.*, 2003) e a possibilidade de operação com altas concentrações de polímero (até 60% em massa) (FERRERO e CHIOVETTA, 1990).

O processo contém etapas de pré-tratamento da matéria-prima, de preparação do sistema catalítico, de condução do sistema reacional, de recuperação do monômero, de secagem do polímero e de extrusão. O sistema catalítico é composto por um catalisador tipo Ziegler-Natta suportado em cloreto de magnésio ($\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2$), um cocatalisador, geralmente trietil-alumínio ($[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]$), e um doador de elétrons (paraetoxetilbenzoato -PEEB). Estes catalisadores permitem a produção de partículas de polímero com características morfológicas controladas. Devido aos altos níveis de atividade catalítica, não é necessária a remoção do catalisador do polímero final. HAN-ADEBEKUN e RAY (1996) realizaram experimentos em um reator semi-batelada usando esse sistema catalítico ($\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2$, $[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]$) para avaliar formação de sítios a partir da interação do catalisador, cocatalisador, bem como a participação do monômero durante etapa de ativação do sítio na polimerização do eteno e propeno. MATOS *et al.* (2002) também realizaram um estudo detalhado sobre esse sistema catalítico (Ziegler-Natta de quarta geração) para avaliar as constantes cinéticas no processo de polimerização em massa do propeno.

Na etapa de preparo e pré-tratamento do catalisador, uma mistura do catalisador, cocatalisador, doador de elétrons mais um veículo, geralmente vaselina sólida, é colocada em contato num pequeno vaso agitado (pré-contato), onde ocorre a ativação do catalisador (REGINATO, 2001). O tempo de residência, a temperatura e velocidade de agitação determinam o rendimento do catalisador e a isotaticidade do polímero formado (MERQUIOR, *et al.*2002).

A etapa seguinte do processo consiste na pré-polimerização do propeno em condições mais brandas de temperatura e pressão. A mistura é admitida em um pequeno reator *loop* de pré-polimerização para o encapsulamento do catalisador com uma fina camada de polímero. Esta etapa é necessária por causa da alta reatividade do catalisador sendo importante para evitar a quebra violenta das partículas de catalisador em fragmentos muito pequenos, que geram partículas muito pequenas e disformes de polímero (MERQUIOR *et al.*, 2002). Além disso, a etapa de pré-polimerização evita o descontrole térmico de reação e a fusão do polímero produzido, que pode levar à aglomeração e à interrupção de operação (DEBLING e RAY, 1995; ZACCA e DEBLING, 2001). A pré-polimerização assegura a formação de partículas esféricas de polímero similares às do catalisador com rendimento catalítico satisfatório. MERQUIOR, *et al.*(2002) desenvolveram uma metodologia que permite avaliar a morfologia das partículas de polímero que são obtidas durante os momentos iniciais da polimerização.

O monômero, o sistema catalítico e o hidrogênio são alimentados de forma contínua no primeiro reator de polimerização. As condições típicas de operação são temperatura de 70 °C e pressão de 35 atm. A conversão obtida está relacionada à temperatura de operação e ao tempo de residência. Quantidades especificadas de monômero e hidrogênio são adicionadas à corrente de saída do primeiro reator, alimentada ao segundo reator de polimerização. O tempo de residência usualmente fica na faixa de 1 e 2h. O reator pode atingir altas taxas de produtividade (400 kg polipropileno/h/m³) com relativamente baixo custo energético (30 kW por tonelada de polipropileno) (ZACCA, 1995; REGINATO, 2001).

A lama efluente dos reatores é composta por partículas de polímero e monômero líquido, além de propano e hidrogênio. A separação do monômero e dos outros componentes na fase líquida é feita em um tubo aquecido (*flash pipe*). Um vaso *flash* é

responsável pela evaporação do líquido, aquecido com a injeção de vapor na camisa. Em seguida, esta corrente alimenta o degaseificador de alta pressão, para separar o restante de monômero que ainda pode estar adsorvido nas partículas de polímero. A corrente de topo do vaso *flash* contém monômero, que é condensado e bombeado de volta ao processo, juntamente com propeno fresco. O pó de polímero é recolhido no fundo do degaseificador e conduzido a um filtro de baixa pressão. Em seguida, o polímero seco passa pelo *steamer*, para a desativação do catalisador residual e eliminação dos hidrocarbonetos dissolvidos. O monômero ainda presente é comprimido e levado à seção de recuperação de monômero e reciclado ao processo. Em seguida, o polímero é direcionado à seção de extrusão, para formar os *pellets*, que é a forma usual de comercialização do polipropileno (MOORE, 1996, LUCCA, 2007).

Um dos pontos críticos neste processo é a condição do escoamento da mistura reativa. Os oligômeros, devido à solubilidade mais elevada, podem causar aumento da viscosidade do meio reacional, gerando aglomeração de partículas, o que dificulta o escoamento, fazendo com que a bomba perca eficiência e a reação fuja de controle. Estudos mostram, no entanto, que isto só ocorre quando taxas de recirculação são baixas (ZACCA e RAY, 1993). Quando se percebe que o escoamento é não uniforme, a alimentação dos reagentes deve ser interrompida, para evitar produzir material fora de especificação e posteriormente restabelecer as condições ideais. Em certas ocasiões, esta interrupção pode não ser realizada a tempo, gerando entupimento do reator. Neste caso, o tempo de parada pode ser extenso, exigindo abertura do reator e sua limpeza. Todos estes fatores reduzem a produtividade da unidade, aumentando o custo do produto (LUCCA, 2007). A Figura 2.13 mostra esquematicamente o processo *Spheripol*.

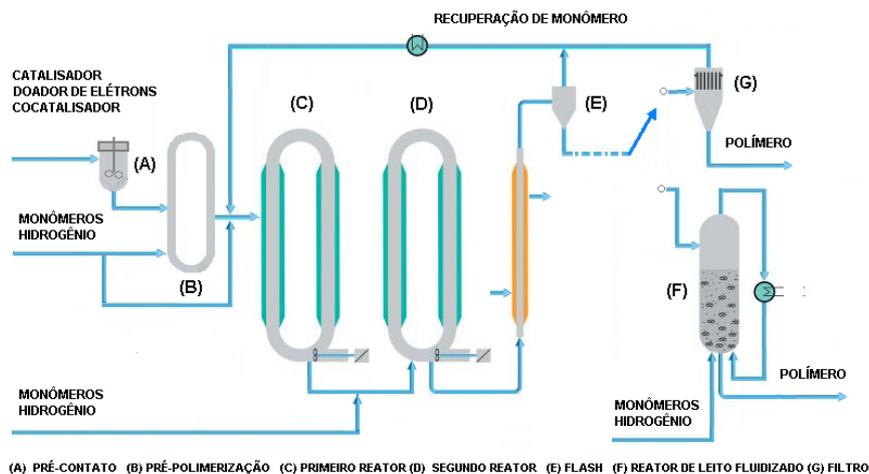


Figura 2.13: Processo de polimerização em massa (*Spheripol*).

2.5.4 - Processos de Polimerização em Fase Gasosa

Esse processo de polimerização é o mais moderno e recente; sendo empregado principalmente para a polimerização de monômeros gasosos (eteno e propeno) com iniciadores de coordenação de alta eficiência. Os materiais produzidos são mantidos na forma de partículas e suspensos em leito fluidizado com modo de operação contínuo (MANO e MENDES, 1999). O diferencial desse processo de polimerização está no fato de que não envolve nenhuma fase líquida na seção de reação. A polimerização acontece na interface entre o catalisador sólido e a matriz polimérica. A fase gasosa é responsável por suprir o sistema com monômero, promover a agitação nas partículas de polímero e retirar o calor gerado na reação (XIE *et al.*, 1994).

2.5.4.1 - Processo *Novolen*

O processo *Novolen* mostrado na Figura 2.14 utiliza um reator de leito agitado operando a uma pressão abaixo de 20 atm e temperaturas na faixa de 70 °C a 90 °C. Condições uniformes no reator são garantidas pela utilização de um agitador helicoidal, montado na base do reator. O monômero não reagido é condensado e reciclado, para remover o calor de polimerização. Devido à agitação mecânica (ao invés da fluidização), a recirculação do monômero é minimizada. Inicialmente o processo possuía apenas um reator para a produção de homopolímeros; entretanto, tecnologias para a produção de copolímeros de impacto, usando dois reatores em série, foram desenvolvidas na década de 1970. Este processo não contém seções de separação do polímero atático nem de remoção do catalisador (LUCCA, 2007).

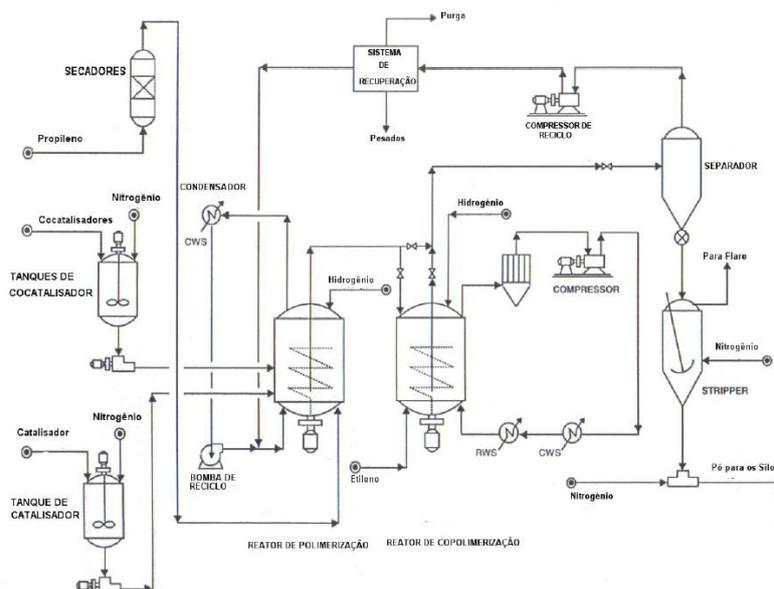


Figura 2.14: Processo *Novolen*

2.5.4.2 - Processo *Unipol*

O processo *Unipol* é constituído por um ou dois reatores de leito fluidizado. Apenas um reator é usado para produzir homopolímeros ou copolímeros aleatórios. Um segundo reator menor e em série é adicionado para a produção de copolímeros de impacto (MOORE, 1996; ZACCA e DEBLING, 2001; REGINATO, 2001). A Figura 2.15 mostra esquematicamente o processo *Unipol*.

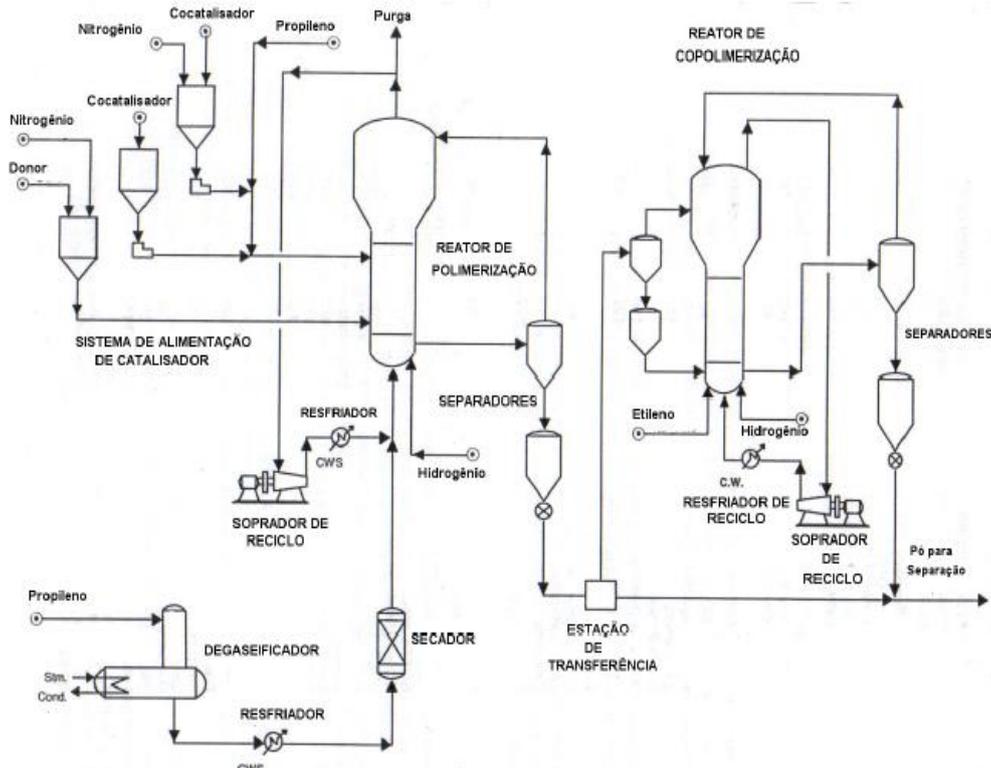


Figura 2.15: Processo *Unipol*

2.6 – CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste capítulo, o tema investigado neste trabalho de tese foi inserido dentro do cenário do processo em massa de polimerização do propeno. Apresentou uma revisão de alguns trabalhos que investigaram diferentes aspectos das reações de polimerização em reatores tubulares e do tipo *loop*, e da evolução e importância dos catalisadores Ziegler-Natta, amplamente utilizados na produção de olefinas e com papel fundamental na produção do polipropileno. Este trabalho de tese procura aprofundar cientificamente o estudo do processo de produção de polipropileno, via catalisador Ziegler-Natta em reatores tubulares do tipo *loop*, para prover um melhor entendimento sobre a dinâmica e a estabilidade do processo.

2.7 – NOTAÇÃO

Siglas

DEAC	Cloreto de dietilalumínio
LDPE	Poli(etileno de baixa densidade)
MAO	Metil-aluminoxano
MFI	Índice de Fluidez
MMA	Metacrilato de metila
MWD	Distribuição de massa molar
PE	Polietileno
PFR	Reator do tipo fluxo empistonado
PMMA	Poli(metacrilato de metila)
PP	Polipropileno
PSD	Distribuição de tamanho de partículas
PVC	Poli(cloreto de vinila)
RTD	Distribuição de tempos de residência
TEA	Trietilalumínio
XS	Solúveis em xileno

2.8 – REFERÊNCIAS

- ARAÚJO, C.L., SOARES, M., MELO, P.A.; PINTO, J. C., 2011 “Polimerização Radicalar Controlada Mediada por Nitróxido de Estireno/AMS e Estireno/MMA em Reator Tubular” *In: 11º CBPol Congresso Brasileiro de Polímeros*, 2011, Campos do Jordão. v. 1, pp. 1-6.
- ARAÚJO, P.H.H., de la CAL, J.C., ASUA, J.M., PINTO, J.C., 2001, “Modeling Particle Size Distribution (PSD) in Emulsion Copolymerization Reactions in a Continuous Loop Reactor”, *Macromolecular Theory and Simulations*, v. 10, n. 8, pp. 769-779.
- BAILLAGOU, P.E., SOONG, D.S., 1985, “Free-Radical Polymerization of Methyl Methacrylate at High Temperatures”, *Polymer Engineering and Science*, v. 25, n. 4, pp. 232- 244.

- BELKHIRIA, S., MEYER, T. e RENKEN, A., 1994, “Styrene Maleic Anhydride Copolymerization in a Recycle Tubular Reactor: Reactor Stability and Product Quality”, *Chemical Engineering Science*, v. 49, n. 24B, pp. 4981-4990.
- BUSICO, V.C., MARTINI, L., GRAZIANO, I., GRAZIANO, F., 1986, “Polymerization of propene in presence of $MgCl_2$ –supported Ziegler-Natta catalyst, 2°. Effect of the co-catalyst composition”, *Makromol.Chem*, v. 187, pp. 1115-1124.
- CABRAL, P.A., MELO, P.A., BISCAIA JR., E.C., LIMA, E.L., PINTO, J.C., 2003, “Free-Radical Solution Polymerization of Styrene in a Tubular Reactor-Effects of Recycling”, *Polymer Engineering and Science*, v. 43, n. 6, pp.1163-1179.
- CASTRO, J.M., LIPSHITZ, S.D., MACOSKO, C.W., 1982, “Laminar Tube Flow with a Thermosetting Polymerization”, *The American Institute of Chemical Engineer Journal*”, v. 28, n. 6, pp. 973-980.
- CERRUTI, L., 1999, “Historical and Philosophical Remarks on Ziegler-Natta Catalysts. A Discourse on Industrial Catalysis”, *International Journal for Philosophy of Chemistry*, v. 5, n. 1, pp. 3-41.
- CHOI, K.Y., RAY, W.H., 1985a, “The dynamic behavior of fluidized bed reactors for the solid catalyzed gas phase olefin polymerization”, *Chemical Engineering Science*, v. 40, n. 12, pp. 2261–2279.
- CHOI, K.Y., RAY, W.H., 1988, “The dynamic behavior of continuous stirred bed reactors for solid catalyzed gas phase olefin polymerization”, *Chemical Engineering Science*, v. 43, n. 10, pp. 2587–2604.
- DEBLING, J.A., RAY, W.H., 1995, “Heat and Mass Transfer Effects in Multistage Polymerization Processes: Impact Polypropylene”, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v.34, n. 12, pp. 3466–3480.
- FERRERO, A., CHIOVETTA, A.G., 1990 “Preliminary desing of a loop reactor for bulk propylene polymerization”, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*. v. 29, n. 3, pp.263-287.

- FISCH, A. G., Modelagem da Cinética de Polimerização em Lama de Eteno. Dissertação de M.Sc., DEQ/UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil, 2004.
- FLEURY, P.A., MEYER, T. e RENKEN, A., 1992, “Solution Polymerization of Methyl-Methacrylate at High Conversion in a Recycle Tubular Reactor”, *Chemical Engineering Science*, v. 47, n. 9-11, pp. 2597-2602.
- GERRENS, 1982a, “How to Select Polymerization Reactors – Part I”, *CHEMTECH*, June, pp. 380-383.
- GUIDOLINI, I. P., FONTES, C. E., PINTO, J. C. 2010, “Analysis of the Effects of Static Mixers in a Tubular Polymerization Reactor Using FCD” In: *14th Latin American CFD Workshop Applied to the Oil and Gas Industry*, 2010, Rio de Janeiro. 14th Latin American CFD Workshop Applied to the Oil and Gas Industry.
- HAMER, J.W., RAY, W.H., 1986, “Continuous Tubular Polymerization Reactors – I. A detailed model”, *Chemical Engineering Science*, v. 41, n. 12, pp. 3083-3093.
- HAN-ADEBEKUN, G.C., RAY, W.H., 1997, “Polymerization of Olefins Through Heterogeneous Catalysis. XVII. Experimental Study and Model Interpretation of Some Aspects of Olefins Polymerization Over a $TiCl_4/MgCl_2$ Catalyst.” *Journal of applied Polymer Science*, v. 65, pp. 1037-1052.
- JENSEN, K.F. e RAY, W.H., 1982, “The Bifurcation Behavior of Tubular Reactors”, *Chemical Engineering Science*, v. 37, pp. 199-222.
- KISSIN, Y.V., SIVAK, A.J., 1994, “Modification Mechanism in Olefin Polymerization Catalyst $TiCl_4/Mg_2$ – aromatic Ester – $Al(C_2H_5)$ ”, *Journal of Polymer Science*, v.22, n.12, pp. 3747-3758.
- LATADO, A., EMBIRUCU, M., MATTOS NETO, A.G., PINTO, J.C., 2001 “Modeling of end-use properties of poly(propylene/ethylene) resins”, *Polymer Testing*, v. 20, 419–439.
- LEHTONEN, J., KAPLIN, J., SALMI, T., HAARIO, H., VUORI, A., TIRRONEN, E., 1999, “Modeling and Scale-Up of a Loop Reactor for Hydrogenation Processes”, *Chemical Engineering Science*, v. 54, n. 13-14, pp. 2793-2798.

- LIMA, A.F., NELE, M., LIBERMAN, S. A., PINTO, J. C., 2011. “Produção de Copolímeros de Olefinas e Diolefinas com Catalisador Ziegler-Natta” *In: 11º CBPol Congresso Brasileiro de Polímeros*, Campos do Jordão, v. 1, pp. 1-6.
- LUCCA, E.A., 2007, *Modelagem e simulação de reatores industriais em fase líquida do tipo loop para polimerização de propileno*, Dissertação de mestrado, UNICAMP, Campinas, SP, Brasil.
- LUCCA, E.A., FILHO, R.M., MELO, P.A., PINTO, J.C., 2008, “Modeling and Simulation of Liquid Phase Propylene Polymerizations in Industrial Loop Reactors”, *Macromolecular. Symposia*, v. 271, pp.8–14.
- LUO, Z. H., ZHENG, Y., CAO, Z.K., WEN, S.H., 2007, “Mathematical Modeling of the Molecular Weight Distribution of Polypropylene Produced in a Loop Reactor”, *Polymer Engineering and Science*, pp.1643- 1649.
- LUO, Z.H., SU, P.L., WU, W., 2010, “Industrial Loop Reactor for Catalytic Propylene Polymerization: Dynamic Modeling of Emergency Accidents”, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 49, pp. 11232–11243.
- LUO, Z.H., SU, P.L., YOU, X.Z., SHI, D.P., WU, J.C., 2009, “Steady-State particle size distribution modeling of polypropylene produced in tubular loop reactors”, *Chemical Engineering Journal*, v.146, pp. 466-476.
- LYNN, S., HUFF, J.E., 1971, “Polymerization in a Tubular Reactor”, *The American Institute of Chemical Engineer Journal*”, v. 17, pp. 475-481.
- MANO, E.B., MENDES, L., 1999, *Introdução a Polímeros*, 2 ed., Editora Edgard Blücher.
- MARQUES, M. F. V., 1993, *Estudo das Copolimerizações de α -Olefinas e Dienos com Catalisador Ziegler-Natta Suportado em MgH₂*. Tese de Doutorado, IMA/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- MATOS, V., MATTOS NETO, A. G., PINTO, J. C., 2001 “Method for Quantitative Evaluation of Kinetic Constants in Olefin Polymerizations. 1. Kinetic Study of Conventional Ziegler-Natta Catalyst Used for Propylene Polymerizations”, *Journal of applied Polymer Science*, v. 79, pp. 2076-2108.

- MATOS, V., MATTOS NETO, A. G., PINTO, J. C., 2002, "Method for Quantitative Evaluation of Kinetic Constants in Olefin Polymerizations. 2. Kinetic Study of a High Active Ziegler-Natta Catalyst used for Bulk Propylene Polymerizations", *Journal of applied Polymer Science*, v. 86, pp. 3226-3245.
- MELO JR., P.A., 2000, *Dinâmica e Estabilidade de Reatores Tubulares de Polimerização com Reciclo*. Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- MELO, P.A., BISCAIA JR, E.C., PINTO, J.C., 2001a, "Thermal effects in loop polymerization reactors", *Chemical Engineering Science*, v. 56, pp. 6793-6800.
- 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, pp. 2805-2821.
- MELO, P.A., PINTO, J.C., BISCAIA JR, E.C., 2001b, "Characterization of the residence time distribution in loop reactors", *Chemical Engineering Science*, v. 56, pp. 2703-2713.
- MERQUIOR, D.M., LIMA, E.L., PINTO, J.C., 2002, "Modelagem do Processo de Fragmentação de Catalisadores Suportados durante a Pré- polimerização de Olefinas", *Polímeros*, v.12, n.3, pp. 220-227.
- MEYER, T., RENKEN, A., 1990, "Characterization of Segregation in a Tubular Polymerization Reactor by a New Chemical Method", *Chemical Engineering Science*, v. 45, n. 8, pp. 2793-2800.
- MONJI, M., ABEDI, S., POURMANHDIAN, S., TAROMI, F. A., 2009, "Effect of Prepolymerization on Propylene Polymerization", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 112, pp. 1863-1867.
- MOORE, E.P., 1996, *Polypropylene Handbook: Polymerization, Characterization, Properties, Processing, Applications*, New York, Hanser Publishers, Munich Vienna.
- NOGUEIRA, A.L., LONA, L.M.F., MACHADO, R.A.F., 2004, "Continuous Polymerization in Tubular Reactor with Prepolymerization: Analysis Using

- Two-Dimensional Phenomenological Model and Hybrid Model with Neural Networks”, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 91, pp. 871-882.
- NOGUEIRA, A.L., MACHADO, R.A.F., QUADRI, M.B., LONA, L.M.F., 2007, “Simulação Numérica Aplicada para Avaliar o Efeito da Pré-polimerização no Comportamento de Reatores Tubulares”, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 17, n. 3, pp. 250-257.
- ODIAN, G., 2004, *Principles of Polymerization*, 4th Ed., John Wiley & Sons, New York.
- OLIVEIRA JR., A.M., 1995, *Reatores Tubulares para Polimerização do Estireno em Solução: Simulação e Experimentos*, Dissertação de Mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- PASQUINI, N., 2005, *Polypropylene Handbook*, 2 ed., Munich, Editora Carl Hanser Verlag, p. 584.
- PINTO, J.C., MAGRINI, A., MELO, C. K., CASTOR JR., C.A., GAIOTO, C. C., SANTOS, D.P., BORGES, G., ROSA, I.S., DELGADO, J.J.S., SOUZA, M.N., OLIVEIRA, M.C.B.R., SOUZA, P.N., MELO JR. P.A., ADERNE, R., VASCONCELOS, S.M.R., 2012, *Impactos Ambientais Causados pelos Plásticos. Uma discussão científica sobre os mitos e os dados científicos*, 1 ed. E-papers, p. 296.
- REGINATO, A.S., 2001, *Modelagem e Simulação dos Reatores de Polimerização em Fase Líquida do Processo Spheripol*, Dissertação de Mestrado, UFRS, Porto Alegre, RS, Brasil.
- REGINATO, A.S., ZACCA, J.J., SECCHI, A.R., 2003, “Modeling and Simulation of Propylene Polymerization in Nonideal Loop Reactors”, *The American Institute of Chemical Engineer Journal*, v. 49, n. 10, pp. 2642-2654.
- SAMSON, J.J., BOSMAN, P.J., WEICKERT, G., WESTERTERP, K.R., 1999, “Liquid-Phase Polymerization of Propylene with a Highly Ziegler-Natta Catalyst. Influence of Hydrogen, Cocatalyst, and Electron Donor on the Reaction Kinetics”, *Journal of Polymer Science*, v.37, pp. 219-232.

- SCHORK, F.J., DESHPANDE, P.B., LEFFEW, K.W., 1993, *Control of Polymerization Reactors*, 1 ed., New York, Marcel Dekker, Inc.
- SEVERN, J. R., CHADWICK, J. C., DUCHATEAU, R., FRIEDERICHS, N., 2005, "Bound but Not Gagged - Immobilizing Single-Site α -Olefin Polymerization Catalysts", *Chemical Reviews*, v. 105, n. 11, p. 4073 - 4147.
- SOARES, J.B.P., HAMIELEC, A.E., 1996, "Copolymerization of olefins in series of continuous stirred tank reactors using heterogeneous Ziegler-Natta catalysts. I. General dynamic mathematical model", *Polymer Reaction Engineering*, v.4, pp. 153-191.
- TIEN, N.K., FLASCHEL, E., RENKEN, A., 1983, "The Thermal Bulk Polymerization of Styrene in a Tubular Reactor. Reactor Behavior and Product Properties", In: Reichert, K.H., Geiseler, W. (ed), *Polymer Reaction Engineering*, 1 ed., pp. 175- 205, New York, USA, Hanser Publishers.
- URDAMPILLETA, I., GONZÁLEZ, A., IRUIN, J.J., de la CAL, J.C. ASUA, J.M., 2006, "Origins of Product Heterogeneity in the Spheripol High Impact Polypropylene Process", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v.45, n.12, pp 4178–4187.
- VEGA, M.P., LIMA, E.L., PINTO, J.C., 1997, "Modeling and control of tubular solution polymerization reactors", *Computers and Chemical Engineering*, v. 21, pp. S1049-S1054.
- VEGA, M.P., LIMA, E.L., PINTO, J.C., 2000, "Control of a Loop Polymerization Reactor Using Neural Networks", *Braz. J. Chem. Eng.*, v. 17, no. 4-7.
- VIANNA JR., A.S., (2003), "*Reatores Tubulares de Polimerização: Caracterização da Fluidodinâmica, Modelagem e Simulação*", Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- VIANNA JR., A.S., BISCAIA JR., E.C., PINTO, J.C., 2006, "Flutuações estocásticas para a distribuição de tempos de residência em um reator tubular de polimerização", *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 16, n.1, PP. 19-25.

- WALLIS, J.P.A., RITTER, R.A., ANDRE, H., 1975a, “Continuous Production of Polystyrene in a Tubular Reactor: Part I”, *The American Institute of Chemical Engineer Journal*”, v. 21, n. 4, pp. 686-691.
- XIE, T., McAULEY, K. B., HSU, J. C. C., BACON, D. W., 1994, “Gas-Phase Ethylene Polymerization: Production Processes, Polymer Properties, and Reactor Modeling”, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v.33, n.3, pp. 449-479.
- ZACCA, J.J, RAY, W.H., 1993, “Modeling of the Liquid Phase Polymerization of Olefins in Loop Reactors”, *Chemical Engineering Science*, v. 48, n. 22, pp. 3743- 3765.
- ZACCA, J.J., 1995, *Distributed Parameter Modeling of the Polymerization of Olefins in Chemical Reactors*. Ph.D. Dissertation, University of Wisconsin at Madison, Madison, Wisconsin, USA.
- ZACCA, J.J., DEBLING, J.A., 2001 “Particle population overheating phenomena in olefin polymerization reactors”, *Chemical Engineering Science*, v. 56, pp. 4029-4042.
- ZACCA, J.J., DEBLING, J.A., RAY, W.H., 1996“Reactor the residence time effects on the multistage polymerization of olefins. I. Basic principles and illustrative examples, polypropilene”, *Chemical Engineering Science*, v. 51, pp. 4859-4886.
- ZHENG, Z.W., SHI, D.P., SU, P.L., LUO, Z.H., LI, X.J., 2011, “Steady-State and Dynamics Modeling of the Basell Multireactor Olefin Polimerization Process”, *Industrial Engineering Journal*, v.50, pp. 322-331.

CAPÍTULO 3

DINÂMICA DE SISTEMAS NÃO LINEARES DE INTERESSE DA ENGENHARIA QUÍMICA

Resumo: Neste capítulo apresenta-se uma pequena introdução sobre os fundamentos teóricos de sistemas dinâmicos não lineares e da Teoria de Bifurcações, uma revisão dos principais trabalhos que abordam a dinâmica e a estabilidade de reatores de polimerização e dos principais pacotes computacionais de simulação dinâmica capazes de fazer análise da estabilidade de sistemas de interesse da Engenharia Química.

3.1 - INTRODUÇÃO

Dentre os muitos sistemas de interesse da Engenharia Química que apresentam comportamento dinâmico complexo, os sistemas de polimerização são os mais importantes. Além da enorme importância da indústria de polímeros, as equações que descrevem estes sistemas parecem apresentar uma infinidade de padrões não convencionais de interesse teórico e prático (PINTO, 1991). RAY e VILA (2000) apresentaram uma revisão sobre o comportamento não linear encontrado nas reações de polimerização.

3.2 – INTRODUÇÃO À TEORIA DE SISTEMAS DINÂMICOS NÃO LINEARES

O primeiro passo para a investigação do comportamento dinâmico de sistemas não lineares é o desenvolvimento do modelo matemático. O modelo matemático descreve, por meio de equações, um sistema físico-químico real. Como observado por ARIS (1994), a formulação do modelo é uma questão de expressar as leis físicas, ou princípios de conservação, através de símbolos apropriados. A qualidade do modelo matemático depende tanto do grau de sofisticação empregado na concepção quanto de uma estimação bem feita dos parâmetros nele contidos. Na Engenharia Química, os modelos matemáticos são geralmente descritos por equações algébricas, equações diferenciais ordinárias e equações diferenciais parciais. As equações algébricas aparecem nos balanços de massa e energia no estado estacionário e nas expressões que descrevem equilíbrios termodinâmicos, por exemplo. Equações diferenciais ordinárias surgem nos problemas envolvendo balanços transientes de massa e energia de sistemas

concentrados; ou seja, aqueles nos quais as variáveis de estados não apresentam variação espacial. Equações diferenciais parciais são utilizadas nos problemas de sistemas distribuídos, nos quais as variáveis de estado dependem de pelo menos uma coordenada espacial.

Um sistema é dito estacionário, se as propriedades deste sistema não variam com o tempo, ou dinâmico quando se observam mudanças nas propriedades com o tempo. Do ponto de vista matemático, um sistema dinâmico é a forma de descrever a passagem no tempo de todos os pontos de certo espaço vetorial S , sendo S chamado de espaço das variáveis de estado. Formalmente, um sistema dinâmico é uma transformação na forma:

$$\begin{aligned} \psi_t : \mathbb{R} \times S &\rightarrow S \\ (t, \mathbf{x}_0) &\rightarrow \mathbf{x}_t \end{aligned} \quad (3.1)$$

onde t é o tempo e $\mathbf{x} \in S$ é o vetor de variáveis de estado.

É apropriado admitir que ψ é uma transformação contínua e continuamente diferenciável em relação à t ($\psi_t \in C^1$) e introduzir duas propriedades adicionais:

a) ψ_0 é a transformação identidade de S

$$\psi(0, \mathbf{x}_0) = \psi_0(\mathbf{x}_0) = \mathbf{x}_0 \quad (3.2)$$

b) A composição $(\psi_t \circ \psi_{t'}) = \psi_{t+t'}$ é válida para todo t e t' pertencentes a \mathbb{R}

$$\psi_t \circ \psi_{t'} = \psi(t, \psi(t', \mathbf{x}_0)) = \psi_t(\psi_{t'}(\mathbf{x}_0)) = \psi_{t+t'}(\mathbf{x}_0) = \psi(t+t', \mathbf{x}_0) \quad (3.3)$$

Pode ser então mostrado (PINTO, 1991) que todo sistema dinâmico definido pelas Equações (3.1-3) pode ser representado na forma:

$$\frac{d\mathbf{x}}{dt} = \mathbf{f}(\mathbf{x}) \quad (3.4)$$

$$\mathbf{x}(t) = \psi_t(\mathbf{x})$$

$$\mathbf{x}(0) = \psi_0(\mathbf{x}) = \mathbf{x}_0$$

sendo $t \in \mathfrak{R}$ o tempo, $\mathbf{x} \in \mathfrak{R}^n$ o vetor de variáveis de estado, \mathbf{f} uma transformação de S em um segundo espaço vetorial S' e \mathfrak{R} o conjunto das funções contínuas e com derivadas primeiras contínuas.

Do ponto de vista prático, um sistema dinâmico é a solução de um conjunto de equações diferenciais ordinárias ou parciais, com termos diferenciais no tempo, como definido abaixo:

$$\frac{dx}{dt} = f(x, \mu) \quad (3.5)$$

onde x é o vetor das variáveis de estado, μ é o vetor dos parâmetros, f é a função que foi convenientemente reescrita, de forma a explicitar a dependência em relação a certos parâmetros ou condições de operações, contidas no vetor de parâmetros. Alguns conceitos importantes relacionados à Teoria de Sistemas Não Lineares são apresentados nos parágrafos seguintes.

3.2.1 - Estabilidade Estrutural

Um sistema dinâmico é estruturalmente estável se sistemas vizinhos, obtidos a partir de perturbações sofridas pelo sistema original, têm uma estrutura dinâmica similar. De uma forma simplificada, pode-se dizer que um sistema é estruturalmente estável se, ao perturbá-lo com mudanças nos seus parâmetros, o número e a estabilidade dos atratores não mudam (SAVI, 2006).

3.2.2 - Estabilidade Assintótica

Uma solução estacionária é dita assintoticamente estável se o sistema dinâmico, ao sofrer uma pequena perturbação, apresenta uma resposta cujo desvio em relação à resposta original tende a zero, à medida que o tempo tende ao infinito. Pontos de equilíbrio assintótico estável são exemplos de atratores. O conjunto de todas as condições iniciais a partir dos quais as trajetórias convergem para o atrator considerado é chamado de domínio (ou base) de atração do atrator (PINTO, 1991; SAVI, 2006; MELO e PINTO, 2008).

3.2.3 - Estabilidade Segundo Lyapunov

A estabilidade segundo Lyapunov pode ser estudada segundo dois métodos. O primeiro método de Lyapunov, também conhecido como o método indireto, permite investigar a estabilidade local de um sistema não linear através do seu modelo linearizado. O segundo método de Lyapunov, também conhecido como o método direto, é baseado em um conceito análogo ao de energia (SAVI, 2006).

3.3 - A TEORIA DE BIFURCAÇÕES

O termo bifurcação é usado para descrever as mudanças de posição e das características qualitativas do ponto de equilíbrio ou estacionário, quando os parâmetros dos quais o sistema depende são perturbados. Assim, um ponto de bifurcação pode ser definido como qualquer sistema dinâmico estruturalmente instável que, uma vez perturbado, leva a sistemas com comportamento dinâmico distinto. De uma forma genérica, portanto, a Teoria de Bifurcações trata da identificação de sistemas dinâmicos estruturalmente instáveis e da determinação das estruturas estáveis que deles evoluem (PINTO, 1991).

A Teoria de Bifurcações é normalmente dividida em dois grupos distintos de resultados. O primeiro é referente à Teoria Local de Bifurcações (ou de Bifurcações Locais) e trata das mudanças que ocorrem com as trajetórias do espaço nas vizinhanças das soluções do sistema dinâmico. O segundo é a Teoria Global de Bifurcações e trata das mudanças que ocorrem com as trajetórias numa faixa extensa do espaço (ou Bifurcações Globais) (PINTO, 1991).

3.3.1 – As Técnicas de Continuação Paramétrica

A Teoria de Bifurcações faz uso frequente de um conjunto de métodos chamados de técnicas de continuação paramétrica (SEYDEL e HLAVÁČEK, 1987). Partindo de uma solução estacionária, certo parâmetro (chamado de parâmetro de continuação) é variado continuamente, ao mesmo tempo em que se calcula como aquela solução depende deste parâmetro.

As técnicas de continuação paramétrica são procedimentos numéricos que têm a finalidade de traçar ramos de soluções estacionárias ou periódicas de sistemas dinâmicos como funções de parâmetros relevantes do sistema. Estas técnicas podem ser usadas para monitorar mudanças de estabilidade dos pontos de equilíbrio ou soluções estacionárias e o surgimento de soluções múltiplas, à medida que um ou mais parâmetros do sistema dinâmico, são variados.

$$\frac{d\mathbf{x}(t)}{dt} = \mathbf{f}(\mathbf{x}, \boldsymbol{\mu}), \quad (3.5)$$

Um ponto fixo (também chamado de ponto de equilíbrio ou solução estacionária) do sistema é aquele que satisfaz a seguinte equação:

$$\mathbf{0} = \mathbf{f}(\mathbf{x}, \mu), \quad (3.6)$$

Considerando um sistema uni-paramétrico e conhecendo a solução estacionária inicial, $(\mathbf{x}_1^*, \mu_1^*)$. Pode-se calcular a derivada total da Equação (3.6) para escrever uma equação diferencial relacionando \mathbf{x} com μ , na forma:

$$\frac{\partial \mathbf{f}}{\partial \mathbf{x}} d\mathbf{x} + \frac{\partial \mathbf{f}}{\partial \mu} d\mu = \mathbf{0}$$

$$\frac{d\mathbf{x}}{d\mu} = - \left(\frac{\partial \mathbf{f}}{\partial \mathbf{x}} \right)^{-1} \cdot \frac{\partial \mathbf{f}}{\partial \mu}, \quad (3.7)$$

Admitindo-se que uma primeira solução estacionária inicial, $(\mathbf{x}_1^*, \mu_1^*)$, seja conhecida, deseja-se a partir dessa solução estacionária inicial obter outras soluções estacionárias, à medida que μ é variado. Em outras palavras,, deseja-se obter a sequência de soluções estacionárias:

$$(\mathbf{x}_1^*, \mu_1^*), (\mathbf{x}_2^*, \mu_2^*), (\mathbf{x}_3^*, \mu_3^*), \dots \quad (3.8)$$

De maneira geral, o problema da continuação paramétrica é obter, a partir de uma solução estacionária $(\mathbf{x}_j^*, \mu_j^*)$, uma nova solução estacionária $(\mathbf{x}_{j+1}^*, \mu_{j+1}^*)$. O método usado é do tipo predição-correção (KUBIČEK e MAREK, 1986). O cálculo de uma nova solução adicional é dividido em dois estágios sucessivos: um para estimar uma aproximação da solução $(\tilde{\mathbf{x}}_{j+1}^*, \tilde{\mu}_{j+1}^*)$ e outro para refinar esta aproximação e obter uma nova solução estacionária $(\mathbf{x}_{j+1}^*, \mu_{j+1}^*)$. A Equação (3.9) ilustra este procedimento

$$(\mathbf{x}_j^*, \mu_j^*) \xrightarrow{\text{predição}} (\tilde{\mathbf{x}}_{j+1}^*, \tilde{\mu}_{j+1}^*) \xrightarrow{\text{correção}} (\mathbf{x}_{j+1}^*, \mu_{j+1}^*) \quad (3.9)$$

Graficamente, este procedimento é ilustrado na Figura 3.2.

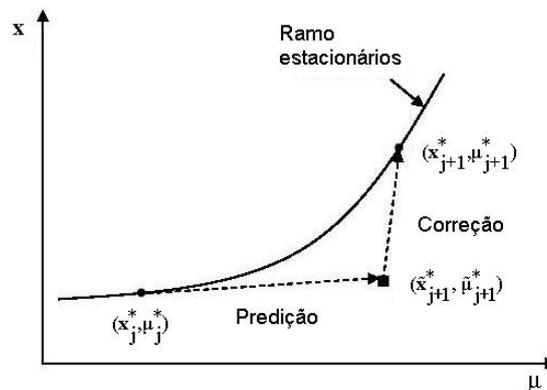


Figura 3.1 Ilustração do método de continuação paramétrica do tipo predição-correção.

Entretanto, o procedimento de continuação paramétrica descrito acima só teria sucesso nos pontos do ramo estacionário em que a matriz jacobiana do sistema ($\partial \mathbf{f} / \partial \mathbf{x}$) fosse regular (ou seja, pudesse ser invertida). Assim, este procedimento apresenta problemas de convergência em pontos singulares, o que indica a não adequação desta técnica para traçar a ramos de soluções estacionárias de sistemas dinâmicos com múltiplos estados estacionários.

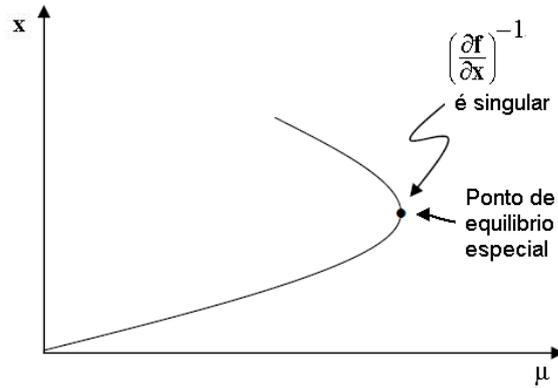


Figura 3.2 A matriz jacobiana é singular no ponto de equilíbrio especial.

Deste modo, é necessário um método que seja capaz de realizar a continuação de ramos mesmo na presença de pontos de equilíbrio especiais. KELLER (1977) desenvolveu um método para a continuação, utilizando o comprimento do arco do ramo estacionário como parâmetro principal. A razão para tal escolha é que, para uma curva qualquer, o seu comprimento de arco é um parâmetro que sempre cresce à medida que se avança em certa direção.

Seja s o comprimento de arco do ramo estacionário. Admitindo que tanto \mathbf{x} como μ são funções do comprimento de arco, isto é $\mathbf{x} = \mathbf{x}(s)$ e $\mu = \mu(s)$, a derivada total da Equação (3.5) pode ser escrita como:

$$\frac{\partial \mathbf{f}}{\partial s} = \frac{\partial \mathbf{f}}{\partial \mathbf{x}} \frac{d\mathbf{x}}{ds} + \frac{\partial \mathbf{f}}{\partial \mu} \frac{d\mu}{ds} = \mathbf{0}. \quad (3.10)$$

A Equação (3.10) define um sistema de n equações algébricas nas seguintes $(n+1)$ variáveis

$$\frac{dx_1}{ds}, \frac{dx_2}{ds}, \dots, \frac{dx_n}{ds}, \frac{d\mu}{ds}$$

que têm a interpretação de direções de variáveis de cada uma das novas variáveis dependentes do sistema, isto é x_1, x_2, \dots, x_n e μ no espaço $(n+1)$ -dimensional.

O comprimento de arco, no caso infinitesimal, é dado por:

$$ds^2 = dx_1^2 + dx_2^2, \quad (3.11)$$

Logo, para o caso $(n+1)$ -dimensional descrito acima, é possível escrever a Equação (3.10):

$$\left(\frac{dx_1}{ds}\right)^2 + \dots + \left(\frac{dx_n}{ds}\right)^2 + \left(\frac{d\mu}{ds}\right)^2 = 1. \quad (3.12)$$

que permite a solução do sistema de equações.

Assim, conhecida uma solução estacionária $(\mathbf{x}_j^*, \mu_j^*)$, pode-se calcular a matriz jacobiana e a derivada de \mathbf{f} em relação a μ neste ponto, ou seja:

$$\mathbf{J}^* = \left. \frac{\partial \mathbf{f}}{\partial \mathbf{x}} \right|_{(\mathbf{x}_j^*, \mu_j^*)} \quad \text{e} \quad \mathbf{f}_\mu^* = \left. \frac{\partial \mathbf{f}}{\partial \mu} \right|_{(\mathbf{x}_j^*, \mu_j^*)}.$$

Logo, pode-se resolver o seguinte sistema de equações algébricas:

$$\begin{cases} \mathbf{J}_j^* \cdot \left(\frac{d\mathbf{x}^*}{ds}\right)_j + \mathbf{f}_{\mu_j}^* \cdot \left(\frac{d\mu^*}{ds}\right)_j = \mathbf{0} \\ \left(\frac{d\mathbf{x}^*}{ds}\right)_j^T \left(\frac{d\mathbf{x}^*}{ds}\right)_j + \mathbf{f}_{\mu_j}^* \cdot \left(\frac{d\mu^*}{ds}\right)_j = 1 \end{cases}, \quad (3.13)$$

a partir da qual obtêm-se as direções de mudança das variáveis no espaço $(n+1)$ -dimensional na etapa de cálculo de j :

$$\left(\frac{d\mathbf{x}^*}{ds}\right)_j \quad \text{e} \quad \left(\frac{d\mu^*}{ds}\right)_j.$$

As soluções acima podem, então, ser usadas na forma discretizada:

$$\left(\frac{d\mathbf{x}^*}{ds}\right)_j \approx \frac{\mathbf{x}_{j+1}^* - \mathbf{x}_j^*}{\Delta s} \Rightarrow \mathbf{x}_{j+1}^* = \mathbf{x}_j^* + \left(\frac{d\mathbf{x}^*}{ds}\right)_j \cdot \Delta s, \quad (3.14)$$

$$\left(\frac{d\mu^*}{ds}\right)_j \approx \frac{\mu_{j+1}^* - \mu_j^*}{\Delta s} \Rightarrow \mu_{j+1}^* = \mu_j^* + \left(\frac{d\mu^*}{ds}\right)_j \cdot \Delta s$$

em que o tamanho do passo do procedimento de continuação, Δs , é definido convenientemente para cada caso específico. Como a nova solução estacionária predita é aproximada, considera-se esta como sendo apenas uma predição da nova solução, ou seja:

$$\tilde{\mathbf{x}}_{j+1}^* = \mathbf{x}_j^* + \left(\frac{d\mathbf{x}^*}{ds}\right)_j \cdot \Delta s, \quad (3.15)$$

$$\tilde{\mu}_{j+1}^* = \mu_j^* + \left(\frac{d\mu^*}{ds}\right)_j \cdot \Delta s$$

Assim, $(\tilde{\mathbf{x}}_{j+1}^*, \tilde{\mu}_{j+1}^*)$ são candidatos potenciais a estados estacionários. Qualquer solução estacionária do problema, por exemplo, $(\mathbf{x}_{j+1}^*, \mu_{j+1}^*)$ que é a nova solução buscada, deve satisfazer a:

$$\mathbf{f}(\mathbf{x}_{j+1}^*, \mu_{j+1}^*) = \mathbf{0}, \quad (3.16)$$

e a seguinte relação também deve ser satisfeita:

$$\left(\frac{d\mathbf{x}^*}{ds}\right)_j^T \cdot \left(\frac{d\mathbf{x}^*}{ds}\right)_j + \left(\frac{d\mu^*}{ds}\right)_j^2 = 1, \quad (3.17)$$

que pode ser aproximada por:

$$(\Delta \mathbf{x}_j^*)^T \cdot \left(\frac{d\mathbf{x}^*}{ds}\right)_j + (\Delta \mu_j^*)^T \cdot \left(\frac{d\mu^*}{ds}\right)_j = \Delta s, \quad (3.18)$$

$$\text{ou } (\mathbf{x}_{j+1}^* - \mathbf{x}_j^*) \cdot \left(\frac{d\mathbf{x}^*}{ds}\right)_j + (\mu_{j+1}^* - \mu_j^*) \cdot \left(\frac{d\mu^*}{ds}\right)_j = \Delta s, \quad (3.19)$$

Portanto, o sistema de equações algébricas necessárias para refinar a solução estacionária desejada:

$$\begin{cases} \mathbf{f}(\mathbf{x}_{j+1}^*, \mu_{j+1}^*) = \mathbf{0} \\ \left(\mathbf{x}_{j+1}^* - \mathbf{x}_j^* \right) \cdot \left(\frac{d\mathbf{x}^*}{ds} \right)_j + \left(\mu_{j+1}^* - \mu_j^* \right) \cdot \left(\frac{d\mu^*}{ds} \right)_j = \Delta s \end{cases}, \quad (3.20)$$

que é a última etapa do procedimento, chamada de etapa de correção.

A técnica da continuação paramétrica de ramos de soluções estacionárias pode ser utilizada como um método de análise da estabilidade de modelos não lineares. Durante o cômputo das soluções estacionárias, o espectro da matriz Jacobiana de \mathbf{f} é monitorado, a fim de averiguar a estabilidade do ponto de equilíbrio. Dentre as singularidades que podem ser encontradas durante o procedimento de continuação, duas são de especial importância: pontos limites (ou bifurcação estacionária) normalmente encontrada em problemas de Engenharia Química e pontos de bifurcação de Hopf (ou bifurcação dinâmica).

Quando um dos valores característicos reais da matriz Jacobiana de \mathbf{f} cruza o eixo imaginário do plano complexo, tem-se neste ponto que $d\mathbf{f}_x$ é singular e dois ramos de solução são originados. Estes pontos são conhecidos por pontos limites (LPs). Um diagrama de bifurcação típico do sistema investigado no Capítulo 6 desta tese é apresentado como exemplo na Figura 3.3 mostrando o ponto limite (●) e os ramos de soluções estáveis (—) e instáveis (----).

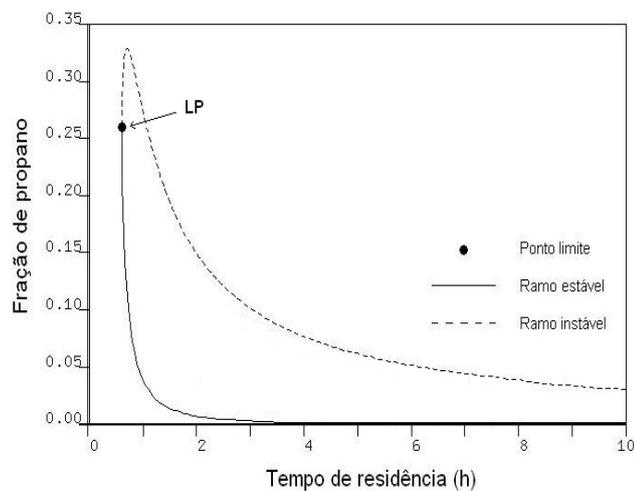


Figura 3.3 Ilustração do Diagrama de bifurcação, ponto limite e ramos de soluções estacionárias estáveis e instáveis para o reator contínuo do tipo tanque agitado.

Quando um par de valores característicos complexos conjugados cruza o eixo imaginário do plano complexo, ocorre uma bifurcação de Hopf (HB). No ponto de bifurcação de Hopf, o espectro de df_x possui um par de valores característicos puramente imaginários. Analogamente, um segundo exemplo investigado no Capítulo 6 desta tese é apresentado como exemplo na Figura 3.4.

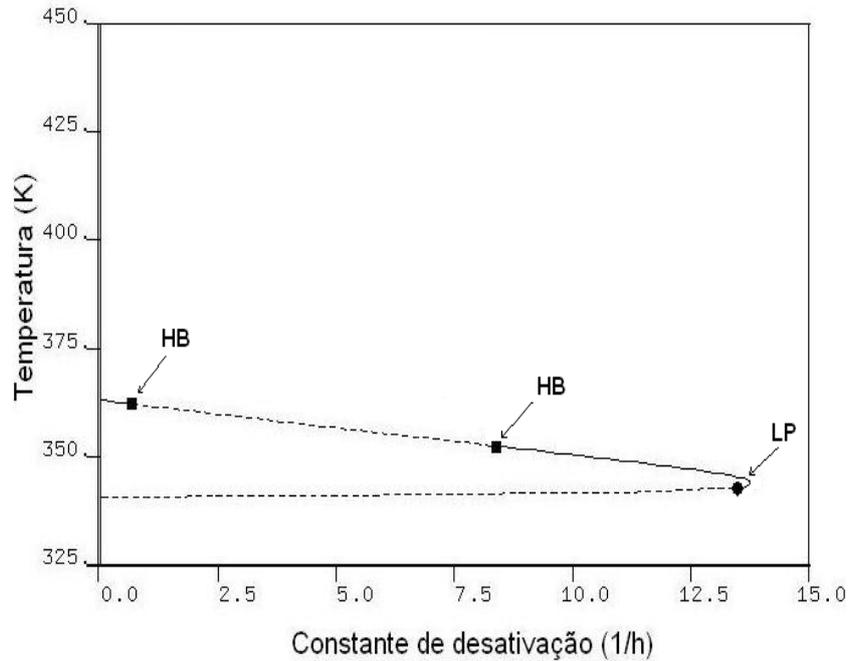


Figura 3.4 Ilustração do ponto limite e do par de pontos de bifurcação de Hopf para o reator contínuo do tipo tanque agitado.

Fisicamente, pontos limites estão associados com fenômenos de ignição-extinção (multiplicidade de estados estacionários), e pontos de bifurcação de Hopf indicam o surgimento de oscilações periódicas, autossustentadas no reator. Esses pontos são muito importantes para a compreensão de operação segura do processo.

Outro diagrama de bifurcações típico encontra-se na Figura 3.5, que mostra os ramos de soluções oscilatórias presentes na dinâmica do reator. Os ramos de soluções periódicas estáveis e instáveis são respectivamente descritos por (●) e (○) e originam-se a partir dos pontos de bifurcação de Hopf (HB). Os círculos na Figura 3.5 representam os pontos de máximo do movimento oscilatório que se origina no ponto de bifurcação de Hopf e se desenvolve em torno do estado estacionário instável.

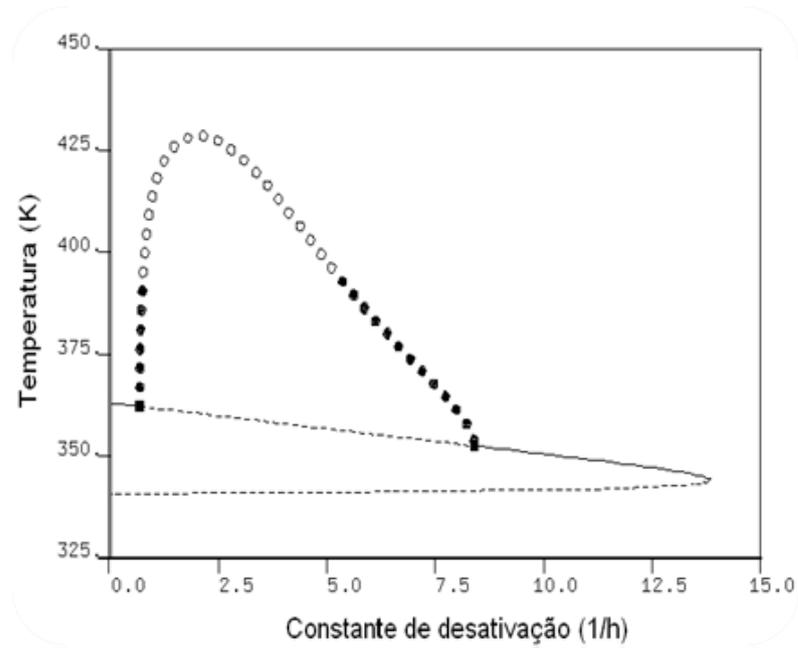


Figura 3.5 Ilustração das soluções periódicas estáveis e instáveis para o reator contínuo do tipo tanque agitado.

Outras bifurcações podem ocorrer em ramos de órbitas periódicas. A Figura 3.6 ilustra a ocorrência de bifurcação do tipo duplicação de período (PDP). No PDP, a solução periódica se “desdobra” e aparecem dois máximos e dois mínimos a partir de cada máximo e mínimo da solução periódica original. Uma revisão teórica detalhada da Teoria de Bifurcação pode ser encontrada em PINTO (1991) e MELO e PINTO (2008).

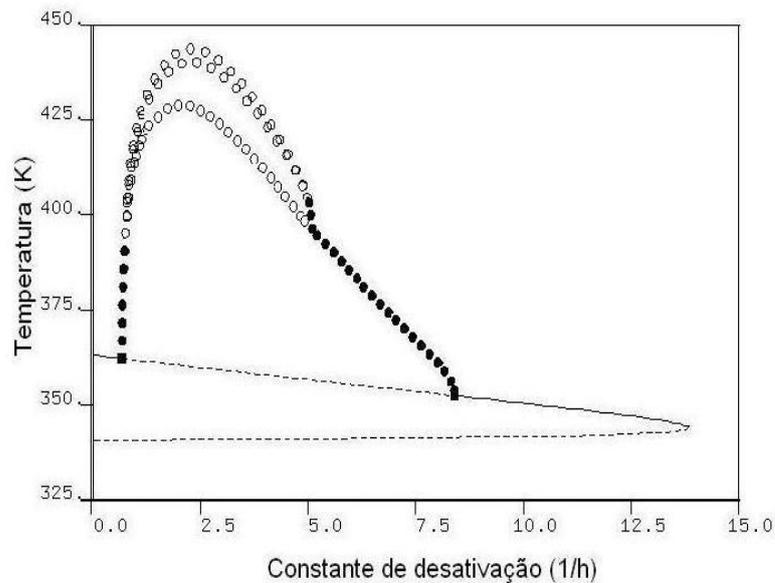


Figura 3.6 Ilustração de bifurcação do tipo PDP para o reator contínuo do tipo tanque agitado.

3.4 – REVISÃO DA LITERATURA NO ÂMBITO DA ESTABILIDADE DE REATORES DE POLIMERIZAÇÃO

Os primeiros registros de trabalhos publicados referentes a múltiplos estados estacionários e estabilidade em reatores químicos datam de 1918 (UPPAL *et al.*, 1974). Entretanto, formalmente somente com o trabalho publicado por VAN HEERDEN (1953), investigando a dinâmica de reatores do tipo CSTR com uma reação exotérmica de primeira ordem, o estudo da instabilidade e multiplicidades em sistemas químicos despertou a comunidade científica a pesquisar e publicar sobre o tema. BILOUS e AMUNDSON (1955; 1956) e ARIS e AMUNDSON (1958^a; 1958^b; 1958^c), inspirados pelo trabalho de Van Heerden, desenvolveram o formalismo necessário e contribuíram para quantificar os possíveis números de estados estacionários e a estabilidade das soluções obtidas, além de terem sido os primeiros a detectarem a possibilidade de comportamento periódico.

Muitos outros autores estudaram sistemas mais complexos de reação em tanques de mistura. Podemos citar os trabalhos de BOSCH e LUSS (1977), LEIB e LUSS (1981) e CHANG e CALO (1979), para sistemas de reações múltiplas, BALAKOTIAH e LUSS (1984) e FARR e ARIS (1986), para sistemas autocatalíticos LI e LI (1989) e SCOTT (1987). Em todos esses casos foram reportados múltiplos estados estacionários e soluções periódicas, mostrando que o comportamento complexo de sistemas de reação constitui uma regra.

Apesar dos progressos obtidos na compreensão do fenômeno da multiplicidade de estados estacionários, foi o um trabalho publicado por UPPAL *et al.* (1974) que tratou da análise detalhada do comportamento dinâmico do CSTR, constituindo o que hoje é chamado de problema clássico. Os autores também introduziram a Teoria de Bifurcações em problemas de Engenharia Química, apresentando uma série de possíveis diagramas de bifurcação dinâmica para o problema clássico, além de um conjunto de diagramas de fase que explicavam a dinâmica destes sistemas. Os autores concluíram que a teoria e o método de análise apresentado poderiam ser facilmente generalizados para outros tipos de sistemas, como de fato foi demonstrado com o passar do tempo.

Dentre as publicações que tratam deste assunto, podem ser destacados os trabalhos de PLANEAUX e JENSEN (1986), que investigaram a existência de soluções toroidais em sistemas de reação, JORGENSEN e ARIS (1983), SMITH *et al.* (1983),

MANKIN e HUDSON (1984), LAMBA e HUDSON (1987) que investigaram desenvolvimento de soluções caóticas em sistemas de reação.

O estudo da dinâmica de reatores foi naturalmente estendido a sistemas com parâmetros distribuídos (PINTO, 1991). Um trabalho pioneiro sobre o comportamento dinâmico de sistemas distribuídos de interesse da engenharia química foi apresentado por RAYMOND e AMUNDSON (1965) que investigaram a existência de múltiplos estados estacionários em reatores tubulares, levando em consideração os efeitos da difusão de calor no interior da partícula catalítica.

Willis Harmon Ray foi o pioneiro na utilização da Teoria de Bifurcação na engenharia das reações de polimerização (PAPAVASILIOU e TEYMOUR, 2005). Os processos de síntese de polímeros apresentam dificuldades particulares. Muitas polimerizações são caracterizadas por efeitos viscosos, pelas altas quantidades de calor liberadas (geralmente as reações de polimerização são muito exotérmicas) e pelas dificuldades da retirada desse calor. Estes fatores podem facilmente conduzir as reações a apresentarem múltiplos estados estacionários, estados estacionários instáveis, ciclos limites e dificuldades no controle.

HOFTYZER e ZWIETERING (1961) e VOLTER *et al.* (1966) estudaram reatores contínuos de polimerização via radicais livres do eteno a altas pressões e observaram que dentro de certas condições de operação estes reatores podem apresentar múltiplos estados estacionários e comportamento periódico. No entanto, os resultados obtidos não foram confirmados experimentalmente.

Mais tarde, analisando um sistema semelhante, MARINI e GEORGAKIS (1984) mostraram teórica e experimentalmente que os reatores de polimerização de eteno a alta pressão para produção de polietileno de baixa densidade não poderiam apresentar características de mistura perfeita, uma vez que o estado estacionário seria instável neste caso. Introduzindo elementos de segregação no modelo matemático, mostraram que o estado estacionário passava a ser estável e que os resultados experimentais obtidos estavam em concordância com os resultados apresentado pelo modelo.

JENSEN e RAY (1982a) estenderam o estudo de HEINEMANN e POORE (1981) e apresentaram um mapeamento bastante detalhado dos diferentes tipos de diagramas de bifurcação (estática e dinâmica) para uma reação irreversível de primeira

ordem com dispersão axial. Os autores concluíram que, apesar das análises terem sido feitas para um modelo pseudo-homogêneo com dispersão axial, elas poderiam ser generalizadas para modelos bifásicos em reatores de leito fixo.

Os primeiros autores a mostrarem a multiplicidade dos estados estacionários e o fenômeno da bifurcação em reatores de polimerização de eteno e propeno em leito fluidizado foram CHOI e RAY (1985). Neste trabalho os pesquisadores desenvolveram um modelo bastante detalhado para a polimerização de eteno em reatores de leito fluidizado para uma análise dinâmica e da estabilidade. Para a investigação da estabilidade, aplicaram a Teoria de Bifurcação e observaram a existência de múltiplos estados estacionários e de soluções oscilatórias periódicas. Nenhum resultado experimental foi reportado.

GAWDZIK e BEREZOWSKI (1987) estudaram um sistema adiabático em reatores com reciclo e apresentaram um estudo de multiplicidade. ADOMAITIS e ÇINAR (1988) aplicaram as Teorias, de Bifurcação e da Singularidade, para fazer um estudo de multiplicidade em reatores tubulares com recheio.

A primeira contribuição relevante ao estudo do sistema contínuo de polimerização em solução foi apresentado por WITTNER *et al.* (1965) (*apud* PINTO, 1991). Uma abordagem pioneira e sistemática do tema deve-se ao trabalho de JAISINGHANI e RAY (1977). Neste trabalho, os pesquisadores desenvolveram um modelo capaz de prever múltiplos estados estacionários e ciclos limites instáveis para as polimerizações de metacrilato de metila (MMA) e estireno. Mais tarde, SCHMIDT e RAY (1981) estenderam o modelo desenvolvido por Jaisinghani e Ray e detectaram teórica e experimentalmente a existência de soluções estacionárias múltiplas para a polimerização de MMA em condições isotérmicas, associando e atribuindo o fenômeno ao efeito gel. HAMER *et al.* (1981) foram os primeiros a apresentarem a existência de ciclos limites estáveis para esta classe de reatores de polimerização. SCHMIDT *et al.* (1984) estenderam os resultados prévios para o caso da operação não-isotérmica do reator e confirmaram experimentalmente a existência de ramos estacionários isolados (isoladas estacionárias). Este tipo de resposta também foi observada por ADEBEKUN *et al.* (1989) para o caso da polimerização de MMA. Este trabalho também apresentou a existência simultânea de mais de uma isola estacionária para certas condições de operação do reator. Deve-se salientar que este trabalho foi o primeiro a examinar as

respostas não lineares nas equações que caracterizam a distribuição de massas molares do polímero produzido.

TEYMOUR e RAY (1989, 1992a, 1992b) analisaram o comportamento dinâmico e a estabilidade da polimerização em solução do acetato de vinila (VA) em um CSTR em escala de laboratório e industrial. Os pesquisadores desenvolveram um modelo matemático detalhado para o estudo desse sistema. Detectaram a existência de oscilações autossustentadas teórica e experimentalmente. Dentre os resultados teóricos obtidos, pode-se destacar a existência de soluções periódicas múltiplas, de isolas de soluções periódicas e de comportamento caótico. Teymour e Ray também mostraram, usando análise de bifurcação, que os reatores em escala industrial podem apresentar fenômenos ainda mais complexos, incluindo isolas de ramos periódicos e comportamento caótico.

BALARAMAN *et al.* (1986) realizaram uma investigação teórica do processo da copolimerização do estireno e do MMA em um CSTR não isotérmico. Usaram os fundamentos da Teoria de Bifurcação para demonstrar teoricamente a existência e a evolução de múltiplos estados estacionários, quando um conjunto de parâmetros do sistema é perturbado.

KIM e CHOI (1990 e 1991) estudaram a reação de polimerização do estireno em dois reatores CSTR em série e mostraram que o sistema pode apresentar até cinco estados estacionários e dinâmica caótica. Estes comportamentos foram observados quando diferentes tipos de iniciadores foram misturados durante a polimerização do estireno.

FREITAS FILHO *et al.* (1994) abordaram o problema de uma forma geral. Neste trabalho o reator foi descrito de forma genérica, sem definir um sistema específico de reação, a fim de identificar a generalidade da multiplicidade de estados estacionários nestes reatores. Os pesquisadores concluíram que, em princípio, qualquer reator de polimerização em massa via radicais livres apresenta regiões de operação onde até cinco estados estacionários estão presentes e que um efeito gel pronunciado não é condição necessária para a existência de cinco estados estacionários múltiplos. Na verdade, estes autores observaram que quanto mais forte for o efeito gel, menor é a região onde cinco estados estacionários múltiplos estão presentes.

HYANEK *et al.* (1995) estudaram o comportamento dinâmico e a estabilidade do processo de polimerização do propeno. Baseado nos trabalhos de ZACCA e RAY (1993) e DEBLING *et al.* (1994) investigaram o comportamento do reator perturbando a razão de reciclo. Observaram, com auxílio através do diagrama de bifurcação usando a razão de reciclo como parâmetro de continuação principal que a diminuição da razão de reciclo em determinadas condições de operação leva a comportamento oscilatório quando esta se aproxima de 15.

McAULEY *et al.* (1995) mostraram que a adição de um sistema de recirculação de gás e de um sistema de troca térmica ao modelo de um reator em leito fluidizado possibilita o estudo mais detalhado do comportamento dinâmico e a localização de pontos de bifurcação. Além disso, foram estudados os efeitos da adição de um controlador da concentração de monômero ao sistema do reator, os efeitos das dinâmicas do trocador de calor e de seu tamanho e os efeitos das propriedades do catalisador e da composição do gás (monômero, comonômero e inerte) sobre a multiplicidade de soluções e o comportamento dinâmico do reator.

PINTO e RAY (1995a, 1995b) mostraram teórica e experimentalmente o comportamento oscilatório da copolimerização em solução de MMA e VA. Foi mostrado que reações de copolimerização podem apresentar respostas oscilatórias em faixas de condições de operação onde reações de homopolimerização são estáveis. Particularmente, os pesquisadores mostraram que a dinâmica deste sistema pode ser muito sensível às mudanças nas concentrações de alimentação. PINTO (1995) analisou detalhadamente o comportamento dinâmico deste sistema em escala industrial.

PINTO e RAY (1996) deram continuidade aos trabalhos anteriores, validando o modelo com resultados experimentais obtidos para a copolimerização de VA e MMA. Os pesquisadores estenderam o modelo a fim de permitir a análise dos efeitos dinâmicos induzidos pela presença de inibidores no ambiente reacional. As análises teóricas e experimentais conduzidas neste trabalho mostraram que a estabilidade de reatores contínuos de polimerização em solução pode ser extremamente sensível à presença de pequenas quantidades de inibidores na corrente de alimentação. A presença de inibidores pode induzir o desenvolvimento de operações instáveis, em particular, comportamento oscilatório e condições de multiplicidade de estados estacionários. Os autores verificaram que a presença de inibidores pode mudar o número de estados

estacionários do sistema, causando uma modificação das bacias de atração da condição estacionária desejada, que eventualmente pode levar a mudanças na operação do reator.

DADEBO *et al.* (1997) demonstraram que sem um controlador *feedback* de temperatura, os reatores de polimerização em fase gasosa são suscetíveis a estados estacionários instáveis, ciclos limite e estados estacionários inaceitáveis de altas temperaturas. Neste trabalho, a habilidade dos controladores projetados para estabilizar os *setpoints* desejados é determinada usando técnicas de análise de bifurcação.

RUSSO e BEQUETTE (1998) analisaram a multiplicidade de estados estacionários na polimerização de estireno, visando a estudar a operabilidade do reator. Neste trabalho, a capacitância da camisa de refrigeração do reator foi considerada, visto que a vazão volumétrica do fluido refrigerante é a variável principal para o controle da temperatura do reator. Estes autores observaram a existência de regiões inoperáveis do reator, a altas e baixas temperaturas de operação. BEARD e TLACUAHUAC (1999) investigaram aspectos relativos à polimerização de MMA. Curvas típicas com multiplicidade de estados estacionários foram apresentadas.

GARCÍA e TLACUAHAUC (2000) analisaram a estabilidade de operação dos reatores de poliestireno de alto impacto. Com auxílio da construção de diagramas de bifurcação, estes autores mostraram que reatores industriais de produção de poliestireno de alto impacto operam na proximidade de regiões instáveis de operação.

MELO *et al.* (2000, 2001c e 2003) apresentaram um estudo do comportamento não linear das reações de polimerização em solução via radicais livres. Vários parâmetros de operação foram utilizados para uma análise de estabilidade utilizando a Teoria de Bifurcação. Fenômenos não lineares comuns, como multiplicidade de estados estacionários e oscilações autossustentadas, foram observados para várias combinações dos parâmetros de operação do reator. Os autores observaram a ocorrência de fenômenos mais complexos a baixas razões de reciclo, mostraram que a transição da operação sem reciclo para a operação com recirculação de material é marcada pelo aparecimento de soluções oscilatórias. Dentre estas, oscilações caóticas foram observadas, embora confinadas a uma região bastante estreita dos parâmetros de operação do reator. Em determinadas condições de operação, observaram também que até sete estados estacionários são possíveis no reator. A análise não linear do reator

também permitiu constatar a importância dos parâmetros térmicos e da bomba de reciclo sobre a estabilidade do sistema.

RAY e VILLA (2000) discutiram os parâmetros de reação mais relevantes para uma grande variedade de processos de polimerização, além dos fenômenos de múltiplos estados estacionários, oscilações sustentadas e dinâmicas não lineares que surgem rotineiramente na prática industrial. Os pesquisadores afirmaram que os comportamentos não lineares encontrados dependem do polímero produzido, do tipo de cinética de polimerização, do tipo de reator, do número e natureza das fases, do sistema de remoção de calor e também do tipo de agitador utilizado. Dessa forma, os autores mostraram que entender esses fenômenos constitui uma importante e desafiante tarefa para os engenheiros de reações poliméricas.

OLIVEIRA *et al.* (2003) investigaram o comportamento dinâmico e estabilidade do processo de produção do polipropileno que utiliza um CSTR com correntes de reciclo e purga. Os pesquisadores mostraram que a razão de reciclo desempenha um papel fundamental na operação da planta. Ainda, os diagramas de bifurcação apresentados foram similares aos reportados por BILDEA *et al.* (2000) e KISS *et al.* (2002). VON CLAUSBRUCH (2005) realizou um estudo desse processo, utilizando o programa computacional AUTO_DAE. Esse trabalho teve como objetivo analisar a estabilidade do reator e testar uma versão modificada do AUTO. Em suas investigações, concluíram que os diagramas de bifurcação obtidos com o AUTO_DAE utilizando a formulação das equações algébrico-diferenciais, apresentaram comportamento idêntico àqueles obtidos com as versões de sistemas descritos por equações diferenciais ordinárias dos modelos do AUTO-97 (DOEDEL *et al.*, 1997).

KISS *et al.* (2003) apresentaram um estudo sobre a dinâmica e a estabilidade de um reator tubular de polimerização com reciclo em condições isotérmica e exotérmica, aplicado a um processo caracterizado pelo mecanismo cinético de radicais livres. Os autores observaram o aparecimento de bifurcação transcítica para reações de primeira ordem isotérmicas e múltiplos estados estacionários para reações consecutivas, quando se admitem efeitos térmicos. Os resultados obtidos com um PFR com uma corrente de reciclo foram similares aos obtidos em um trabalho anterior que usaram um CSTR com uma corrente de reciclo (KISS *et al.*, 2002).

PAPAVASILIOU e TEYMOUR (2005) apresentaram uma análise de bifurcação para polimerizações contínuas não lineares via radicais livres, sujeitas à formação de gel. Os pesquisadores mostraram que existem muitas formas distintas de bifurcações no sistema estudado, exibindo curvas em S e na forma de cogumelo, múltiplas estruturas de isola e múltiplas transições críticas de formação de gel.

SALAU *et al.* (2005) realizaram um estudo detalhado sobre o comportamento dinâmico de um reator industrial de polimerização em leito fluidizado, com a localização de pontos de bifurcação e estabilização do sistema com controlador PID projetado por técnicas convencionais de otimização no domínio da frequência. Os resultados obtidos na análise dos comportamentos dinâmicos demonstraram que, ao operar com a temperatura do leito em malha aberta, o reator industrial de polimerização em fase gasosa está propenso ao aparecimento de estados estacionários instáveis, ciclos limites e estados estacionários inaceitáveis a altas temperaturas. Porém, os autores observaram que o uso de estratégias de controle apropriadas para fechar a malha de temperatura do leito evita instabilidade do reator e, como consequência comportamentos dinâmicos indesejáveis.

RODRIGUES (2011) apresentou um estudo detalhado sobre a dinâmica e estabilidade de reatores contínuos de polimerização do tipo tanque agitado, aplicados em processos em solução via mecanismo cinético de radicais livres. Os resultados obtidos, a partir das simulações do reator, utilizando-se um modelo matemático genérico para representar esses sistemas, possibilitaram a realização de uma análise geral dos fenômenos dinâmicos encontrados nessa classe de reatores. A partir desses resultados, foi possível concluir que dinâmica complexa é um comportamento intrínseco dos reatores contínuos de polimerização em solução via radicais livres, uma vez que eles podem ocorrer independentemente do tipo de iniciador e monômero utilizados, para uma faixa considerável dos parâmetros de operação.

OECHSLER (2012) baseado no trabalho de RODRIGUES (2011) desenvolveu um modelo de micromistura para realizar uma análise de bifurcação completa do sistema, dando atenção especial ao efeito do parâmetro de micromistura no comportamento não-linear do reator. A análise de bifurcação tomando o parâmetro de micromistura como parâmetro de continuação mostrou que múltiplos estados estacionários e oscilações periódicas são observadas sob condições parcialmente

segregadas de micromistura. Estes resultados indicaram que o comportamento dinâmico desta classe de reatores é mais complexo do que tem sido mostrado até agora.

ROSA *et al.* (2012) estudaram o processo de polimerização do propeno da tecnologia *LIPP* (para detalhes, consultar Capítulo 6). Os pesquisadores propuseram e incluíram ao modelo proposto por OLIVEIRA *et al.* (2003), um balanço de energia e um termo de desativação catalítica para uma investigação mais detalhada do comportamento dinâmico e da estabilidade do processo. Os diagramas de bifurcações estática e dinâmica mostraram que pequenas variações na atividade do catalisador provocaram o aparecimento de instabilidades operacionais no processo, gerando oscilações autossustentadas e comportamento caótico em amplas regiões operacionais.

3.5 – OS PRINCIPAIS PACOTES COMPUTACIONAIS DE CONTINUAÇÃO PARAMÉTRICA

Esta seção apresenta a Tabela 3.1 e um resumo dos principais pacotes computacionais utilizados para realizar a continuação paramétrica em problemas de bifurcação de sistemas de equações algébricas (EA), equações diferenciais ordinárias (EDO) e equações algébrico-diferenciais (EAD) e equações diferenciais parciais (EDP) (SEYDEL, 1984; OURIQUE *et al.*, 2001 e VON CLAUSBRUCH, 2005).

Tabela 3.1: Principais pacotes computacionais e as respectivas equações envolvidas.

Pacote	Tipos de Sistemas	Disponibilidade do Código
DIVA	EA, EDO, EAD	Fechado
POLYRED	EA, EDO, EAD	Fechado
DERPAR	EA	Livre
DERPER	EA	Livre
PITCON	EA	Fechado
PEFLOQ	EA, EDO	Fechado
LOCBIF	EDO	Fechado
HOMPACK	EDO	Livre
ALCON	EA	Livre
BIFPACK	EA, EDO, EDP	Fechado
CONT	EDO	Livre

Tabela 3.1: Continuação

Pacote	Tipos de Sistemas	Disponibilidade do Código
AUTO97	EA, EDO, EAD, EDP	Livre
AUTO-DAE	EA, EDO, EAD, EDP	Livre
AUTO-07p	EA, EDO, EAD, EDP	Livre
MATCONT	EDO	Fechado

O código DIVA (HELGET e GILLES, 1994; MOHL *et al.*, 1997) (*apud* VON CLAUSBRUCH, 2005), surgiu no final da década de 80 e foi idealizado pelo professor Gilles, da Universidade de Stuttgart na Alemanha. POLYRED (HYANEK *et al.*, 1995) é usado para estudar o desempenho do método de continuação. O código é capaz de fazer estimação de parâmetros, otimização e análise da estabilidade. DERPAR (KUBIČEK e MAREK, 1986), DERPER (HOLODINIOK e KUBIČEK, 1984), PEFLOQ (ALUKO e CHANG, 1984), BIFPACK (SEYDEL e HLAVACEK, 1987), PITCON (RHEINBOLDT e BURKARDT, 1983a, 1983b), LOCBIF (KHIBNIK *et al.*, 1993), CONT (SCHREIBER, 1995) são usados para análise de estabilidade e de orbitas periódicas. HOMPACK (WATSON *et al.*, 1987) é capaz de analisar sistemas do tipo funções polinomiais e fazer a análise da estabilidade no estado estacionário. ALCON (DEUFLHARD *et al.*, 1987) é capaz de fazer a análise de bifurcação simples e de pontos limites. AUTO-DAE (VON CLAUSBRUCH, 2005) é um pacote desenvolvido no Programa de Engenharia Química da COPPE/UFRJ para realizar análise de estabilidade de sistemas descritos por equações algébrico-diferenciais. Trata-se de uma extensão do pacote AUTO97 (KUBIČEK e MAREK, 1986), sendo capaz de realizar análise de bifurcação de sistemas semi-implícitos de EADs. O AUTO-07p (DOEDEL *et al.*, 2009) já sofreu várias alterações ao longo desses anos e a última versão foi disponibilizada em 2007, escrito em linguagem de programação Fortran77, C e Fortran90C. MATCONT (DHOOGHE *et al.*, 2008) é um pacote desenvolvido em Matlab e utilizado para realizar a continuação paramétrica em problemas de bifurcação de EDOs. O trabalho de pesquisa para o desenvolvimento do pacote começou em 2000, mas somente em 2003 surgiram as primeiras publicações. O MATCONT é capaz de computar ramos de soluções estacionárias, bifurcação do tipo ponto limite, bifurcação

do tipo Hopf, bifurcação do tipo duplicação de período, bifurcação do tipo toro, fazer continuação ciclo limite, bifurcação do tipo *cusp*, dentro outras funcionalidades.

3.5.1 – O Pacote Computacional AUTO

O AUTO é um dos programas computacionais mais utilizado para análise de estabilidade de sistemas dinâmicos não lineares (OURIQUE, 2000). O AUTO utiliza a continuação ao longo do pseudo-comprimento de arco do ramo de soluções de modo extremamente robusto, sendo capaz de realizar a continuação paramétrica de praticamente todos os tipos de soluções, incluindo pontos estacionários e órbitas periódicas.

3.5.1.1 - Habilidades do AUTO97

O AUTO97 (DOEDEL *et al.*, 1997), escrito em linguagem de programação Fortran, pode realizar a análise de bifurcação de sistemas de equações algébricas na forma $\mathbf{f}(\mathbf{x}, \mu) = 0$. Para este tipo de equação, o AUTO97 é capaz de:

- ✓ Computar ramos de soluções estacionárias;
- ✓ Localizar pontos e computar automaticamente ramos de bifurcação;
- ✓ Localizar pontos de bifurcação de Hopf e fazer sua continuação em dois parâmetros;
- ✓ Localizar pontos limites e fazer a continuação em dois parâmetros para os mesmos, além de outras habilidades que não serão utilizadas e abordadas neste trabalho.

Sistemas de equações diferenciais ordinárias na forma:

$$\frac{d\mathbf{x}(t)}{dt} = \mathbf{f}(\mathbf{x}(t), \mu) \text{ também podem ser investigados.}$$

Para este tipo de equação, o AUTO97 é capaz de:

- ✓ Computar ramos de soluções estacionárias;
- ✓ Computar ramos de soluções periódicas estáveis e instáveis e computar os multiplicadores de Floquet, que determinam a estabilidade ao longo destes ramos.

- ✓ O início do cômputo de soluções periódicas é automaticamente gerado a partir do ponto de bifurcação de Hopf;
- ✓ Localizar pontos especiais, bifurcações com período duplo, bifurcação tipo toro, ao longo dos ramos de soluções periódicas;
- ✓ Fazer a continuação de pontos limites e bifurcações com períodos duplos em dois parâmetros. A continuação de órbitas de período fixo também é possível, sendo esta a maneira mais fácil de computar curvas de órbitas homoclínicas, se o período for suficientemente grande, além de outras habilidades que não serão utilizadas e abordadas neste trabalho.

Pode-se também computar a solução estacionária de equações diferenciais parciais na forma:

$$\frac{\partial \mathbf{x}(t, z)}{\partial t} = \mathbf{D} \cdot \frac{\partial^2 \mathbf{x}(t, z)}{\partial z^2} + \mathbf{f}(\mathbf{x}(t, z), \mu),$$

com as devidas condições de contorno e inicial, sendo \mathbf{D} uma matriz que contém as constantes de difusão.

Para realizar a continuação de curvas estacionárias, o AUTO97 utiliza uma técnica clássica de predição-correção de passo variável (KUBIČEK e MAREK, 1986), desde que o usuário forneça um estado estacionário inicial e escolha um ou mais parâmetros de continuação do modelo matemático do sistema. Além de traçar ramos estacionários e detectar o aparecimento de pontos especiais, como pontos limites (LPs) e pontos de bifurcação de Hopf (HB), o AUTO97 também é capaz de realizar a continuação de órbitas periódicas e traçar a localização de LPs e HB utilizando uma técnica de continuação em dois parâmetros.

3.5.1.2 Habilidades do AUTO_DAE

Considera-se o sistema semi-implícito abaixo:

$$\frac{d\mathbf{x}(t)}{dt} = \mathbf{f}(\mathbf{x}(t), \mathbf{y}(t), \mu),$$

$\mathbf{0} = \mathbf{g}(\mathbf{x}(t), \mathbf{y}(t), \mu)$, em que \mathbf{f} e \mathbf{g} são os vetores de funções não lineares n -e m -dimensionais, respectivamente, e $\mathbf{x} \in \mathcal{R}^n$, $\mathbf{y} \in \mathcal{R}^m$ as variáveis de estado diferenciais e algébricas, respectivamente. A notação pode ser ainda mais simplificada, da seguinte forma:

$$\mathbf{B} \cdot \frac{d\hat{\mathbf{x}}(t)}{dt} = \hat{\mathbf{f}}(\hat{\mathbf{x}}(t), \hat{\mathbf{y}}(t), \mu),$$

sendo $\mathbf{B} \in \mathfrak{R}^{n+m, n+m}$ e posto $(\mathbf{B}) < (n+m)$, $\hat{\mathbf{f}} = [\mathbf{f} \ \mathbf{g}]^T \in \mathfrak{R}^{n+m}$, $\hat{\mathbf{x}} = [\mathbf{x} \ \mathbf{y}]^T \in \mathfrak{R}^{n+m}$.

O pacote AUTO_DAE é capaz de realizar análise de bifurcações de sistemas de equações diferenciais semi-implícitas e de índice 1. Este novo código computacional AUTO_DAE possui um dispositivo para a caracterização estrutural do sistema de EAD. Um novo vetor (UPRIME) foi adicionado em todas as equações diferenciais do sistema, a fim de distingui-las das equações algébricas do problema (NASSIM *et al.*, 2004; VON CLAUSBRUCH, 2005 e VON CLAUSBRUCH *et al.*, 2006).

3.5.1.3 - Habilidades do AUTO-07p

O AUTO-07p (DOEDEL *et al.*, 2009) é o sucessor dos pacotes AUTO97 e AUTO2000 e está escrito em Fortran. É necessário pelo menos um compilador Fortran 90 para compilar o AUTO-07P. Alguns exemplos de compiladores são GNU (gratuito - sistema Linux), Fortran 95 (gfortran). O pacote apresenta um novo visual gráfico (*PyPlaut, Plaut04*) e contém muitas das características do AUTO2000, incluindo alocação dinâmica de memória e a habilidade de usar arquivos do usuário escritos em C.

3.6 - CONSIDERAÇÕES FINAIS

A revisão aqui apresentada mostrou um grande número de trabalhos publicados, envolvendo estudos acerca da dinâmica não linear de reatores de polimerização. Foram encontrados vários estudos envolvendo multiplicidade de estados estacionários, ciclos limites, islas estacionárias e periódicas e órbitas não periódicas. Entretanto, poucos trabalhos publicados envolvem um estudo mais detalhado sobre o estudo da estabilidade de reatores tubulares do tipo *loop* na polimerização em massa do propeno. Este trabalho de tese procura preencher esta lacuna. Faz-se uso da Teoria de Bifurcação e apresentam-se resultados validados com dados industriais reais.

3.7 - REFERÊNCIAS

ADEBEKUN, A.K., KWALIK, K.M. e SCHORK, F.J., 1989, "Steady-State Multiplicity During Solution Polymerization of Methyl Methacrylate in a CSTR", *Chemical Engineering Science*, v. 44, n. 10, pp. 2269-2281.

- ADOMAITIS, R.A., ÇINAR, A., 1988, "The bifurcation behavior of an autothermal packed bed tubular reactor", *Chemical Engineering Science*, v. 43, n.4, pp. 887-898.
- ALUKO, M., CHANG, H., 1984, "PEFLOQ: An Algorithm for the Bifurcational Analysis of Periodic Solutions of Autonomous Systems", *Computers and Chemical Engineering*, v.8, n. 6, pp. 355-365.
- AMUNDSON, N.R., RAYMOND, L.R., 1965, "Stability in distributed parameter systems", *The American Institute of Chemical Engineer Journal*, v. 11, n.2, pp. 339-350.
- ARIS, R., 1994, *Mathematical Modeling Techniques*, 1 ed., New York, Dover Publications, Inc.
- ARIS, R., AMUNDSON, N.R., 1958a "An analysis of chemical reactor stability and control - I: The possibility of local control, with perfect or imperfect control mechanisms", *Chemical Engineering Science*, v. 7, n. 3, pp. 121-131.
- ARIS, R., AMUNDSON, N.R., 1958b "An analysis of chemical reactor stability and control - II: The evolution of proportional control", *Chemical Engineering Science*, v. 7, n. 3, pp. 132-147.
- ARIS, R., AMUNDSON, N.R., 1958c "An analysis of chemical reactor stability and control - III: The principles of programming reactor calculations. Some extensions", *Chemical Engineering Science*, v. 7, n. 3, pp. 148-155.
- BALAKOTIAH, V., LUSS, D., 1984, "Global analysis of the multiplicity features of multi-reaction lumped-parameter systems", *Chemical Engineering Science*, v. 39, n.5, pp. 865-881.
- BALARAMAN, K.S., KULKARNI, B.D., MASHELKAR, R.A., 1986, "Nonisothermal bulk copolymerization of styrene and methyl methacrylate in a CSTR: Multiplicity and stability analysis", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 31, n. 3, pp. 885-900.
- BEARD, A.S. e TLACUAHUAC, A.F., 1999, "Effect of Process Design/Operation on the Steady-State Operability of a Methyl Methacrylate Polymerization

- Reactor”, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 38, n. 12, pp. 4790-4804.
- BILDEA, C.S., DIMIAN, A.C., IEDEME, P.D., 2000, “Nonlinear behavior of reactor-separator-recycle systems”, *Computational Chemical Engineering* v. 24, n.2, pp. 209-215.
- BILOUS, O., AMUNDSON, N.R., 1955, “Chemical reactor stability and sensitivity”, *The American Institute of Chemical Engineer Journal*”, v. 1, n. 4, pp. 513-521.
- BILOUS, O., AMUNDSON, N.R., 1956, “Chemical reactor stability and sensitivity: II. Effect of parameters on sensitivity of empty tubular reactors”, *The American Institute of Chemical Engineer Journal*”, v. 2, n.1, pp. 117-126.
- BOSCH, B.V, LUSS, D., 1977, “Uniqueness and multiplicity criteria for an n th order chemical reaction”, *Chemical Engineering Science*, v. 32, n.2, pp. 203-212.
- CHANG, H.C., CALO, J.M., 1979, “Exact criteria for uniqueness and multiplicity of an n th order chemical reaction via a catastrophe theory approach”, *Chemical Engineering Science*, v. 34, n.3, pp. 285-299.
- CHOI, K.Y., RAY, W.H., 1985 “The dynamic behavior of fluidized bed reactors for solid catalyzed gas phase olefin polymerization”, *Chemical Engineering Science*, v.40, pp. 2261-2279.
- DADEBO, S. A., BELL, M. L., McLELLAN, P. J. e McAULEY, K. B., 1997, “Temperature control of industrial gas phase polyethylene reactors”, *Journal of Process Control*, v. 7, n. 2, pp. 83-95.
- DEBLING, J. A., HAN, G. C., KUIJPERS, F., VERBURG, J., ZACCA, J. J., RAY, W. H. 1994, “Dynamic Modeling of Product Grade Transitions for Olefin Polymerization Processes”, *The American Institute of Chemical Engineer Journal*”, v. 40, n. 3, pp. 506-520.
- DEUFLHARD, P., FIEDLER, B., KUNKEL, P., 1987 “Efficient Numerical Path-Following Beyond Critical Points”, *SIAM Journal on Numerical Analysis*, v. 24, pp. 912 – 927.

- DHOOGHE, A., GOVAERTS, W., KUZNETSOV, Y.A., MEIJER, H.G.E., SAUTOIS, B., 2008, “New features of the software MatCont for bifurcation analysis of dynamical systems” *Mathematical and Computer Modelling of Dynamical Systems*, v. 14, n. 2, pp 147-175.
- DOEDEL, E.J., CHAMPNEYS, A.R., FATRGRIEVE, T.F., KUZNETSOV, Y.A., SANDSTEDE, B., WANG, X.J., 1997, *AUTO 97: Continuation and Bifurcation Software for Ordinary Differential Equations – User’s Guide*, Concordia University, Montreal, Canada.
- DOEDEL, E.J., OLDEMAN B.E., CHAMPNEYS, DERCOLE, F., FAIRGRIEVE, T., KUZNETSOV, Y., PAFFENROTH, R., SANDSTEDE, B., WANG, X., ZHANG, C., 2009, *AUTO-07p: Continuation and Bifurcation Software for Ordinary Differential Equations*. Concordia University, Montreal, Canada.
- FARR, W.W., ARIS, R., 1986, “Yet who would have thought the old man to have had so much blood in him?—Reflections on the multiplicity of steady states of the stirred tank reactor”, *Chemical Engineering Science*, v. 41, n.6, pp. 1385-1402.
- FREITAS, FILHO, I.P., BISCAIA, JR., E.C. e PINTO, J.C., 1994, “Steady-State Multiplicity in Continuous Bulk Polymerization Reactors - A General Approach”, *Chemical Engineering Science*, v. 49, n. 22, pp. 3745-3755.
- GARCÍA, J.C.V., GUERRA, E.S. e TLACUAHUAC, A.F., 2000, “Steady-State Nonlinear Bifurcation Analysis of a High Impact Polystyrene Continuous Stirred Tank Reactor”, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 39, n. 6, pp. 1972-1979.
- GAWDZIK, A., BEREZOWSKI, M., 1987, “Multiple steady states in adiabatic tubular reactors with recycle”, *Chemical Engineering Science*, v. 42, n.5, pp. 1207-1210.
- HAMER, J.W., AKRAMOV, T.A. e RAY, W.H., 1981, “The Dynamic Behavior of Continuous Polymerization Reactors - II. Nonisothermal Solution Homopolymerization and Copolymerization in a CSTR”, *Chemical Engineering Science*, v. 36, n. 12, pp. 1897-1914.

- HOFTYZER, P.J., ZWIETERING, T.N., 1961, “The characteristics of a homogenized reactor for the polymerization of ethylene”, *Chemical Engineering Science*, v. 14, n. 1, pp. 241-250.
- HOLODINIOK, M., KUBIČEK, M., 1984, “DERPER - An Algorithm for the Continuation of Periodic Solutions in Ordinary Differential Equations”, *Journal of Computational Physics*, v. 55, n. 2, pp. 254 – 267.
- HYANEK, I., ZACCA, J., TEYMOUR, F., HARMON e RAY, W.H., 1995 “Dynamics and Stability of Polymerization Process Flow Sheets”, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 34, n. 11, pp. 3872 – 3877.
- JAISINGHANI, R. e RAY, W.H., 1977, “On the Dynamic Behavior of a Class of Homogeneous Continuous Stirred Tank Polymerization Reactors”, *Chemical Engineering Science*, v. 32, n. 8, pp. 811-825.
- JENSEN K.F., RAY, W.H., 1982a, “The bifurcation behavior of tubular reactors”, *Chemical Engineering Science*, v. 37, n.2, pp. 199–222.
- JORGENSEN, D.V., ARIS, R., 1983 “On the dynamics of a stirred tank with consecutive reactions”, *Chemical Engineering Science*, v.38, n. 1, pp. 45–53.
- KELLER, H.B., 1977, “Numerical Solution of Bifurcation and Nonlinear Eigenvalue Problem”, In: Rabinowitz, P.H. (ed), *Applications of Bifurcation Theory*, New York, USA, Academic Press.
- KHIBINIK, A. I., KUZNETOV, Y. A., LEVITIN, V. V., 1993, “Continuation Techniques and Interactive for Dynamic Simulation”, *Computer and Chemical Engineering*, v. 62, pp. 360-371.
- KIM, K.J. e CHOI, K.Y., 1990, “Dynamics of a CSTR for Styrene Polymerization Initiated by a Binary Initiator System”, *Polymer Engineering and Science*, v. 30, n. 5, pp. 279-290.
- KIM, K.J. e CHOI, K.Y., 1991, “Dynamics of a Cascade of Two Continuous Stirred Tank Polymerization Reactors with a Binary Initiator Mixture”, *Polymer Engineering and Science*, v. 31, n. 5, pp. 333-352.

- KISS, A.A., BILDEA, C.S., DIMIAN, A.C., IEDEMA, P.D., 2002 “State multiplicity in CSTR–separator–recycle polymerisation systems”, *Chemical Engineering Science*, v.57, pp. 535–546.
- KISS, A.A., BILDEA, C.S., DIMIAN, A.C., IEDEMA, P.D., 2003 “State multiplicity in PFR–separator–recycle polymerisation systems”, *Chemical Engineering Science*, v.58, pp. 2973 – 2984.
- KUBIČEK, M., MAREK, M., 1986, “Computational Methods in Bifurcation Theory and Dissipative Structures”, 1 ed., New York, Springer-Verlag.
- LAMBA, P., HUDSON, J.L., 1987 “Experiments on bifurcations to chaos in a forced chemical reactor”, *Chemical Engineering Science*, v. 42, n.1, pp. 1–8.
- LEIB, T.M., LUSS, D., 1981, “Exact uniqueness and multiplicity criteria for an n th order reaction in a CSTR”, *Chemical Engineering Science*, v. 36, n.1, pp. 210-212.
- LI, R.S., LI, H.J., 1989, “Isolas, mushrooms and other forms of multistability in isothermal bimolecular reacting systems”, *Chemical Engineering Science*, v. 44, n.12, pp. 2995-3000.
- MANKIN, J.C., HUDSON, J.L., 1984 “Oscillatory and chaotic behaviour of a forced exothermic chemical reaction”, *Chemical Engineering Science*, v. 39, n.12, pp. 1807–1814.
- MARINI, L., GEORGAKIS, C., 1984, “Low-density polyethylene vessel reactors: Part I: Steady state and dynamic modeling”, *The American Institute of Chemical Engineer Journal*”, v. 30, n.3, pp. 401-408.
- McAULEY, K. B., MacDONALD, D. A., McLELLAN, P. J., 1995, “Effects of operating conditions on stability of gas-phase polyethylene reactors” *The American Institute of Chemical Engineer Journal*, v. 41, n. 4, pp. 868-879.
- MELO, P.A, PINTO, J.C., 2008, *Introdução à Modelagem e Dinâmica Não – Linear de Processos Químicos*. Escola Piloto Virtual Giulio Massarani, PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

- MELO, P.A., BISCAIA JR, E.C., PINTO, J.C., RAY, W.H., 2000, “Stability issues in continuous free-radical loop polymerization reactors”, *Proceeding of ADCHEM 2000*, Pisa Italy, pp. 207-212.
- 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, pp. 2805-2821.
- MELO, P.A., SAMPAIO, J.G., BISCAIA JR., E.C., PINTO, J.C., 2001c, “Periodic oscillations in continuous free-radical solution polymerization reactors - a general approach”, *Chemical Engineering Science*, v.56, pp. 3469–3482.
- NASSIM, B.C., MELO, P.A., BISCAIA JR., E.C., 2004 “Análise da Estabilidade de Sistemas Não Lineares Descritos por Equações Algébrico-Diferenciais”. Anais do XIV Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba – PR, v. 1, pp.1-8.
- OECHSLER, B. F., 2012, *Análise de bifurcações de problemas de micromistura em reatores de polimerização em solução*. Dissertação de Mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- OLIVEIRA, G.A., CANDREVA, P.M., MELO, P.A., PINTO, J.C., 2003, “Steady-State Behavior of Slurry and Bulk Propylene Polymerizations”, *Polymer Reaction Engineering*, v.11, n.2, pp. 155-176.
- OURIQUE, C.O., 2000, *Métodos alternativos para Análise Dinâmica em Processos Químicos*, Tese de Doutorado., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- OURIQUE, C.O., BISCAIA JR, E.C., PINTO, J.C., 2001, “On the determination of periodic solutions of autonomous ordinary differential equations using homotopy method”, *Latin American Applied Research*, v.31, n.1, pp.41-48.
- PAPAVASILIOU, G., TEYMOR, F., 2005, “Bifurcation Analysis of Nonisothermal Nonlinear Polymerization”, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v.44, n.8, pp. 2754-2766.
- PINTO, J. C., RAY, W. H, 1996, “The Dynamic Behavior of Continuous Solution Polymerization Reactors – IX. Effects of Inhibition”, *Chemical Engineering Science*, v. 51, n. 1, pp. 63-79.

- PINTO, J.C., 1991, *Análise do Comportamento Dinâmico de Sistemas de Polimerização pela Teoria de Bifurcações*. Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- PINTO, J.C., 1995, “The Dynamic Behavior of Continuous Polymerization Reactors A Full Bifurcation Analysis of a Full Scale Copolymerization Reactor”, *Chemical Engineering Science*, v. 50, n.21, pp. 3455-3475.
- PINTO, J.C., 1995a, “The Dynamic Behavior of Continuous Polymerization Reactors – VII. Experimental Study of Copolymerization Reactor”, *Chemical Engineering Science*, v. 50, n.4, pp. 715-736.
- PINTO, J.C., 1995b, “The Dynamic Behavior of Continuous Polymerization Reactors – VII. A Full Bifurcation Analysis of a Lab-Scale Copolymerization Reactor”, *Chemical Engineering Science*, v. 50, n.6, pp. 1041-1056.
- PLANEAUX, J.B., JENSEN, K.F., 1986 “Bifurcation phenomena in CSTR dynamics: A system with extraneous thermal capacitance”, *Chemical Engineering Science*, v. 41, n.6, pp. 1497–1523.
- RAY, W.H. e VILLA, C., 2000, “Nonlinear Dynamics Found in Polymerization Reactors”, *Chemical Engineering Science*, v. 55, n. 19, pp. 275-290.
- RHEINBOLDT, W.C., BURKARDT, J.V., 1983a, “A Locally Parameterized Continuation Process”, *ACM Transactions on Mathematical Software (TOMS)*, v. 9, n. 2, pp. 215-235.
- RHEINBOLDT, W.C., BURKARDT, J.V., 1983b, “Algorithm 596: A Program for a Locally Parameterized Continuation Process”, *ACM Transactions on Mathematical Software (TOMS)*, v. 9, n. 2, pp. 236-241.
- RODRIGUES, K. K., 2011, *Comportamento Caótico em Reatores Contínuos de Polimerização em Solução Via Radicais Livres*. Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil.
- ROSA, I.S., PINTO, J.C., MELO, P.A., 2012, “Bifurcation Analysis of the Bulk Propylene Polymerization in the LIPP Process”, *Macromolecular Symposia*, v. 319, n. 1, pp. 41-47.

- RUSSO, L.P. e BEQUETTE, B.W., 1998, "Operability of Chemical Reactors: Multiplicity Behavior of a Jacketed Styrene Polymerization Reactor", *Chemical Engineering Science*, v. 53, n. 1, pp. 27-45.
- SALAU, N.P.G., TRIERWEILER, J.O., SECCHI, A.R., NEUMANN, G.A., 2005, "Comportamentos dinâmicos em um reator industrial de polimerização em fase gasosa", *Revista Controle e Automação*, v. 16, n. 4.
- SAVI, M. A., 2006, *Dinâmica Não linear e Caos*, 1 ed., Capítulo 2 e 3, E-papers.
- SCHMIDT, A.D. e RAY, W.H., 1981, "The Dynamic Behavior of Continuous Polymerization Reactors - I. Isothermal Solution Polymerization in a CSTR", *Chemical Engineering Science*, v. 36, n. 8, pp. 1401-1410.
- SCHMIDT, A.D., CLINCH, A.B. e RAY, W.H., 1984, "The Dynamic Behavior of Continuous Polymerization Reactors - III. An Experimental Study of Multiple Steady-States in Solution Polymerization", *Chemical Engineering Science*, v. 39, n. 3, pp. 419-432. 1982.
- SCHREIBER, I., 1995, "CONT – A Program for Construction of Parameter Dependence of Stationary or Periodic Solutions of Ordinary Differential or Difference Equations", *Department of Chemical Engineering*, Prague Institute of Chemical Technology.
- SCOTT, S.K., 1987, "Isolas, mushrooms and oscillations in isothermal, autocatalytic reaction-diffusion equations", *Chemical Engineering Science*, v. 42, n.2, pp. 307-315.
- SEYDEL, R., 1984, *Practical Bifurcation and Stability Analysis-From Equilibrium to Chaos*, 2 ed., New York, Springer-Verlag.
- SEYDEL, R., HLAVÁČEK, V., 1987, "Role of Continuation in Engineering Analysis", *Chemical Engineering Science*, v. 42, n.6, pp. 1281-1295.
- SMITH, C.B., KUSZTA, B., LYBERATOS, G., BAILEY, J.E., 1983, "Period doubling and complex dynamics in an isothermal chemical reaction system", *Chemical Engineering Science*, v. 38, n. 3, pp. 425-430.

- TEYMOUR, F. e RAY, W.H., 1989, “The Dynamic Behavior of Continuous Polymerization Reactors - IV. Dynamic Stability and Bifurcation Analysis of an Experimental Reactor”, *Chemical Engineering Science*, v. 44, n. 9, pp. 1967-1982.
- TEYMOUR, F. e RAY, W.H., 1992a, “The Dynamic Behavior of Continuous Polymerization Reactors - V. Experimental Investigation of Limit-Cycle Behavior for Vinyl Acetate Polymerization”, *Chemical Engineering Science*, v. 47, n. 15/16, pp. 4121-4132.
- TEYMOUR, F. e RAY, W.H., 1992b, “The Dynamic Behavior of Continuous Polymerization Reactors - VI. Complex Dynamics in Full-Scale Reactors”, *Chemical Engineering Science*, v. 47, n. 15/16, pp. 4133-4140.
- UPPAL, A., RAY, W.H., POORE, A.B., 1974 “On dynamic behavior of continuous stirred tank reactors”, *Chemical Engineering Science*, v. 29, n.4, pp. 967-985.
- VAN HEERDEN, C, 1953, “Autothermic Processes. Properties and Reactor Design”, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v.45, n.6, pp. 1242-1247.
- VOLTER, B. V., SALMKOV, I. E., SOFIEV, A.E., SHATKHAN, F.A., 1966, *Proceedings 3rd IFAC Conference*, pp. 48 D. 1, London.
- VON CLAUSBRUCH, B. C., BISCAIA JR., E. C., MELO, P., 2006 “A. Stability Analysis of Differential-Algebraic Equations in AUTO_DAE”, *Computer Aided Chemical Engineering*, v. 21, pp. 297-302.
- VON CLAUSBRUCH, B.C., 2005, *Análise de Estabilidade de Sistemas Algébrico-Diferenciais*. Dissertação de Mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- WATSON, L.T., BILLUPS, S.C., MORGAN, A.P., 1987 “Algorithm 652 HOMPAC: A Suite of Codes for Globally Convergent Homotopy Algorithms”, *ACM Transactions on Mathematical Software (TOMS)*, v. 13, n. 3, pp. 281-310.
- ZACCA, J.J, RAY, W.H., 1993, “Modeling of the Liquid Phase Polymerization of Olefins in Loop Reactors”, *Chemical Engineering Science*, v. 48, n. 22, pp. 3743- 3765.

CAPÍTULO 4

MODELAGEM DOS REATORES TUBULARES DO TIPO *LOOP* NA POLIMERIZAÇÃO DO PROPENO

Resumo: Neste capítulo, descrevem-se um modelo cinético para as reações de polimerização do propeno e um modelo matemático para os reatores tubulares do tipo *loop* baseados nos balanços molares transientes das espécies e do balanço de energia transiente, levando-se em consideração a participação da bomba de reciclo no comportamento global do sistema. As equações desenvolvidas procuram prever de forma qualitativa e quantitativa o comportamento dinâmico e estacionário deste sistema. É apresentada ainda a técnica de resolução numérica do modelo matemático dos reatores tubulares do tipo *loop*.

4.1 - INTRODUÇÃO

Os reatores tubulares do tipo *loop* surgiram como um equipamento de grande potencial para a condução das reações de polimerização e estão fortemente relacionados com o desenvolvimento dos catalisadores Ziegler-Natta de alto desempenho, tanto em termos de atividade quanto em estereoespecificidade. Esses reatores são amplamente empregados nas indústrias de poliolefinas para a produção de polietileno de alta densidade (HDPE), polipropileno isotático (IPP) e seus copolímeros (ZACCA e RAY, 1993). O reator do tipo *loop* de polimerização do propeno estudado neste trabalho consiste de um reator tubular contínuo, no qual as duas seções tubulares estão interconectadas por um ponto de alimentação e por uma bomba, que promove a recirculação da massa reacional. O ponto de alimentação do reator é um local onde ocorre a mistura de correntes, enquanto o ponto de retirada de material consiste numa região de separação de correntes (MELO *et al.*, 2001; 2003). A descrição dos perfis de concentração e temperatura ao longo do reator pode ser feita a partir do modelo transiente ou estacionário do reator de fluxo empistonado, com acréscimo de um termo de mistura na direção axial. O modelo de reator de fluxo empistonado representa um caso ideal, em que se admite que a mistura na direção radial é perfeita e que a velocidade de escoamento é constante ao longo do sentido radial do reator. Desvios do caso ideal são encontrados em reatores reais e podem ser considerados com a inclusão

de um termo de mistura na direção axial no modelo matemático do reator (LEVENSPIEL, 1972; FROMENT e BISCHOFF, 1990). Assim, neste trabalho, o modelo de dispersão axial é usado para descrever os perfis transientes de concentração e temperatura ao longo do reator e a passagem da mistura reacional pela bomba é contabilizada pelo modelo, considerando seu comportamento equivalente ao de um CSTR (MELO *et al.*, 2001; 2003).

Com relação à modelagem cinética, a relativa complexidade que envolve as reações químicas no processo de polimerização de olefinas com catalisadores Ziegler-Natta levou alguns pesquisadores a postular um mecanismo cinético composto de várias etapas (BURFIELD *et al.*, 1972; CARVALHO *et al.*, 1989, 1990; DEBLING e RAY, 1995; ZACCA *et al.*, 1996, 1997; DEBLING *et al.*, 1997). ZACCA e RAY (1993), seguindo as idéias originalmente desenvolvidas por HUTCHINSON e RAY (1991) e CHEN e RAY (1993), desenvolveram uma modelagem cinética bastante completa da polimerização de olefinas, incluindo as etapas de ativação de sítios, iniciação, propagação e transferência de cadeia, transformação e desativação de sítios. No presente trabalho optou-se pelo modelo usado no trabalho de LUCCA *et al.* (2008).

4.2 – MODELO CINÉTICO

A cinética de polimerização que envolve catalisadores Ziegler-Natta tem sido estudada extensivamente. Dentre inúmeras publicações podem ser consideradas: BURFIELD *et al.* (1972); CHOI e RAY (1985a, 1988); McAULEY *et al.* (1990); CANSELL *et al.* (1987); HUTCHINSON e RAY (1991); PINTO (1999); MATOS *et al.* (2001, 2002, 2007); KISSIN (2003); LUO *et al.* (2007; 2009; 2009a); ZHENG *et al.* (2011). As principais etapas do mecanismo cinético são apresentadas a seguir.

4.2.1 – Ativação de Sítio Potencial

A ativação de sítio é considerada a etapa inicial das reações de polimerização. Neste trabalho um modelo com apenas um sítio será considerado. Essa hipótese, a princípio, prejudica o cômputo das distribuições de massas molares, uma vez que a multiplicidade de sítios contribui com o alargamento da distribuição de massas molares (KHARE *et al.*, 2004) e o aumento dos índices de polidispersão. No entanto, essa hipótese não prejudica a análise de estabilidade porque os principais mecanismos de instabilização dos reatores de polimerização de olefinas são a realimentação térmica e a

ativação/desativação dos sítios catalíticos (MATOS *et al.*, 2001; 2002; 2007). Admite-se aqui que esses mecanismos não são afetados significativamente pela existência de múltiplos sítios catalíticos, como usualmente reportado na literatura (ODIAN, 2003).

Durante muito tempo a literatura discutiu a importância dos efeitos difusivos nos grãos de polímero para explicar o comportamento cinético das polimerizações de olefinas, particularmente dos altos índices de polidispersão do polímero final (PINTO *et al.*, 2006a). Na década de 1980 essas discussões foram em grande parte arrefecidas pela constatação de que os catalisadores Ziegler-Natta são constituídos por múltiplos sítios ativos (FLOYD *et al.*, 1986), cuja existência é suficiente para explicar os altos índices de polidispersão (3 a 5) obtidos em produtos industriais típicos. Além disso, ficou claro ao longo da década de 1990 que os coeficientes de difusão dos reagentes na partícula polimérica porosa são muito maiores que os necessários para afetar de forma significativa o andamento de reação nas condições usuais de operação. Por isso, é lícito admitir que os perfis de concentração dos reagentes e de temperatura nas partículas de polímero são uniformes, de maneira que o processo pode ser descrito de forma eficiente com uma modelagem pseudo-homogênea (MATOS *et al.*, 2001; 2002; 2007).

Essas hipóteses não são boas quando a partícula de catalisador virgem de alta atividade é alimentada no meio reacional. Nesse caso, os gradientes iniciais de concentração e temperatura não podem ser desprezados e modelos mais sofisticados são necessários para descrever a partícula (MERQUIOR *et al.*, 2002). FERRERO e CHIOVETTA (1987); GROF *et al.* (2003) e MERQUIOR *et al.* (2002) propuseram uma metodologia para descrever a morfologia das partículas de polímero que são obtidas durante os momentos iniciais da polimerização de olefinas via catálise heterogênea. O método baseou-se na análise matemática da capacidade da partícula em liberar a energia mecânica acumulada no seu interior devido à rápida produção de polímero. O balanço entre as quantidades de energia acumulada e liberada foi calculado com o auxílio de um modelo dinâmico da reação de pré-polimerização. A combinação da metodologia proposta com o modelo dinâmico permitiu a análise dos mecanismos de fragmentação, indicando a morfologia da partícula de polímero produzida em função do tamanho da partícula e da temperatura do reator. Como o catalisador aqui utilizado é alimentado na forma pré-polimerizada, esses modelos não são necessários.

ZACCA e RAY (1993) consideraram as reações de ativação de sítio por hidrogênio, cocatalisador, doador de elétrons, monômero e espontânea. MATTOS NETO *et al.* (2001) e REGINATO *et al.* (2003) consideraram a ativação por hidrogênio, cocatalisador, monômero e espontânea. LUO *et al.* (2009) consideraram hipoteticamente apenas a ativação espontânea. Na literatura ainda existem consideráveis debates sobre o número e comportamento dos sítios ativos (DEBLING *et al.*, 1997). Neste trabalho, como também proposto por SOARES e HAMIELEC (1996a, 1996b); CARVALHO *et al.* (1989) e LUCCA *et al.* (2008), considera-se a ativação do sítio pelo cocatalisador (Ac), admitida como a etapa de ativação mais importante REGINATO *et al.* (2003).

O mecanismo consiste na transformação de um sítio potencial presente no catalisador (S_p) em um sítio ativo livre (P_0). Entende-se como sítio potencial um átomo de metal presente na superfície do catalisador que, através de uma reação de óxido-redução, pode ser transformado num sítio ativo para a polimerização:



4.2.2 – Iniciação de Cadeia

A reação de iniciação de cadeia é a etapa mecanística seguinte à etapa de ativação de sítios para a formação de macromolécula. Durante esta etapa, uma cadeia polimérica começa a ser formada. Uma molécula de monômero (M) reage com um sítio ativo livre (P_0), produzindo uma molécula de polímero em crescimento com apenas um mero (sítio ativo de ocupação 1). A reação é considerada de primeira ordem para ambos os componentes:



4.2.3 – Propagação de Cadeia

Nesta etapa verifica-se o crescimento da cadeia polimérica por intermédio da adição sucessiva de monômeros. Uma nova molécula de monômero (M) é inserida na cadeia polimérica viva (P_i), aumentando o comprimento da cadeia em uma unidade (P_{i+1}):



4.2.4 – Transferência de Cadeia

A transferência de cadeia é a reação na qual uma cadeia polimérica ativa é terminada, produzindo uma cadeia inativa de polímero e um sítio ativo livre. Geralmente um agente de transferência de cadeia ataca o sítio ativo, interrompendo o crescimento da cadeia polimérica ativa, formando-se o polímero morto (Λ_i). Neste trabalho, considera-se que a transferência de cadeia pode ser promovida pelo hidrogênio (H_2), monômero (M) e de forma espontânea:



4.2.5 – Desativação de Sítio Catalítico

A desativação do sítio catalítico é a etapa final do mecanismo de polimerização e considera que sítios livres e ocupados podem ser desativados por hidrogênio, cocatalisador, produto, doador de elétrons, impurezas, monômeros ou espontaneamente. Neste trabalho considera-se apenas a desativação espontânea das espécies cataliticamente ativas P_0 e P_i considerada como etapa mecanística mais importante de desativação.



4.2.6 – Taxas de Reação

Tomando como base a taxa individual de cada componente em cada etapa de reação, são definidas abaixo as expressões para as taxas de reação totais de todos os componentes.

✓ Monômero (M)

$$R_M = R_{P_0} + \sum_{i=1}^{\infty} R_{P_i} + R_{TM}, \quad (4.9)$$

$$R_M = -k_{P_0} \cdot M \cdot P_0 - k_P \cdot M \cdot \sum_{i=1}^{\infty} P_i - k_{TM} \cdot M \cdot \sum_{i=1}^{\infty} P_i. \quad (4.10)$$

✓ Sítio potencial (S_p)

$$R_{S_p} = -R_{Ac}, \quad (4.11)$$

$$R_{S_p} = -k_A \cdot S_p \cdot Ac. \quad (4.12)$$

✓ Sítio Ativo Livre (P_0)

$$R_{P_{0total}} = R_{Ac} + R_{P_0} + R_{TH} + R_{TE} + R_{D_0}, \quad (4.13)$$

$$\frac{dP_0}{dt} = k_{Ac} \cdot S_p \cdot Ac - k_{P_0} \cdot M \cdot P_0 + k_{TH} \cdot H_2 \cdot \sum_{i=1}^{\infty} P_i + k_{TE} \cdot \sum_{i=1}^{\infty} P_i - k_D \cdot P_0. \quad (4.14)$$

✓ Hidrogênio (H_2)

$$R_{H_2} = -R_{TH}, \quad (4.15)$$

$$R_{H_2} = -k_{TH} \cdot H_2 \cdot \sum_{i=1}^{\infty} P_i. \quad (4.16)$$

✓ Cocalisador (Ac)

$$R_{Ac} = -R_{Ac}, \quad (4.17)$$

$$R_{Ac} = -k_{Ac} \cdot S_p \cdot Ac. \quad (4.18)$$

✓ Cadeias ativas de Polímeros (P_i) – Polímero Vivo

A taxa de variação de todas as espécies (P_i) é o resultado da soma das equações do balanço de P_i para $i = 1 \dots \infty$.

Para $i = 1$:

$$\begin{aligned} \frac{dP_1}{dt} = & k_p \cdot M \cdot P_0 - k_p \cdot M \cdot P_1 - k_{TH} \cdot H_2 \cdot P_1 - k_{TE} \cdot P_1 - k_{TM} \cdot M \cdot P_1 \\ & + k_{TM} \cdot M \cdot \sum_{i=1}^{\infty} P_i - k_D \cdot P_1. \end{aligned} \quad (4.19)$$

Para $i > 1$:

$$\frac{dP_i}{dt} = k_p \cdot M \cdot P_{i-1} - k_p \cdot M \cdot P_i - k_{TH} \cdot H_2 \cdot P_i - k_{TE} \cdot P_i - k_{TM} \cdot M \cdot P_i - k_D \cdot P_i. \quad (4.20)$$

4.2.7 – Técnica dos Momentos

Em muitos casos, deseja-se caracterizar o polímero produzido apenas em termos dos valores médios, como a massa molar média, a polidispersão, o índice de fluidez, o teor de solúveis em xileno, etc. O uso do método dos momentos permite o cômputo de algumas dessas propriedades (ZACCA, 1995), a partir dos balanços de massa das espécies presentes no sistema.

Assim, multiplicando ambos os lados da Equação (4.20) por i^k e aplicando o operador somatório $\sum_{i=2}^{\infty}$, chega-se a:

$$\begin{aligned} \frac{d \sum_{i=2}^{\infty} i^k \cdot P_i}{dt} = & k_p \cdot M \cdot \sum_{i=2}^{\infty} i^k \cdot P_{i-1} - k_p \cdot M \cdot \sum_{i=2}^{\infty} i^k \cdot P_i - k_{TH} \cdot H_2 \cdot \sum_{i=2}^{\infty} i^k \cdot P_i - k_{TE} \cdot \sum_{i=2}^{\infty} i^k \cdot P_i \\ & - k_{TM} \cdot M \cdot \sum_{i=2}^{\infty} i^k \cdot P_i - k_D \cdot \sum_{i=2}^{\infty} i^k \cdot P_i. \end{aligned} \quad (4.21)$$

Somando as Equações (4.19) e (4.21):

$$\begin{aligned} \frac{d \sum_{i=2}^{\infty} i^k \cdot P_i}{dt} + \frac{dP_1}{dt} = & k_p \cdot M \cdot \sum_{i=2}^{\infty} i^k \cdot P_{i-1} - k_p \cdot M \cdot \sum_{i=2}^{\infty} i^k \cdot P_i - k_{TH} \cdot H_2 \cdot \sum_{n=1}^{\infty} i^k \cdot P_i \\ & - k_{TM} \cdot M \cdot \sum_{i=2}^{\infty} i^k \cdot P_i - k_{TE} \cdot \sum_{i=2}^{\infty} i^k \cdot P_i - k_D \cdot \sum_{i=2}^{\infty} i^k \cdot P_i \\ & + k_{p_0} \cdot M \cdot P_0 - k_p \cdot M \cdot P_1 - k_{TH} \cdot H_2 \cdot P_1 - k_{TE} \cdot P_1 \\ & - k_{TM} \cdot M \cdot P_1 + k_{TM} \cdot M \cdot \sum_{i=1}^{\infty} P_i - k_D \cdot P_1. \end{aligned} \quad (4.22)$$

Notando-se que $\frac{d \sum_{i=2}^{\infty} i^k \cdot P_i}{dt} + \frac{dP_1}{dt} = \frac{d \sum_{i=1}^{\infty} i^k \cdot P_i}{dt}$ e chamando-se $\sum_{i=1}^{\infty} i^k \cdot P_i = \lambda_k$, obtém-se:

$$\begin{aligned} \frac{d\lambda_k}{dt} = & k_P \cdot M \cdot \sum_{i=2}^{\infty} i^k \cdot P_{i-1} - k_P \cdot M \cdot \lambda_k - k_{TH} \cdot H_2 \cdot \lambda_k - k_{TM} \cdot M \cdot \lambda_k \\ & - k_{TE} \cdot \lambda_k - k_D \cdot \lambda_k + k_P \cdot M \cdot P_0 + k_{TM} \cdot M \cdot \lambda_0. \end{aligned} \quad (4.23)$$

A partir da Equação (4.23), obtêm-se os momentos do polímero vivo.

- Momento de Ordem Zero (λ_0):

Fazendo-se $k = 0$

$$\sum_{i=1}^{\infty} P_i = \lambda_0. \quad (4.24)$$

Assim, a equação que representa o momento de ordem zero do polímero vivo é dado por:

$$\frac{d\lambda_0}{dt} = -k_{TH} \cdot H_2 \cdot \lambda_0 - k_{TE} \cdot \lambda_0 - k_D \cdot \lambda_0 + k_P \cdot M \cdot P_0 \quad (4.25)$$

- Momento de Ordem Um (λ_1):

Fazendo-se $k = 1$:

$$\sum_{i=1}^{\infty} i \cdot P_i = \lambda_1, \quad (4.26)$$

Substituindo a Equação (4.26) na Equação (4.23), chega-se à equação de balanço do momento de ordem um do polímero vivo:

$$\begin{aligned} \frac{d\lambda_1}{dt} = & k_P \cdot M \cdot \lambda_0 - k_{TH} \cdot H_2 \cdot \lambda_1 + k_{TM} \cdot M \cdot (\lambda_0 - \lambda_1) - k_{TE} \cdot \lambda_1 \\ & - k_D \cdot \lambda_1 + k_P \cdot M \cdot P_0. \end{aligned} \quad (4.27)$$

- Momento de Ordem Dois (λ_2):

Fazendo-se $k = 2$

$$\sum_{i=1}^{\infty} i^2 \cdot P_i = \lambda_2, \quad (4.28)$$

Substituindo a Equação (4.28) na Equação (4.23), chega-se à equação de balanço do momento de ordem dois do polímero vivo:

$$\frac{d\lambda_2}{dt} = k_p \cdot M \cdot (2 \cdot \lambda_1 + \lambda_0) - k_{TH} \cdot H_2 \cdot \lambda_2 - k_{TM} \cdot M \cdot (\lambda_0 - \lambda_2) - k_{TE} \cdot \lambda_2 - k_D \cdot \lambda_2 + k_p \cdot M \cdot P_0. \quad (4.29)$$

- Concentração Total das Espécies Ativas:

O número total de espécies com atividade catalítica ativa é determinada pela seguinte expressão:

$$\text{Cat} = \lambda_0 + P_0. \quad (4.30)$$

Admitindo-se a hipótese do estado pseudo-estacionário, a Equação (4.14) pode ser reescrita da seguinte forma:

$$k_{Ac} \cdot S_p \cdot Ac - (k_p \cdot M + k_D) \cdot P_0 + (k_{TH} \cdot H_2 + k_{TE}) \cdot \lambda_0 = 0. \quad (4.31)$$

Logo:

$$\lambda_0 = \frac{(k_p \cdot M + k_D)}{(k_{TH} \cdot H_2 + k_{TE})} \cdot P_0 - \frac{k_A \cdot S_p \cdot Ac}{(k_{TH} \cdot H_2 + k_{TE})}. \quad (4.32)$$

Simplificando a Equação (4.32) e reescrevendo-a em termos dos parâmetros α_1 e α_2 , chega-se à seguinte expressão:

$$\lambda_0 = \alpha_1 \cdot P_0 - \alpha_2. \quad (4.33)$$

onde:

$$\alpha_1 = \frac{(k_p \cdot M + k_D)}{(k_{TH} \cdot H_2 + k_{TE})}, \quad (4.34)$$

$$\alpha_2 = \frac{k_A \cdot S_p \cdot Ac}{(k_{TH} \cdot H_2 + k_{TE})}. \quad (4.35)$$

Assim, substituindo a Equação (4.33) na Equação (4.30), a concentração total de espécies ativas fica representada pela seguinte expressão:

$$\text{Cat} = (\alpha_1 + 1) \cdot P_0 - \alpha_2 \quad (4.36)$$

Para descrever os momentos do polímero morto, faz-se proposição análoga àquela realizada para descrever os momentos do polímero vivo.

- Cadeias Inativas de Polímeros (Λ_i) - Polímero morto

A taxa de reação total para a cadeia de polímero morto de tamanho i , considerando todas as etapas do mecanismo cinético, é dada por:

$$R_{\Lambda} = R_{TH} + R_{TM} + R_{TE} + R_D \quad (4.37)$$

$$R_{\Lambda_i} = k_{TH} \cdot H_2 \cdot \sum_{i=1}^{\infty} P_i + k_{TM} \cdot M \cdot \sum_{i=1}^{\infty} P_i + k_{TE} \cdot \sum_{i=1}^{\infty} P_i + k_D \cdot \sum_{i=1}^{\infty} P_i \quad (4.38)$$

Para $i = 1$:

$$\frac{d\Lambda_1}{dt} = k_{TH} \cdot H_2 \cdot P_1 + k_{TM} \cdot M \cdot P_1 + k_{TE} \cdot P_1 + k_D \cdot P_1 \quad (4.39)$$

Para $i > 1$:

$$\frac{d\Lambda_i}{dt} = k_{TH} \cdot H_2 \cdot P_i + k_{TM} \cdot M \cdot P_i + k_{TE} \cdot P_i + k_D \cdot P_i \quad (4.40)$$

Multiplicando ambos os lados da Equação (4.40) por i^k e aplicando o operador somatório $\sum_{i=2}^{\infty}$, chega-se a:

$$\frac{d \sum_{i=2}^{\infty} i^k \cdot \Lambda_i}{dt} = k_{TH} \cdot H_2 \cdot \sum_{i=2}^{\infty} i^k \cdot P_i + k_{TM} \cdot M \cdot \sum_{i=2}^{\infty} i^k \cdot P_i + k_{TE} \cdot \sum_{i=2}^{\infty} i^k \cdot P_i + k_D \cdot \sum_{i=2}^{\infty} i^k \cdot P_i \quad (4.41)$$

Somando-se as Equações (4.39) e (4.41) chega-se a:

$$\frac{d \sum_{i=2}^{\infty} i^k \cdot \Lambda_i}{dt} + \frac{d\Lambda_1}{dt} = k_{TH} \cdot H_2 \cdot \sum_{i=2}^{\infty} i^k \cdot P_i + k_{TM} \cdot M \cdot \sum_{i=2}^{\infty} i^k \cdot P_i + k_{TE} \cdot \sum_{i=2}^{\infty} i^k \cdot P_i \quad (4.42)$$

$$+ k_D \cdot \sum_{i=2}^{\infty} i^k \cdot P_i + k_{TH} \cdot H_2 \cdot P_1 + k_{TM} \cdot M \cdot P_1 + k_{TE} \cdot P_1 + k_D \cdot P_1.$$

Notando que $\frac{d \sum_{i=2}^{\infty} i^k \cdot \Lambda_i}{dt} + \frac{d\Lambda_1}{dt} = \frac{d \sum_{i=1}^{\infty} i^k \cdot \Lambda_i}{dt}$ e chamando $\sum_{i=1}^{\infty} i^k \cdot \Lambda_i = \lambda_k$, obtém-se:

$$\frac{d\lambda_k}{dt} = k_{TH} \cdot H_2 \cdot \lambda_k + k_{TM} \cdot M \cdot \lambda_k + k_{TE} \cdot \lambda_k + k_D \cdot \lambda_k. \quad (4.43)$$

$$\frac{d\lambda_k}{dt} = \lambda_k \cdot (k_{TH} \cdot H_2 + k_{TM} \cdot M + k_{TE} + k_D). \quad (4.44)$$

Assim as equações que representam os momentos de ordem zero, um e dois do polímero morto são:

- Momento de Ordem Zero (μ_0):

Para $k = 0$

$$\frac{d\lambda_0}{dt} = \lambda_0 \cdot (k_{TH} \cdot H_2 + k_{TM} \cdot M + k_{TE} + k_D). \quad (4.45)$$

- Momento de Ordem Um (μ_1):

Para $k = 1$

$$\frac{d\lambda_1}{dt} = \lambda_1 \cdot (k_{TH} \cdot H_2 + k_{TM} \cdot M + k_{TE} + k_D). \quad (4.46)$$

- Momento de ordem dois (μ_2):

Para $k = 2$

$$\frac{d\lambda_2}{dt} = \lambda_2 \cdot (k_{TH} \cdot H_2 + k_{TM} \cdot M + k_{TE} + k_D). \quad (4.47)$$

4.3 – MODELO DE DISPERSÃO AXIAL

Para a realização deste trabalho, o modelo de dispersão axial foi escolhido para representar o reator. Esse modelo é comumente empregado para descrever reatores tubulares não ideais (FOGLER, 1999). O escoamento não ideal dos reatores tubulares deve-se a possíveis variações radiais da velocidade de escoamento, presença de zonas de estagnação, recirculação de material, formação de caminhos preferenciais e presença de uma fase sólida (reator de leito-fixo). Para o caso de reatores “vazios” (sem recheios), a mistura na direção radial do reator deve-se apenas à turbulência e pode ser levada em conta sobrepondo-se um mecanismo de transporte difusivo efetivo ao transporte global por escoamento empistonado (FROMENT e BISCHOFF, 1990). A modelagem matemática deste mecanismo de transporte difusivo é realizada fazendo-se analogia à lei de Fick para a transferência de massa e à Lei de Fourier para o transporte por condução. Assim, obtém-se como parâmetros efetivos uma difusividade mássica e outra térmica.

Para ilustrar como a dispersão axial afeta o perfil de concentrações, suponha que um pulso ideal seja introduzido no fluido que entra no vaso. Quando um pulso ideal de traçador é injetado no vaso, a dispersão axial provoca um alargamento do pulso, à medida que esse escoar através do vaso. Quando se monitora uma propriedade relevante do traçador (*e.g.* concentração, cor, condutividade elétrica, radiação *etc.*) na saída do equipamento, pode-se caracterizar o espalhamento conforme mostrado na Figura 4.1.

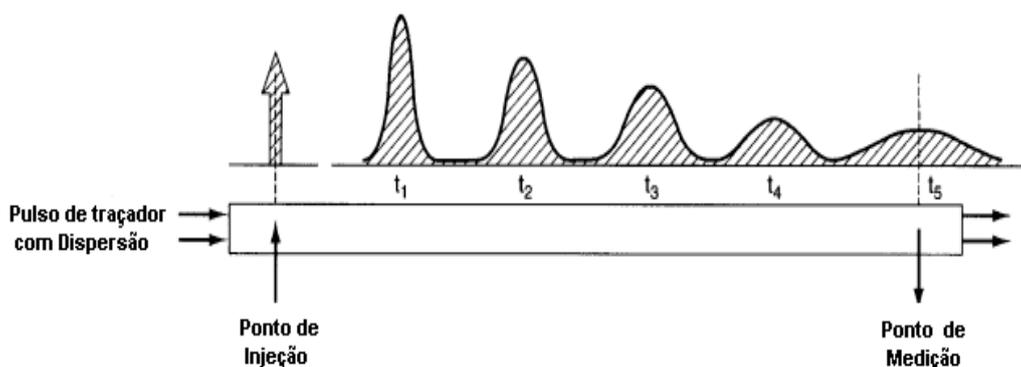


Figura 4.1: Dispersão axial em um reator tubular (FOGLER, 1999).

Define-se como parâmetro efetivo deste modelo o coeficiente de dispersão mássica D (m^2/s), que deve ser determinado a partir de experimentos de distribuição de tempos de residência (LEVENSPIEL, 1972). Assim:

- ✓ D elevado representa um espalhamento rápido da curva de traçador;
- ✓ D pequeno representa um espalhamento lento do traçador ao longo do leito;
- ✓ $D = 0$ representa a ausência de espalhamento; logo, escoamento empistonado.

4.4 – MODELO DO REATOR

As seguintes hipóteses foram adotadas para o desenvolvimento do modelo do reator *loop* (ZACCA, 1995; MELO, 2000; LUCCA *et al.*, 2008):

- ✓ O reator é composto de duas seções tubulares, interconectadas e com comprimentos semelhantes;
- ✓ As seções tubulares são descritas de acordo com o modelo de dispersão axial;
- ✓ A velocidade média do escoamento é constante ao longo de cada seção do reator tubular;
- ✓ Gradientes radiais de temperatura e concentração são desprezados;
- ✓ Admite-se que os coeficientes de dispersão mássica e térmica globais são idênticos para todas as espécies;
- ✓ O trocador de calor cobre toda extensão das seções do reator;
- ✓ A dinâmica da bomba é descrita como em um CSTR;
- ✓ Efeitos viscosos são desconsiderados;
- ✓ Admite-se que qualquer espécie move-se ao longo do tubo por escoamento convectivo e difusivo, mas que as correntes de alimentação e saída apresentam escoamento convectivo puro¹.

A justificativa para modelar a bomba como um reator contínuo do tipo tanque agitado se baseia em argumentos oriundos de experimentos conduzidos em escala de laboratório em que a bomba de reciclo desempenha um papel importante na dinâmica térmica do sistema reacional (MELO *et al.*, 2001a). A Figura 4.2 mostra uma representação esquemática do reator tubular do tipo *loop* investigado neste trabalho. Os balanços molares e de energia devem ser feitos para cada seção tubular, bem como para a bomba, com as devidas condições de contorno e iniciais.

¹ O Sistema é assim dito fechado-fechado, pois a difusão ocorre dentro do vaso de processo (as fronteiras do sistema estão fechadas para a difusão).

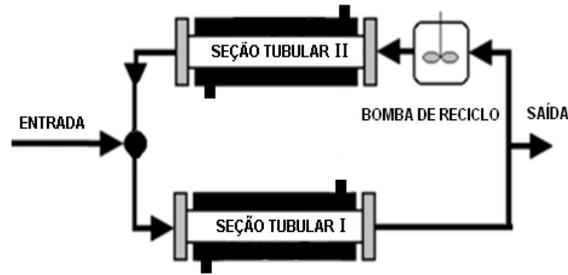


Figura 4.2: Diagrama simplificado do reator *loop* considerando a bomba de reciclo (MELO *et al.*, 2001a).

Como um reator do tipo tanque agitado conecta as duas seções tubulares, as condições de contorno na saída da seção tubular I e na entrada da seção tubular II passam a ser descritas como sugeridas por DANCKWERTS (1953). Ou seja, as condições de contorno do tipo fechado-fechado são adotadas para cada seção tubular.

4.4.1 - Balanço de Massa

A equação de balanço de massa que descreve o balanço molar do componente j que escoar na seção tubular I do reator pode ser escrita como mostrado a seguir.

4.3.1.1 - Balanço Molar na Seção Tubular I:

$$\frac{\partial C_j^I(z_1', t')}{\partial t'} + v_{z_1} \cdot \frac{\partial C_j^I(z_1', t')}{\partial z_1'} = D_m \cdot \frac{\partial^2 C_j^I(z_1', t')}{\partial z_1'^2} - R_j(z_1', t'). \quad 0 < z_1' < L_1 \quad (4.48)$$

Este é o modelo de dispersão axial clássico unidimensional utilizado para descrever o escoamento com reação química em reatores tubulares (ZACCA, 1995). Observe que se considerou a presença de escoamento difusivo sobreposto ao escoamento puramente convectivo do reator do reator de fluxo empistonado tradicional. Na prática, D_m é coeficiente efetivo de dispersão axial ou longitudinal de massa, utilizado para acomodar em uma única grandeza toda a complexidade do escoamento. Assim, $C_j^I(z_1', t')$ representa a concentração do componente j (monômero (M), hidrogênio (H_2), catalisador (CAT), cocatalisador (COC), sítio potencial (S_p), sítio ativo livre (P_0), cadeia polimérica viva (P_1), cadeia polimérica morta (Λ_1), espécies

ativas (Cat)), v_{z_1} é a velocidade intersticial no interior do tubo na direção z_1 , $R_j(z_1',t')$ a taxa de reação do componente j numa dada posição do reator e L_1 é o comprimento da seção tubular I. As variáveis independentes t' e z_1' são as coordenadas de tempo e posição longitudinal, respectivamente.

Para o adimensionamento das equações do modelo matemático, foram utilizadas grandezas referentes à corrente de alimentação.

Multiplicando a Equação (4.48) por $\frac{L_1}{C_{MF} \cdot v_F}$ e admitindo que α (ponto de retirada de material) é a razão entre o comprimento da seção tubular I e o comprimento total das seções tubulares, ($\alpha = L_1/L$), obtém-se:

$$\alpha \cdot \frac{\partial (C_j^I(z_1',t')/C_{MF})}{\partial (t'/L/v_F)} + \frac{v_{z_1}}{v_F} \cdot \frac{\partial (C_j^I(z_1',t')/C_{MF})}{\partial (z_1'/L_1)} = \frac{D_m}{v_F \cdot L} \cdot \frac{1}{\alpha} \cdot \frac{\partial^2 (C_j^I(z_1',t')/C_{MF})}{\partial (z_1'/L_1)^2} - \alpha \cdot \frac{L \cdot R_{MF}}{v_F \cdot C_{MF}} \cdot \frac{R_j(z_1',t')}{R_{MF}} \quad (4.49)$$

Para o adimensionamento das equações do modelo não isotérmico do reator tubular do tipo *loop* com dispersão axial, podem ser definidas as seguintes variáveis adimensionais:

$$y_j^I(z_1,t) = \frac{C_j^I(z_1',t')}{C_{MF}}, \quad z_1 = \frac{z_1'}{L_1}, \quad t = \frac{t'}{L/v_F},$$

sendo C_{MF} a concentração de monômero na alimentação e v_F a velocidade de escoamento da corrente de alimentação, respectivamente. Podem também ser definidos os seguintes grupamentos adimensionais:

$$Pe_m = \frac{v_F \cdot L}{D_m}, \quad Da = \frac{L \cdot R_{MF}}{v_F \cdot C_{MF}}, \quad \mathfrak{R}_j(z_1,t) = \frac{R_j(z_1',t')}{R_{MF}},$$

sendo R_{MF} a taxa de reação do monômero na alimentação avaliada para C_{MF} , Pe_m o número de Péclet de massa, Da o número de Damköhler, e $\mathfrak{R}_j(z_1,t)$ a taxa de reação adimensional para o componente j na seção tubular I.

Da forma como foi definido, o número de Péclet coincide com sua apresentação mais tradicional, isto é, usando a velocidade de escoamento no próprio tubo e não da alimentação, apenas na ausência de recirculação de material. Assim, o número de Péclet efetivo observado nas seções tubulares deve ser corrigido usando a informação da razão de reciclo utilizada, definida a seguir. A vantagem principal desta abordagem está na definição de números de Péclet que não dependem da razão de reciclo utilizada na operação do processo (MELO JR., 2000).

Um importante parâmetro ainda a ser definido é a razão de reciclo (Rec), que pode ser definida como a razão entre a vazão volumétrica da seção tubular II (Q_{II}) e da corrente de alimentação (Q_F). Observando-se que:

$$Q_F = v_F \cdot A \text{ e } Q_{II} = v_{z_2} \cdot A ,$$

obtém-se:

$$\text{Rec} = \frac{v_{z_2}}{v_F} . \quad (4.50)$$

Portanto, o balanço molar, na seção tubular I na forma adimensional é dado por:

$$\alpha \cdot \frac{\partial y_j^I(z_1, t)}{\partial t} + (1 + \text{Rec}) \cdot \frac{\partial y_j^I(z_1, t)}{\partial z_1} = \frac{1}{\alpha \cdot \text{Pe}_m} \cdot \frac{\partial^2 y_j^I(z_1, t)}{\partial z_1^2} , \quad 0 < z_1 < 1, \quad (4.51)$$

$$- \alpha \cdot \text{Da} \cdot \mathfrak{R}_j(z_1, t)$$

Como as concentrações das espécies foram adimensionadas pela concentração do monômero na alimentação, um único número de Damköhler pode ser escrito. Além disso, como o comprimento das seções tubulares é constante assim como a taxa de consumo de monômero e sua respectiva concentração na corrente de alimentação, o número de Damköhler depende apenas da velocidade local de escoamento. Portanto, $\text{Da}_{II} > \text{Da}_I$, pois tem-se sempre que $v_{z_1} > v_{z_2}$. Quando razões de reciclo elevadas são impostas, então $v_{z_1} \approx v_{z_2}$, o que implica $\text{Da}_{II} \approx \text{Da}_I$ (MELO *et al.*, 2001a).

4.4.1.2 - Balanço Molar na Seção Tubular II

Analogamente, para a seção tubular II obtém-se:

$$(1-\alpha) \cdot \frac{\partial y_j^{\text{II}}(z_2, t)}{\partial t} + \text{Rec} \cdot \frac{\partial y_j^{\text{II}}(z_2, t)}{\partial z_2} = \frac{1}{\text{Pe}_m} \cdot \frac{1}{(1-\alpha)} \cdot \frac{\partial^2 y_j^{\text{II}}(z_2, t)}{\partial z_2^2}, \quad 0 < z_2 < 1. \quad (4.52)$$

$$-(1-\alpha) \cdot \text{Da} \cdot \mathfrak{R}_j(z_2, t)$$

4.4.1.3 - Balanço Molar na Bomba de Reciclo

Como a bomba de reciclo é considerada como um reator do tipo tanque agitado, pode-se escrever o seguinte balanço de massa para cada uma das espécies:

$$V_B \cdot \frac{dC_j^B(t')}{dt'} = Q_{\text{II}} \cdot (C_j^I(1, t') - C_j^B(t')) + V_B \cdot R_j(t'). \quad (4.53)$$

Para o adimensionamento das equações do modelo matemático, utilizam-se grandezas referentes à corrente de alimentação.

Multiplicando a Equação (4.53) $\frac{1}{C_{\text{MF}} \cdot Q_F}$ e lembrando que $Q_F = v_F \cdot A$, obtém-se:

se:

$$\frac{V_B}{A \cdot L} \cdot \frac{d(C_j^B(t')/C_{\text{MF}})}{d(t'/(L/v_F))} = \frac{v_{z_2}}{v_F} \cdot \left(\frac{C_j^I(1, t')}{C_{\text{MF}}} - \frac{C_j^B(t')}{C_{\text{MF}}} \right) + \frac{V_B}{A \cdot L} \cdot \frac{R_{\text{MF}} \cdot L}{v_F \cdot C_{\text{MF}}} \cdot \frac{R_j(t')}{R_{\text{MF}}}. \quad (4.54)$$

Assim, o balanço molar na bomba de reciclo, expresso na forma adimensional, é dado por:

$$\eta_B \cdot \frac{dy_j^B(t)}{dt} = \text{Rec} \cdot (y_j^I(1, t) - y_j^B(t)) - \eta_B \cdot \text{Da} \cdot \mathfrak{R}_j(t), \quad (4.55)$$

sendo η_B a razão entre o volume da bomba e o volume total das seções tubulares.

As condições iniciais para os balanços molares são dadas na forma:

$$C_j^I(z', t' = 0) = 0, \quad C_j^{\text{II}}(z', t' = 0) = 0, \quad C_j^B(t' = 0) = 0, \quad (4.56)$$

que expressas na forma adimensional, ficam:

$$y_j^I(z, t = 0) = 0, \quad y_j^{\text{II}}(z, t = 0) = 0, \quad y_j^B(t = 0) = 0 \quad (4.57)$$

A condição de contorno para os balanços molares na entrada da seção tubular I é dada na forma:

$$-D_m \cdot \frac{\partial C_j^I(z_1', t)}{\partial z_1'} \Big|_{z_1'=0} + v_{z_1} \cdot C_j^I(z_1' = 0, t) = v_{z_2} \cdot C_j^{II}(z_2' = 1, t) + v_F \cdot C_{jF}, \quad (4.58)$$

Multiplicando a Equação (4.58) por $\frac{1}{C_{MF} \cdot v_F}$ e observando que $\alpha = L_1/L$,

obtem-se:

$$-\frac{D_m}{\alpha \cdot v_F \cdot L} \cdot \frac{\partial (C_j^I(z_1', t)/C_{MF})}{\partial (z_1'/L_1)} \Big|_{z_1'/L_1=0} + \frac{v_{z_1}}{v_F} \cdot \frac{C_j^I(z_1' = 0, t)}{C_{MF}} = \frac{v_{z_2}}{v_F} \cdot \frac{C_j^{II}(z_2' = 1, t)}{C_{MF}} + \frac{v_F \cdot C_{jF}}{v_F \cdot C_{MF}}, \quad (4.59)$$

que expressa na forma adimensional, fica:

$$\boxed{-\frac{1}{\alpha \cdot Pe_m} \cdot \frac{\partial y_j^I(z_1, t)}{\partial z_1} \Big|_{z_1=0} + (1 + Rec) \cdot y_j^I(0, t) = Rec \cdot y_j^{II}(1, t) + f_j} \quad (4.60)$$

sendo $f_j = C_{jF}/C_{MF}$ a razão entre a concentração da espécie j e a concentração do monômero na alimentação.

Como já definido anteriormente, as condições de contorno são descritas como sugeridas por DANCKWERTS (1953); ou seja, condições de contorno do tipo fechado-fechado são adotadas para cada seção tubular.

Saída da seção tubular I:

$$-D_m \frac{\partial C_j^I(z_1', t)}{\partial z_1'} \Big|_{z_1'=L_1} = 0, \quad (4.61)$$

que expressa na forma adimensional, fica:

$$\boxed{\frac{\partial y_j^I(z_1, t)}{\partial z_1} \Big|_{z_1=1} = 0.} \quad (4.62)$$

Na entrada da seção tubular II:

$$-D_m \cdot \frac{\partial C_j^{\text{II}}(z_2', t')}{\partial z_2'} \Big|_{z_2'=0} + v_{z_2} \cdot C_j^{\text{II}}(z_2'=0, t') = v_{z_2} \cdot C_j^{\text{B}}(t'), \quad (4.63)$$

Multiplicando a Equação (4.63) por $\frac{1}{C_{\text{MF}} \cdot v_{\text{F}}}$ e admitindo que $1 - \alpha = L_2/L$,

obtem-se:

$$-\frac{D_m}{(1 - \alpha) \cdot v_{\text{F}} \cdot L} \cdot \frac{\partial (C_j^{\text{II}}(z_2', t') / C_{\text{MF}})}{\partial (z_2' / L_2)} \Big|_{z_2' / L_2 = 0} + \frac{v_{z_2}}{v_{\text{F}}} \cdot \frac{C_j^{\text{II}}(z_2'=0, t')}{C_{\text{MF}}} = \frac{v_{z_2}}{v_{\text{F}}} \cdot \frac{C_j^{\text{B}}(t')}{C_{\text{MF}}}, \quad (4.64)$$

que expressa na forma adimensional, fica:

$$-\frac{1}{(1 - \alpha) \cdot \text{Pe}_m} \cdot \frac{\partial y_j^{\text{II}}(z_2, t)}{\partial z_2} \Big|_{z_2=0} + \text{Rec} \cdot y_j^{\text{II}}(z_2=0, t) = \text{Rec} \cdot y_j^{\text{B}}(t). \quad (4.65)$$

Finalmente, na saída da seção tubular II:

$$-D_m \frac{\partial C_j^{\text{II}}(z_2', t')}{\partial z_2'} \Big|_{z_2'=1} = 0, \quad (4.66)$$

que expressa na forma adimensional, fica:

$$\frac{\partial y_j^{\text{II}}(z_2, t)}{\partial z_2} \Big|_{z_2=1} = 0. \quad (4.67)$$

4.4.2 – Balanço de Energia

O balanço de energia é análogo ao balanço de massa, adicionando-se o termo referente ao calor retirado pela camisa de refrigeração e incluindo o fator de capacitância externa no modelo matemático. A justificativa para a inclusão do fator de capacitância externa se baseia no fato de a bomba de reciclo poder exercer influência sobre a dinâmica térmica do sistema. Assim, duas zonas de troca térmica podem ser distinguidas: tubos e bomba de reciclo. Portanto, deve-se considerar um coeficiente de troca térmica individual para a bomba de reciclo. A temperatura da camisa nos tubos é

mantida homogênea, definindo-se um coeficiente único para a troca térmica nos tubos (ou seja, um único coeficiente de troca térmica para ambas as seções tubulares).

Para quantificar o efeito das partes que compõem o reator sobre sua dinâmica térmica, define-se um fator para os tubos (ϵ_R), que é a razão entre a capacitância térmica do reator ($\rho \cdot Cp|_R$) pela capacitância térmica do líquido que escoar pelos tubos ($\rho \cdot Cp|_{\text{líquido}}$). Analogamente, define-se também um fator para a bomba (ϵ_B) que é a razão entre a capacitância térmica da bomba de reciclo ($\rho \cdot Cp|_B$) pela capacitância térmica do líquido que escoar na bomba de reciclo ($\rho \cdot Cp|_{\text{líquido}}$). Deve-se salientar que todas as citações referentes à capacitância térmica do líquido serão representadas somente como $\rho \cdot Cp$.

Deve-se enfatizar que em trabalhos anteriores (TEYMOUR e RAY, 1989; PINTO e RAY, 1995b; MELO *et al.*, 2001a) a inclusão do fator de capacitância externa no modelo matemático foi fundamental para a descrição correta do comportamento dinâmico do reator avaliado. Como reatores *loop* industriais são equipamentos de grande porte, bem como as respectivas bombas de reciclo, é bastante provável que a caracterização apropriada de seu comportamento dinâmico térmico deva levar em consideração a capacitância externa do sistema.

4.4.2.1 - Balanço de Energia na Seção Tubular I

Nesta seção pressupõe-se que as temperaturas nas fases líquida e sólida são iguais. A equação do balanço de energia unidimensional pode ser escrita como:

$$\left(\rho \cdot Cp + \rho \cdot Cp|_R\right) \cdot \frac{\partial T^I(z_1', t')}{\partial t'} + \rho \cdot Cp \cdot v_{z_1} \cdot \frac{\partial T^I(z_1', t')}{\partial z_1'} = D_t \cdot \rho \cdot Cp \cdot \frac{\partial^2 T^I(z_1', t')}{\partial z_1'^2} - (-\Delta H_r) \cdot R_j(z_1', t') + \frac{4 \cdot U_{\text{tubos}}}{d} \cdot (T_C - T^I(z_1', t')) \quad 0 < z_1' < L_1, \quad (4.68)$$

Além do termo da capacitância térmica referente à mistura reacional na Equação (4.68) (isto é, o termo $\rho \cdot Cp$), considera-se também $\rho \cdot Cp|_R$ como sendo a participação da capacitância térmica de partes externas. Multiplicando a Equação (4.68) por

$$\frac{L_1}{\rho \cdot Cp \cdot T_F \cdot v_F} \text{ e observando que } \alpha = L_1/L, \text{ obtém-se:}$$

$$\begin{aligned}
\alpha \cdot \left(\frac{\rho \cdot C_p}{\rho \cdot C_p} + \frac{\rho \cdot C_p|_R}{\rho \cdot C_p} \right) \cdot \frac{\partial(T^I(z_1',t)/T_F)}{\partial(t/(L/v_F))} + \frac{v_{z_1}}{v_F} \cdot \frac{\partial(T^I(z_1',t)/T_F)}{\partial(z_1'/L_1)} = \\
\frac{D_t}{v_F \cdot L \cdot \rho \cdot C_p} \cdot \frac{1}{\alpha} \cdot \frac{\partial^2(T^I(z_1',t)/T_F)}{\partial(z_1'/L_1)^2} \\
- \alpha \cdot \frac{(-\Delta H_r) \cdot C_{MF}}{\rho \cdot C_p \cdot T_F} \cdot \frac{R_{MF} \cdot L}{v_F \cdot C_{MF}} \cdot \frac{R_j(z_1',t)}{R_{MF}} \\
+ \alpha \cdot \frac{4 \cdot U_{tubos} \cdot L}{\rho \cdot C_p \cdot v_F \cdot d} \cdot \left(\frac{T_C}{T_F} - \frac{T^I(z_1',t)}{T_F} \right)
\end{aligned} \tag{4.69}$$

Na forma adimensional, o balanço de energia na seção tubular I é dado por:

$$\boxed{
\begin{aligned}
\alpha \cdot (1 + \varepsilon_R) \cdot \frac{\partial \theta^I(z_1, t)}{\partial t} + (1 + \text{Rec}) \cdot \frac{\partial \theta^I(z_1, t)}{\partial z_1} = \frac{1}{\alpha \cdot \text{Pe}_t} \cdot \frac{\partial^2 \theta^I(z_1, t)}{\partial z_1^2}, \\
- \alpha \cdot B \cdot \text{Da} \cdot \mathcal{R}_j(z_1, t) + \beta_{tubos} \cdot (\theta_C - \theta^I(z_1, t))
\end{aligned}
} \tag{4.70}$$

válida para o domínio $0 < z_1 < 1$ e $t > 0$.

Podem ser definidas das seguintes variáveis adimensionais:

$$\theta^I(z_1, t) = \frac{T^I(z_1', t)}{T_F}, \quad z_1 = \frac{z_1'}{L_1}, \quad t = \frac{t'}{L/v_F}$$

sendo T_F a temperatura na corrente de alimentação. Podem também ser definidos os seguintes grupamentos adimensionais:

$$\beta_{tubos} = \frac{4 \cdot U_{tubos} \cdot L}{\rho \cdot C_p \cdot v_F \cdot d}, \quad B = \frac{(-\Delta H_r) \cdot C_{MF}}{\rho \cdot C_p \cdot T_F}, \quad \text{Pe}_t = \frac{v_F \cdot L \cdot \rho \cdot C_p}{D_t}, \quad \varepsilon_R = \frac{\rho \cdot C_p|_R}{(\rho \cdot C_p)}.$$

sendo β_{tubos} o coeficiente de troca térmica adimensional nos tubos; B o aumento adimensional de temperatura; Pe_t o número de Péclet térmico e ε_R a razão da capacitância térmica referente as paredes do tubo e a capacitância térmica referente a mistura reacional.

4.4.2.2 – Balanço de Energia na Seção Tubular II

De modo análogo, pode ser escrita a seguinte equação adimensional para a seção tubular II:

$$(1-\alpha) \cdot (1+\varepsilon_R) \cdot \frac{\partial \theta^{\text{II}}(z_2, t)}{\partial t} + \text{Rec} \cdot \frac{\partial \theta^{\text{II}}(z_2, t)}{\partial z_2} = \frac{1}{(1-\alpha) \cdot \text{Pe}_t} \cdot \frac{\partial^2 \theta^{\text{II}}(z_2, t)}{\partial z_2^2} - (1-\alpha) \cdot \text{B} \cdot \text{Da} \cdot \mathfrak{R}_j(z_2, t) + (1-\alpha) \cdot \beta_{\text{tubos}} \cdot (\theta_C - \theta^{\text{II}}(z_2, t)) \quad (4.71)$$

válida para o domínio $0 < z_2 < 1$ e $t > 0$.

4.4.2.3 – Balanço de Energia na Bomba de Reciclo

Fazendo a mesma consideração do balanço de massa (bomba modelada como um CSTR), pode-se escrever o seguinte balanço de energia:

$$\left(V_B \cdot \rho \cdot \text{Cp} + \rho \cdot \text{Cp} \Big|_B \right) \cdot \frac{dT^B(t')}{dt'} = \rho \cdot \text{Cp} \cdot Q_{\text{II}} \cdot (T^I(1, t') - T^B(t')) + (-\Delta H_r) \cdot V_B \cdot R_j(t') + (UA)_B \cdot (T_C - T^B(t')) \quad (4.72)$$

Multiplicando a Equação (4.72) por $\frac{1}{\rho \cdot \text{Cp} \cdot T_F \cdot Q_F}$, obtém-se:

$$\frac{V_B}{A \cdot L} \cdot (1 + \varepsilon_B) \cdot \frac{d(T^B(t')/T_F)}{d(t'/L/v_F)} = \frac{v_{z_2}}{v_F} \cdot \left(\frac{T^I(1, t')}{T_F} - \frac{T^B(t')}{T_F} \right) + \frac{V_B}{A \cdot L} \cdot \frac{(-\Delta H_r) \cdot C_{\text{MF}} \cdot R_{\text{MF}} \cdot L}{\rho \cdot \text{Cp} \cdot T_F \cdot v_F \cdot C_{\text{MF}}} \cdot \frac{R_j(t')}{R_{\text{MF}}} + \frac{(UA)_B}{\rho \cdot \text{Cp} \cdot Q_F} \cdot \left(\frac{T_C}{T_F} - \frac{T^B(t')}{T_F} \right) \quad (4.73)$$

Portanto, pode ser escrita a seguinte equação adimensional:

$$\eta_B \cdot (1 + \varepsilon_B) \cdot \frac{d\theta^B(t)}{dt} = \text{Rec} \cdot (\theta^I(1, t) - \theta^B(t)) - \eta_B \cdot \text{B} \cdot \text{Da} \cdot \mathfrak{R}_j(t) + \beta_B \cdot (\theta_C - \theta^B(t)) \quad (4.74)$$

Podem também ser definidos os seguintes grupamentos adimensionais:

$$\beta_B = \frac{(UA)_B}{\rho \cdot \text{Cp} \cdot Q_F}, \quad \eta_B = \frac{V_B}{A \cdot L}, \quad \varepsilon_B = \frac{\rho \cdot \text{Cp} \Big|_B}{(\rho \cdot \text{Cp})}$$

sendo β_B o coeficiente de troca térmica adimensional na bomba, η_B a razão entre o volume da bomba e o volume total das seções tubulares e ε_B a razão da capacitância térmica referente à bomba e a capacitância térmica referente à mistura reacional.

As condições iniciais para os balanços de energia são dadas na forma:

$$T^I(z_1', t' = 0) = 0, T^{II}(z_2', t' = 0) = 0, T^B(t' = 0) = 0. \quad (4.75)$$

que expressas na forma adimensional, ficam:

$$\theta^I(z_1, t = 0) = 0, \theta^{II}(z_2, t = 0) = 0, \theta^B(t = 0) = 0. \quad (4.76)$$

As condições de contorno para os balanços de energia são:

Na entrada da seção tubular I

$$-D_t \cdot \rho \cdot Cp \cdot \left. \frac{\partial T^I(z_1', t')}{\partial z_1'} \right|_{z_1'=0} + v_{z_1} \cdot \rho \cdot Cp \cdot T^I(z_1' = 0, t') = v_{z_2} \cdot \rho \cdot Cp \cdot T^{II}(z_2' = 1, t'), \quad (4.77)$$

$$+ v_F \cdot \rho \cdot Cp \cdot T_F$$

que expressas na forma adimensional, fica:

$$\left. -\frac{1}{\alpha \cdot Pe_t} \cdot \frac{\partial \theta^I(z_1, t)}{\partial z_1} \right|_{z_1=0} + (1 + Rec) \cdot \theta^I(0, t) = Rec \cdot \theta^{II}(1, t) + 1. \quad (4.78)$$

Na saída da seção tubular I:

$$-D_t \left. \frac{\partial T^I(z_1', t')}{\partial z_1'} \right|_{z_1'=L_1} = 0, \quad (4.79)$$

que expressa na forma adimensional, fica:

$$\left. \frac{\partial \theta^I(z_1, t)}{\partial z_1} \right|_{z_1=1} = 0. \quad (4.80)$$

Na entrada da seção tubular II:

$$-D_t \cdot \rho \cdot Cp \cdot \left. \frac{\partial T^{II}(z_2', t')}{\partial z_2'} \right|_{z_2'=0} + v_{z_2} \cdot \rho \cdot Cp \cdot T^{II}(z_2' = 0, t') = v_{z_2} \cdot \rho \cdot Cp \cdot T^B(t'), \quad (4.81)$$

que expressa na forma adimensional, fica:

$$\left. \frac{1}{(1-\alpha) \cdot Pe_t} \cdot \frac{\partial \theta^{\text{II}}(z_2, t)}{\partial z_2} \right|_{z_2=0} + Rec \cdot \theta^{\text{II}}(z_2 = 0, t) = Rec \cdot \theta^{\text{B}} t \quad (4.82)$$

Na saída da seção tubular II:

$$-D_t \left. \frac{\partial T^{\text{II}}(z_2', t)}{\partial z_2'} \right|_{z_2'=1} = 0, \quad (4.83)$$

que expressa na forma adimensional, fica:

$$\left. \frac{\partial \theta^{\text{II}}(z_2, t)}{\partial z_2} \right|_{z_2=1} = 0. \quad (4.84)$$

4.5 – TÉCNICA DE RESOLUÇÃO NUMÉRICA DO MODELO MATEMÁTICO DO REATOR LOOP.

O modelo matemático do reator *loop* consiste em um sistema acoplado de equações diferenciais parciais e condições de contorno e inicial. Este sistema não possui solução analítica por apresentar termos não lineares (referentes às expressões das taxas de reação) e deve, portanto, ser resolvido numericamente por meio de uma técnica adequada.

Um passo importante para a na solução numérica do problema é a escolha da técnica de discretização. Na literatura, diversos esquemas numéricos para efetuar a discretização de equações diferenciais parciais podem ser encontrados. Entre estes, podem-se citar técnicas de aproximação polinomial, soluções por diferenças finitas, técnicas de volumes e elementos finitos e técnicas de colocação ortogonal (RICE e DO, 1995; PINTO e LAGE, 2001). No presente trabalho, optou-se por uma técnica de aproximação polinomial em elementos finitos para a discretização das equações do modelo do reator. Esta escolha foi feita com base na simplicidade de implementação apresentada por este método e por trabalhos que mostram a sua eficácia na solução de problemas envolvendo, simultaneamente, escoamento e reação química (BISCAIA *et al.*, 1997). A fim de ilustrar o método, usa-se um modelo dinâmico do reator com dispersão axial isotérmico. Neste caso o modelo é descrito pela EDP de segunda ordem

(na variável z) parabólica que descreve a variação de concentração do reagente com o tempo ao longo do reator.

$$\frac{\partial y(z,t)}{\partial t} + \frac{\partial y(z,t)}{\partial z} = \frac{1}{Pe_m} \cdot \frac{\partial^2 y(z,t)}{\partial z^2} - Da \cdot g[y(z,t)], \quad (4.85)$$

sujeita às condições:

$$\text{inicial no tempo } t = 0: y(z,0) = y_0(z), \quad (4.86)$$

e de contorno:

$$\text{CC1: na entrada do reator: } z = 0 \text{ e para } t > 0: -\frac{1}{Pe_m} \cdot \frac{\partial y(z,t)}{\partial z} \Big|_{z=0} + y(z,t) \Big|_{z=0} = y_f(t), \quad (4.87)$$

$$\text{CC2: na saída do reator: } z = 1 \text{ e para } t > 0: \frac{1}{Pe_m} \cdot \frac{\partial y(z,t)}{\partial z} \Big|_{z=1} = 0. \quad (4.88)$$

No caso linear (velocidade de reação de primeira ordem: $g[y(z,t)] = y(z,t)$) o problema apresenta solução analítica que pode ser obtido pelo método de variação de parâmetros. Porém, no caso geral (forma qualquer de g) é resolvido numericamente pelo método das linhas, que consiste em aplicar uma aproximação à dependência de $y(z,t)$ com a variável espacial z , transformando a EDP original em um sistema de equações diferenciais ordinárias no tempo, com condições iniciais conhecidas, que é resolvido numericamente. O método de discretização a ser apresentado é uma variação do método dos elementos finitos e corresponde a aproximações parabólicas do perfil de concentração efetuado em subintervalos da direção espacial, assegurando a continuidade da função e de sua derivada nos extremos do elemento (caso o elemento não contenha os contornos: $z = 0$ e $z = 1$), anulando o resíduo médio da EDP no elemento e satisfazendo as condições de contorno nas duas extremidades do intervalo. SOUSA (2011) apresenta uma nova abordagem das condições de contorno na modelagem de um leito móvel simulado e sua aplicação na purificação de para-xileno.

Inicialmente, faz-se a subdivisão do domínio original da equação diferencial em $2.N$ segmentos igualmente espaçados $\Delta z = 1/2N$ e $z_i = i \cdot \Delta z = i/2N$ para $i = 0, 1, \dots, 2N$.

Um elemento genérico i é composto por z_{2i-2} , z_{2i-1} e z_{2i} , $i = 1, 2, \dots, N$, de acordo com o seguinte diagrama:

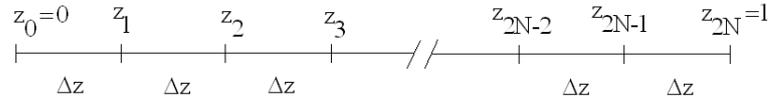


Figura 4.3: Diagrama representando os subintervalos.

Assim no elemento genérico $i = 0, 1, \dots, N$, têm-se os seguintes pontos nodais:

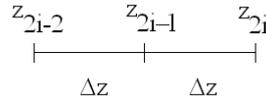


Figura 4.4: Representação do elemento genérico i .

Adotando em cada subintervalo a seguinte normalização da variável z :

$$\xi = \frac{z - z_{2i-1}}{\Delta z}, \quad (4.89)$$

resultando em:

$$\begin{cases} z = z_{2i-2} \rightarrow \xi = -1 \\ z = z_{2i-1} \rightarrow \xi = 0 \\ z = z_{2i} \rightarrow \xi = +1 \end{cases}, \quad (4.90)$$

Além disso:

$$\frac{\partial}{\partial z} \cong \frac{1}{\Delta z} \cdot \frac{\partial}{\partial \xi} = 2 \cdot N \cdot \frac{\partial}{\partial \xi}, \quad (4.91)$$

$$e \frac{\partial^2}{\partial z^2} = \frac{1}{(\Delta z)^2} \cdot \frac{\partial^2}{\partial \xi^2} = 4 \cdot N^2 \cdot \frac{\partial^2}{\partial \xi^2}, \quad (4.92)$$

Assim, a equação diferencial parcial original, no elemento i , é então rescrita na forma:

$$\frac{\partial y^i(\xi, t)}{\partial t} + 2 \cdot N \cdot \frac{\partial y^i(\xi, t)}{\partial \xi} = \frac{4 \cdot N^2}{Pe_m} \cdot \frac{\partial^2 y^i(\xi, t)}{\partial \xi^2} - Da \cdot g[y^i(\xi, t)], \quad (4.93)$$

para $i = 1, \dots, N$, e definida no domínio $-1 < \xi < +1$ e $t > 0$.

Adotando a notação $y^i(\xi, t)$ para a aproximação parabólica de $y(z, t)$ no elemento i , com $y^i(-1, t) = y_0^i(t)$; $y^i(0, t) = y_1^i(t)$; $y^i(+1, t) = y_2^i(t)$; então:

$$\bar{y}^i(t) = \frac{1}{2} \cdot \int_{-1}^{+1} y^i(\xi, t) \cdot d\xi : \text{valor médio de } y^i(\xi, t) \text{ no elemento}; \quad (4.94)$$

$$\left. \frac{\partial y^i(\xi, t)}{\partial \xi} \right|_{\xi=-1} = p_{(i-1)}(t) \quad (4.95)$$

$$e \left. \frac{\partial y^i(\xi, t)}{\partial \xi} \right|_{\xi=+1} = p_i(t). \quad (4.96)$$

$$\frac{\partial y^i(\xi, t)}{\partial \xi} = \left(\frac{1-\xi}{2} \right) \cdot p_{(i-1)}(t) + \left(\frac{1+\xi}{2} \right) \cdot p_i(t), \quad (4.97)$$

resultando em:

$$\frac{\partial^2 y^i(\xi, t)}{\partial \xi^2} = \left(\frac{p_i(t) - p_{(i-1)}(t)}{2} \right). \quad (4.98)$$

Integrando em ξ e a equação diferencial de -1 a $+1$, e introduzindo os valores médios, obtém-se:

$$\frac{d\bar{y}^i(t)}{dt} + 2 \cdot N \cdot \left[\frac{1}{2} \cdot \int_{-1}^{+1} \frac{\partial y^i(\xi, t)}{\partial \xi} \cdot d\xi \right] = \frac{4 \cdot N^2}{Pe_m} \cdot \left[\frac{1}{2} \cdot \int_{-1}^{+1} \frac{\partial^2 y^i(\xi, t)}{\partial \xi^2} \cdot d\xi \right] - Da \cdot \bar{g}^i(t), \quad (4.99)$$

de maneira que:

$$\frac{1}{2} \cdot \int_{-1}^{+1} \frac{\partial y^i(\xi, t)}{\partial \xi} \cdot d\xi = \left(\frac{p_i(t) + p_{(i-1)}(t)}{2} \right), \quad (4.100)$$

$$\frac{1}{2} \cdot \int_{-1}^{+1} \frac{\partial^2 y^i(\xi, t)}{\partial \xi^2} \cdot d\xi = \left(\frac{p_i(t) - p_{(i-1)}(t)}{2} \right), \quad (4.101)$$

$$e \bar{g}^i(t) = \frac{1}{2} \cdot \int_{-1}^{+1} g[y^i(\xi, t)] \cdot d\xi. \quad (4.102)$$

Desse modo, para que o resíduo médio da EDP no elemento seja nulo, deve-se ter:

$$\frac{d\bar{y}^i(t)}{dt} + N \cdot [p_i(t) + p_{(i-1)}(t)] = \frac{2 \cdot N^2}{Pe_m} [p_i(t) - p_{(i-1)}(t)] - Da \cdot \bar{g}^i(t), \quad (4.103)$$

para $i = 1, \dots, N$, sujeita à condição inicial:

$$\bar{y}^i(0) = N \cdot \int_{z_{2i-2}}^{z_{2i}} y_0(z) \cdot dz, \quad (4.104)$$

Os valores de $\bar{y}^i(0)$ e de $\bar{g}^i(t)$, podem ser calculados pelo método de Simpson de acordo com:

$$\bar{y}^i(0) = N \cdot \int_{z_{2i-2}}^{z_{2i}} y_0(z) \cdot dz \cong \frac{y_0(z_{2i-2}) + 4 \cdot y_0(z_{2i-1}) + y_0(z_{2i})}{6}, \quad (4.105)$$

$$\bar{g}^i(t) = \frac{1}{2} \cdot \int_{-1}^{+1} g[y^i(\xi, t)] \cdot d\xi \cong \frac{g[y^i(-1, t)] + 4 \cdot g[y^i(0, t)] + g[y^i(+1, t)]}{6}, \quad (4.106)$$

Este sistema de EDO é a forma discretizada da EDP original, que requer o conhecimento dos valores de $p_i(t)$ para $i = 1, \dots, N$. Para obter as equações algébricas de determinação dessas variáveis, são utilizadas as condições de contorno do problema original nos pontos extremos dos N subintervalos, na forma:

$$\left. \frac{\partial y(z, t)}{\partial z} \right|_{z=0} \cong 2 \cdot N \cdot \left. \frac{\partial y^1(\xi, t)}{\partial \xi} \right|_{\xi=-1} = 2 \cdot N \cdot p_0(t), \quad (4.107)$$

$$\left. \frac{\partial y(z, t)}{\partial z} \right|_{z=1} \cong 2 \cdot N \cdot \left. \frac{\partial y^N(\xi, t)}{\partial \xi} \right|_{\xi=-1} = 2 \cdot N \cdot p_N(t). \quad (4.108)$$

Substituindo estas derivadas nas condições de contorno obtêm-se:

$$\text{CC1: } y_0^1(t) - \frac{2 \cdot N}{\text{Pe}_m} p_0(t) = y_f(t), \quad (4.109)$$

$$\text{e CC2: } p_N(t) = 0. \quad (4.110)$$

A condição de continuidade das derivadas das aproximações já esta assegurada pela definição de $p_i(t)$, pois:

$$\left. \frac{\partial y^i(\xi, t)}{\partial \xi} \right|_{\xi=+1} = p_i(t) = \left. \frac{\partial y^{(i+1)}(\xi, t)}{\partial \xi} \right|_{\xi=-1}. \quad (4.111)$$

para $i = 1, \dots, N-1$.

A condição de continuidade das aproximações pode ser expressa por:

$$y^i(+1, t) = y^{(i+1)}(-1, t) \quad (4.112)$$

ou em termos da notação adotada,

$$y_2^i(t) = y_0^{(i+1)}(t) \quad (4.113)$$

para $i = 1, 2, \dots, N-1$. Após a integração (em ξ) da Equação (4.97)

$$\frac{\partial y^i(\xi, t)}{\partial \xi} = \left(\frac{1-\xi}{2} \right) \cdot p_{(i-1)}(t) + \left(\frac{1+\xi}{2} \right) \cdot p_i(t), \quad (4.97)$$

com a condição da Equação (4.94)

$$\bar{y}^i(t) = \frac{1}{2} \cdot \int_{-1}^{+1} y^i(\xi, t) \cdot d\xi, \quad (4.94)$$

o que resulta em:

$$y^i(\xi, t) = \bar{y}^i(t) + \left(\frac{\xi \cdot (1-\xi/2) + 1/6}{2} \right) \cdot p_{i-1}(t) + \left(\frac{\xi \cdot (1+\xi/2) - 1/6}{2} \right) \cdot p_i(t), \quad (4.114)$$

Assim, é possível escrever:

$$y_0^i(t) = y^i(-1,t) = \bar{y}^i(t) - \frac{2}{3} \cdot p_{(i-1)}(t) - \frac{1}{3} \cdot p_i(t), \quad (4.115)$$

$$y_1^i(t) = y^i(0,t) = \bar{y}^i(t) + \frac{1}{12} \cdot p_{(i-1)}(t) - \frac{1}{12} \cdot p_i(t), \quad (4.116)$$

$$y_2^i(t) = y^i(+1,t) = \bar{y}^i(t) + \frac{1}{3} \cdot p_{(i-1)}(t) + \frac{2}{3} \cdot p_i(t). \quad (4.117)$$

A continuidade das aproximações parabólica pode ser expressa por:

$$y_2^i(t) = \bar{y}^i(t) + \frac{1}{3} \cdot p_{(i-1)}(t) + \frac{2}{3} \cdot p_i(t) = y_0^{(i+1)}(t) = \bar{y}^{(i+1)}(t) - \frac{2}{3} \cdot p_i(t) - \frac{1}{3} \cdot p_{(i+1)}(t), \quad (4.118)$$

ou seja:

$$p_{(i-1)}(t) + 4 \cdot p_i(t) + p_{(i+1)}(t) = 3 \cdot [\bar{y}^{(i+1)}(t) - \bar{y}^i(t)], \text{ para } i = 1, 2, \dots, N-1. \quad (4.119)$$

Uma vez que:

$$y_0^i(t) = \bar{y}^i - \frac{2}{3} \cdot p_0(t) - \frac{1}{3} \cdot p_1(t), \quad (4.120)$$

a CC1 pode ser expressa por:

$$2 \cdot \left(1 + \frac{3 \cdot N}{Pe_m} \right) \cdot p_0(t) + p_1(t) = 3 \cdot [\bar{y}^1(t) - y_f(t)]. \quad (4.121)$$

e a CC2 por:

$$p_N(t) = 0 \quad (4.122)$$

Então o seguinte sistema de equações algébricas é linear e tri-diagonal e pode ser escrito:

$$\begin{cases} 2 \cdot \left(1 + \frac{3 \cdot N}{Pe_m} \right) \cdot p_0(t) + p_1(t) = 3 \cdot [\bar{y}^1(t) - y_f(t)] \\ p_{(i-1)}(t) + 4 \cdot p_i(t) + p_{(i+1)}(t) = 3 \cdot [\bar{y}^{(i+1)}(t) - \bar{y}^i(t)], \text{ para } i = 1, 2, \dots, N-1 \\ p_N(t) = 0 \end{cases} \quad (4.123)$$

que pode resolvido de forma recursiva pelo método de Thomas, como segue:

$$p_i(t) = \gamma_i(t) - \frac{p_{(i+1)}(t)}{\beta_i}, \quad (4.124)$$

para $i = N-1, N-2, \dots, 1, 0$.com $p_N(t) = 0$

$$\text{Note que: } p_{(i-1)}(t) + 4 \cdot p_i(t) = \gamma_{(i-1)}(t) + \left(4 - \frac{1}{\beta_{(i-1)}}\right) \cdot p_i(t)$$

e $p_{(i-1)}(t) + 4 \cdot p_i(t) = 3 \cdot [\bar{y}^{(i+1)}(t) - \bar{y}^i(t)] - p_{(i+1)}(t)$ que pode se rearranjado para resultar em:

$$p_i(t) = \frac{3 \cdot [\bar{y}^{(i+1)}(t) - \bar{y}^i(t)] - \gamma_{(i-1)}(t) + p_{(i+1)}(t)}{4 - \frac{1}{\beta_{(i-1)}}} \quad (4.125)$$

Comparando as Equações (4.124) e (4.125), é possível identificar que:

$$\beta_i = 4 - \frac{1}{\beta_{(i-1)}}, \quad (4.126)$$

$$\text{para } i = 1, 2, \dots, N-1 \text{ com } \beta_0 = 2 \cdot \left(1 + \frac{3 \cdot N}{Pe_m}\right),$$

$$\text{e } \gamma_i(t) = \frac{3 \cdot [\bar{y}^{(i+1)}(t) - \bar{y}^i(t)] - \gamma_{(i-1)}(t)}{\beta_i}, \quad (4.127)$$

$$\text{para } i = 1, 2, \dots, N-1 \text{ com } \gamma_0(t) = \frac{3 \cdot [\bar{y}^1(t) - y_f(t)]}{\beta_0}.$$

Com valores de β_i e $\gamma_i(t)$ calculam-se:

$$p_i(t) = \gamma_i(t) - \frac{p_{(i+1)}(t)}{\beta_i} \text{ para } i = N-1, N-2, \dots, 1, 0 \text{ com } p_N(t) = 0. \quad (4.131)$$

Finalmente, a concentração de saída é calculada por:

$$y_{\text{saída}}(t) = y^N(+1, t) = y_2^N(t) = \bar{y}^N(t) + \frac{1}{3} \cdot p_{(N-1)}(t). \quad (4.130)$$

4.6 – CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste Capítulo foi apresentado um modelo dinâmico para os reatores tubulares do tipo *loop* na polimerização de propeno via catalisadores Ziegler-Natta. Este modelo foi desenvolvido originalmente por MELO JR. (2000) e validado com dados industriais no trabalho de LUCCA *et al.*, (2008). O modelo foi satisfatoriamente implementado no AUTO para uma análise de bifurcação. No próximo capítulo são apresentadas as simulações dinâmicas e uma análise de estabilidade do modelo.

4.7 – NOTAÇÃO

A	Área da seção transversal do reator
B	Aumento adimensional de temperatura
C _p	Capacidade calorífica da mistura
D _m	Coefficiente de dispersão mássica global
D	Diâmetro das seções tubulares
D _t	Coefficiente de dispersão térmica global
Da	Número de Damköhler
L	Comprimento de cada seção tubular.
Pe _m	Número de Péclet mássico
Pe _t	Número de Péclet térmico
P	Cadeias ativas de polímeros – Polímero vivo
Q	Vazão volumétrica
Rec	Razão de reciclo
$\mathfrak{R}_j(z',t')$	Taxa de reação adimensional do componente j
$R_j(z',t')$	Taxa de reação do componente j
t'	Tempo
t	Tempo adimensional
T	Temperatura
T _C	Temperatura do fluido refrigerante no casco
U _{tubos}	Coefficiente global de troca térmica na parede do reator
(UA) _B	Coefficiente global de troca térmica na bomba de reciclo
v	Velocidade de escoamento

V	Volume
y_j^i	Concentração adimensional da espécie j seção tubular i
z_i	Variável espacial adimensional na seção tubular i do reator
z_i'	Variável espacial na seção tubular i do reator

Caracteres sobrescritos

i	Seção tubular I ou II
B	Referente à bomba de reciclo
R	Referente ao Reator

Caracteres subescritos

j	Espécie em estudo
z	Referente à velocidade axial na direção longitudinal
C	Referente à camisa de refrigeração
F	Referente à alimentação
M	Referente ao monômero

Caracteres Gregos

$(-\Delta H)$	Entalpia da reação
α	Ponto de saída do reator
β_{tubos}	Coefficiente de transferência de calor adimensional no tubos
θ	Temperatura adimensional
θ_c	Temperatura adimensional na parede do reator
ρ	Massa específica da mistura
τ	Tempo de residência
η_B	Razão entre o volume da bomba e o volume total das seções tubulares
Λ	Cadeias inativas de polímeros – Polímero morto
ε	Fator de capacitância

4.8 – REFERÊNCIAS

BISCAIA JR., E.C., CERQUEIRA, H.S. e SOUSA-AGUIAR, E.F., 1997, “Mathematical Modeling and Simulation of Catalytic Cracking of Gasoil in a Fixed Bed: Coke Formation”, *Applied Catalysis A: General*, v. 164, n. 1-2, pp. 35-45.

- BURFIELD, D. R., MCKENZIE, I. D., TAIT, P. J. T., 1972, "Ziegler-Natta catalysis: 1. A general kinetic scheme", *Polymer* v.13, n. pp. 303-306.
- CANSELL, F., SIOVE, A., FONTANILLE, M., 1987, "Ethylene-Propylene Copolymerization Initiated with Solubilized Ziegler-Natta Macromolecular complexes. I. Determination of Kinetic Parameters", *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, v.25, n.2, pp. 675-684.
- CARVALHO, A.B., GLOOR, P.E., HAMIELEC, A.E., 1989, "A kinetic mathematical model for heterogeneous Ziegler-Natta copolymerization", *Polymer*, v.30, pp. 280-296.
- CARVALHO, A.B., GLOOR, P.E., HAMIELEC, A.E., 1990, "A kinetic mathematical model for heterogeneous Ziegler-Natta copolymerization Part 2. Stereochemical sequence length distributions", *Polymer*, v.31, pp. 1294-1311.
- CHEN, C.M., RAY, W.H., 1993, "Polymerization of olefins through heterogeneous catalysis xi: gas phase sequential polymerization kinetics" *Journal of Applied Polymer Science*, v.49, n.9, pp.1573-1588.
- CHOI, K.Y., RAY, W.H., 1985a, "The dynamic behavior of fluidized bed reactors for the solid catalyzed gas phase olefin polymerization", *Chemical Engineering Science*, v. 40, n. 12, pp. 2261-2279.
- CHOI, K.Y., RAY, W.H., 1988, "The dynamic behavior of continuous stirred bed reactors for solid catalyzed gas phase olefin polymerization", *Chemical Engineering Science*, v. 43, n. 10, pp. 2587-2604.
- DANCKWERTS, P.V., 1953, "Continuous Flow Systems Distribution of Residence Times", *Chemical Engineering Science*, v.2, n.1, pp. 1-13.
- DEBLING, J.A., RAY, W.H., 1995, "Heat and Mass Transfer Effects in Multistage Polymerization Processes: Impact Polypropylene", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v.34, n. 12, pp. 3466-3480.
- DEBLING, J.A., ZACCA, J.J., RAY, W.H., 1997 "Reactor the residence time effects on the multistage polymerization of olefins. III. Multi-layered products: impact polypropylene", *Chemical Engineering Science*, v. 52, pp. 1969-2001.

- FERRERO, M.A., CHIOVETTA, M.G., 1987, “Catalyst fragmentation during propylene polymerization: Part I. The effects of grain size and structure” *Polymer Engineering Science*, v. 27, pp. 1436-1447.
- FLOYD, S., CHOI, K.Y., TAYLOR, T.W., RAY, W.H., 1986, “Polymerization of olefins through heterogeneous catalysis III: Polymer Particle Modeling of particle with an Analysis of Intraparticle Heat and Mass Transfer Effects”, *Journal of Applied Polymer Science*, v.32, n. 1, pp. 2935–2960.
- FOGLER, H.S., 1999, *Elements of Chemical Reactor Engineering*, 3 ed., Prentice Hall PTR, pp. 877-880.
- FROMENT, G e BISCHOFF, K.B., 1990, *Chemical Reactor Analysis and Design*, 2 ed., New York, John Wiley and Sons.
- GROF, Z., KOSEK, J., MAREK., 2003, “Modeling of Morphogenesis of Polyolefin Particles: Catalyst Fragmentation”, *The American Institute of Chemical Engineer Journal*, v.49, n.4, pp. 1002-1013.
- HUTCHINSON, R.A., RAY, W.H., 1991, “Polymerization of olefins through heterogeneous catalysis. IX. Experimental study of propylene polymerization over a high activity MgCl₂-supported Ti catalyst”, *Journal of Applied Polymer Science*, v.43, n.7, pp.1271-1285.
- KISSIN, Y. V., 2003, “Multicenter Nature of Titanium-Based Ziegler-Natta Catalysts: Comparison of Ethylene and Propylene Polymerization Reactions”, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, v.41, pp. 1745-1758.
- LEVENSPIEL, O., 1972, *Chemical Reaction Engineering*. 2 ed. New York John Wiley and Sons.
- LUCCA, E.A., FILHO, R.M., MELO, P.A., PINTO, J.C., 2008, “Modeling and Simulation of Liquid Phase Propylene Polymerizations in Industrial Loop Reactors”, *Macromolecular. Symposia*, v. 271, pp.8–14.
- LUO, Z. H., ZHENG, Y., CAO, Z.K., WEN, S.H., 2007, “Mathematical Modeling of the Molecular Weight Distribution of Polypropylene Produced in a Loop Reactor”, *Polymer Engineering and Science*, pp.1643- 1649.

- LUO, Z.H., SU, P.L., SHI, D.P., ZHENG, Z.W., 2009, “Steady-State and dynamics modeling of commercial bulk polypropylene process of Hypol technology”, *Chemical Engineering Journal*, v.149, pp. 370-382.
- LUO, Z.H., SU, P.L., YOU, X.Z., SHI, D.P., WU, J.C., 2009a, “Steady-State particle size distribution modeling of polypropylene produced in tubular loop reactors”, *Chemical Engineering Journal*, v.146, pp. 466-476.
- MATOS, V., MATTOS NETO, A.G., PINTO, J.C., 2001, “Method for quantitative evaluation of kinetic constants in olefin polymerizations. 1. Kinetic study of a conventional Ziegler-Natta catalyst used for propylene polymerizations”, *Journal of Applied Polymer Science*, v.79, n.11, pp.2076-2108.
- MATOS, V., MATTOS NETO, A.G., PINTO, J.C., 2002, “Method for quantitative evaluation of kinetic constants in olefin polymerizations. 2. Kinetic study of a High-Activity Ziegler-Natta Catalyst Used for Bulk Propylene Polymerizations”, *Journal of Applied Polymer Science*, v.86, pp. 3226-3245.
- MATOS, V., MOREIRA, M., MATTOS NETO, A.G., NELE, M., MELO, P.A., PINTO, J.C., 2007, “Method for Quantitative Evaluation of Kinetic Constants in Olefin Polymerizations, 3 Kinetic Study of the hiPP Synthesis”, *Macromolecular Reaction Engineering*, 2007, v.1, pp. 137-159.
- MATTOS NETO, A.G., PINTO, J.C., 2001, “Steady-state modeling of slurry and bulk propylene polymerizations”, *Chemical Engineering Science*, v.56, n.13, pp.4043-4057.
- McAULEY, K.B., MacGREGOR, J.F., HAMIELEC A.E., 1990, “A kinetic model for industrial gas-phase ethylene copolymerization”, *The American Institute of Chemical Engineer Journal*, v.36, n.6, pp. 837-850.
- MELO, P.A., 2000, *Dinâmica e Estabilidade de Reatores Tubulares de Polimerização com Reciclo*. Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- MELO, P.A., BISCAIA JR, E.C., PINTO, J.C., 2001a, “Thermal effects in loop polymerization reactors”, *Chemical Engineering Science*, v. 56, pp. 6793-6800.

- 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, pp. 2805-2821.
- MELO, P.A., PINTO, J.C., BISCAIA JR, E.C., 2001, “Characterization of the residence time distribution in loop reactors”, *Chemical Engineering Science*, v. 56, pp. 2703-2713.
- MERQUIOR, D.M., LIMA, E.L., PINTO, J.C., 2002, “Modelagem do Processo de Fragmentação de Catalisadores Suportados durante a Pré- polimerização de Olefinas”, *Polímeros*, v.12, n.3, pp. 220-227.
- ODIAN, G., 2003, *Principles of Polymerization*, 4th Ed., John Wiley & Sons, New York.
- PINTO, J. C., 1999, “A Methodology for interpretation of Kinetic Result. I Study of PP Homopolymerization With Traditional Ziegler-Natta Catalysts Report”, *Polibrasil Resinas SA, Camaçari-BA, Brazil*.
- PINTO, J. C., LATADO, A. L., NELE, M., 2006a, “Correlating Polymer Parameters to the Entire Molecular Weight Distribution: Application to the Melt Index.” *Macromolecular Materials and Engineering*, Weinheim, v. 291, n. 3, pp. 272-278.
- PINTO, J.C., LAGE, P.L.C., 2001, *Métodos Numéricos em Problemas de Engenharia Química*. 1 ed. E-papers, Escola Piloto em Engenharia Química COPPE/UFRJ.
- PINTO, J.C., RAY, W.H., 1995b “The Dynamic Behavior of Continuous Polymerization Reactors – VII. A Full Bifurcation Analysis of Lab-Scale Copolymerization Reactor”, *Chemical Engineering Science*, v. 50, n. 6 pp. 1041-1056.
- REGINATO, A.S., ZACCA, J.J., SECCHI, A.R., 2003, “Modeling and Simulation of Propylene Polymerization in Nonideal Loop Reactors”, *The American Institute of Chemical Engineer Journal*, v. 49, n. 10, pp. 2642-2654.
- RICE, R.G. e DO, D.D., 1995, *Applied Mathematics and Modeling for Chemical Engineers*. 1 ed. New York, John Wiley and Sons.

- SOARES, J.P., HAMIELEC, A.E., 1996a, “Kinetics of propene polymerization with a non-supported heterogeneous Ziegler-Natta catalyst – effect of hydrogen on rate of polymerization, stereoregularity, and molecular weight distribution”, *Polymer Reaction Engineering*, v.37, pp. 4607-4614.
- SOARES, J.P., HAMIELEC, A.E., 1996b, “Effect of hydrogen and of catalyst prepolymerization with propylene on the polymerization kinetics of ethylene with a non-supported heterogeneous Ziegler-Natta catalyst”, *Polymer Reaction Engineering*, v.37, pp. 4599-4605.
- SOUSA, E. C. M., 2011, *Investigação da influência das condições de contorno na modelagem de um leito móvel simulado e sua aplicação na purificação de para-xileno*. Dissertação de Mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- TEYMOR, F., RAY, W.H., 1989 “The Dynamic Behavior of Continuous Polymerization Reactors – IV. Dynamic Stability and Bifurcation Analysis of an Experimental Reactor”, *Chemical Engineering Science*, v. 44, n. 9 pp. 1967-1982.
- ZACCA, J.J, RAY, W.H., 1993, “Modeling of the Liquid Phase Polymerization of Olefins in Loop Reactors”, *Chemical Engineering Science*, v.48, n.22, pp. 3743- 3765.
- ZACCA, J.J., 1995, *Distributed Parameter Modeling of the Polymerization of Olefins in Chemical Reactors*. Ph.D. Dissertation, University of Wisconsin at Madison, Madison, Wisconsin, USA.
- ZACCA, J.J., DEBLING, J.A., RAY, W.H., 1996 “Reactor the residence time effects on the multistage polymerization of olefins. I. Basic principles and illustrative examples, polypropylene”, *Chemical Engineering Science*, v. 51, pp. 4859-4886.
- ZACCA, J.J., DEBLING, J.A., RAY, W.H., 1997 “Reactor the residence time effects on the multistage polymerization of olefins. II. Polymer properties: bimodal polypropylene and linear low-density polyethylene”, *Chemical Engineering Science*, v. 52, pp. 1941-1997.

CAPÍTULO 5

ESTUDO DINÂMICO E ANÁLISE DE ESTABILIDADE NO PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO DE PROPENO EM REATORES TUBULARES DO TIPO *LOOP*

Resumo: Neste capítulo são apresentadas as informações fundamentais para a realização da simulação do modelo dinâmico distribuído apresentado no Capítulo 4. Para uma melhor compreensão, este capítulo está dividido em três partes. A primeira parte apresenta simulações dinâmicas preliminares. A segunda parte apresenta uma análise de estabilidade, manipulando-se alguns parâmetros do modelo. Na terceira parte, partindo dos resultados encontrados na segunda parte, utiliza-se uma malha multidimensional no espaço dos parâmetros para mapear as regiões onde são observados fenômenos complexos, com a finalidade de encontrar fenômenos dinâmicos ainda não reportados pela literatura.

5.1 INTRODUÇÃO

Para uma análise preliminar do modelo dinâmico dos reatores tubulares do tipo *loop*, foram manipulados os seguintes parâmetros, a razão de reciclo (Rec) e os números de Péclet térmico (Pe_t) e de massa (Pe_m). Já para a análise de estabilidade foram manipulados os seguintes parâmetros, o tempo de residência (τ), as concentrações de catalisador (C_{CAT}), cocatalisador (C_{COC}) e do doador de elétrons (C_{DE}), os coeficientes de troca térmica nos tubos (U_{tubos}) e na bomba (UA)_B, a temperatura da camisa de resfriamento (T_C) e os fatores de capacitância térmica externa da bomba de reciclo (ϵ_B) e do reator (ϵ_R). As razões principais para esta escolha basearam-se na facilidade de manipulação do parâmetro tempo de residência através da vazão da corrente de alimentação (UPPAL *et al.*, 1976); da facilidade da manipulação das concentrações de catalisador, cocatalisador e do doador de elétrons na alimentação; da importância dos coeficientes de troca térmica nos tubos e na bomba de reciclo que, determinam conjuntamente, a quantidade de calor trocada, e que desempenham um papel importante no comportamento do reator. O objetivo principal destas investigações é saber quais parâmetros e quantos deles podem induzir e gerar fenômenos dinâmicos complexos.

5.2 METODOLOGIA

A metodologia de estudo empregada neste trabalho foi dividida em três partes, detalhada a seguir.

5.2.1 Parte 1 - Análise Preliminar da Dinâmica do Modelo dos Reatores Tubulares do Tipo *Loop*

Simulações dinâmicas preliminares foram realizadas para ajustar os parâmetros numéricos e a convergência, manipulando-se a razão de reciclo (Rec) e os números de Peclet térmico (Pe_t) e de massa (Pe_m). A principal justificativa para este estudo preliminar é a variação das características de mistura macroscópica nos reatores tubulares do tipo *loop*, que pode ser ajustada variando-se a razão de reciclo ou a dispersão axial. Embora a dispersão axial seja um parâmetro difícil de ser ajustado diretamente num problema real, a razão de reciclo pode ser ajustada com facilidade por meio do controle das vazões de alimentação e de recirculação do material (MELO JR., 2000). Além disso, sabe-se que os surgimentos de fenômenos dinâmicos complexos estão intimamente ligados ao mecanismo de retroalimentação da mistura.

A divisão das regiões do reator *loop* foi feita baseada no número de elementos finitos (N) de cada seção tubular. As equações diferenciais ordinárias (EDOs) geradas foram resolvidas numericamente com o integrador DASSL (PETZOLD, 1989). Os dados colhidos nas simulações de cada região do reator correspondem ao valor central calculado de cada elemento finito e da bomba a cada instante de tempo. Os gráficos, nesta etapa preliminar são exibidos de forma bi e tridimensional. Para os gráficos bidimensionais, a variável conversão é plotada separadamente em função do tempo e da posição axial. Para os gráficos tridimensionais o comportamento das variáveis, concentração de monômero e de temperatura são plotados em função do tempo e da posição axial.

Para $N = 6$, o sistema fica subdividido em 13 regiões, em cada reator *loop* como mostrado na Figura 5.1.

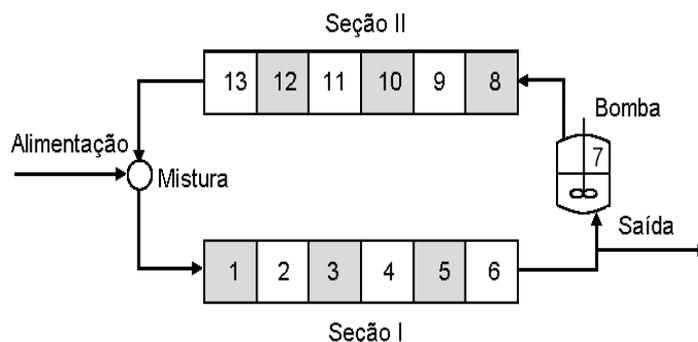


Figura 5.1: Ilustração das regiões do reator *loop* consideradas para as simulações.

Nas Tabelas 5.1 e 5.2 são dadas as condições operacionais do reator tubular do tipo *loop* e as velocidades específicas de cada reação que seguem o modelo de Arrhenius. Os dados foram extraídos dos trabalhos de ZACCA (1995) e LUCCA (2007). E correspondem a condições reais de operação de sistemas industriais.

Tabela 5.1: Dados das condições operacionais dos reatores tubulares do tipo *loop* (ZACCA, 1995 e LUCCA, 2007).

Parâmetros	Símbolo	Unidade	Valor
Comprimento das seções tubulares	L_{II}, L_{III}	cm	8.900
Diâmetro das seções tubulares	d	cm	60
Razão da capacidade volumétrica da bomba	η_B	-	$5,51 \times 10^{-02}$
Coefficiente de troca térmica nos tubos	U_{tubos}	cal/cm ² /s/K	$8,00 \times 10^{-02}$
Coefficiente de troca térmica na bomba	$(UA)_B$	cal/s/K	$1,26 \times 10^{+03}$
Razão de reciclo	Rec	-	150
Tempo de residência	τ	s	$3,60 \times 10^{+03}$
Temperatura da alimentação	T_F	°C	45
Temperatura da camisa de resfriamento	T_C	°C	54
Concentração de monômero na alimentação	C_{MF}	gmol/cm ³	$1,13 \times 10^{-02}$
Concentração de catalisador na alimentação	C_{CAT}	gcat/cm ³	$2,60 \times 10^{-04}$
Concentração de cocatalisador na alimentação	C_{COC}	gmol/cm ³	$1,05 \times 10^{-04}$
Concentração de hidrogênio na alimentação	C_{H_2F}	gmol/cm ³	$1,10 \times 10^{-05}$
Concentração do doador de elétrons	C_{DE}	gmol/cm ³	$1,90 \times 10^{-03}$
Razão de espécies ativas por massa de catalisador	E_{CAT}	gmol/gcat	$1,88 \times 10^{-04}$

Tabela 5.2: Constantes cinéticas do mecanismo reacional utilizado, expressas na forma clássica de Arrhenius: $k = k_0 \cdot \exp(-E_a/R \cdot T)$.

Reação	k_0	Unidade	E_a (kcal/mol)
Ativação de sítio	$7,04 \times 10^{05}$	cm^3/s	12
Iniciação	$6,30 \times 10^{11}$	$\text{cm}^3/\text{gmol}/\text{s}$	10
Propagação da cadeia	$6,30 \times 10^{11}$	$\text{cm}^3/\text{gmol}/\text{s}$	10
Transferência de cadeia para:			
Hidrogênio	$2,22 \times 10^{13}$	$\text{cm}^3/\text{gmol}/\text{s}$	14
Monômero	$2,76 \times 10^{10}$	$\text{cm}^3/\text{gmol}/\text{s}$	14
Espontânea	$1,72 \times 10^{09}$	cm^3/s	14
Desativação de sítio	$7,92 \times 10^{06}$	cm^3/s	12

As condições iniciais são especificadas quando se fornece as concentrações iniciais de cada componente da fase líquida e a temperatura inicial. Na Tabela 5.3 as condições iniciais são apresentadas na forma adimensional.

Tabela 5.3: Condições iniciais adimensionais das principais espécies do sistema reacional utilizado.

Componente	Valor
Monômero	1
Hidrogênio	0
Cocatalisador	0
Doador de elétrons	0
Temperatura	1

Nas condições das Tabelas 5.1 e 5.2, variou-se o número de elementos por seção tubular, N , de 3 a 8, aumentando-se, conseqüentemente, o número de EDOs geradas por reator. Observou-se uma uniformidade do resultado da conversão de saída a partir de $N = 6$, como mostrado na Tabela 5.3, caracterizando a convergência numérica do esquema de discretização nas condições analisadas. A tabela mostra também a conversão nos três

reatores da série, sendo o reator 1 onde ocorre a pré-polimerização (*baby loop*) e os reatores 2 e 3 com a mesma configuração onde ocorrem as reações de polimerização.

Tabela 5.4: Os efeitos da quantidade de elementos finitos (N) por seção tubular e o números de EDOs geradas nos três reatores.

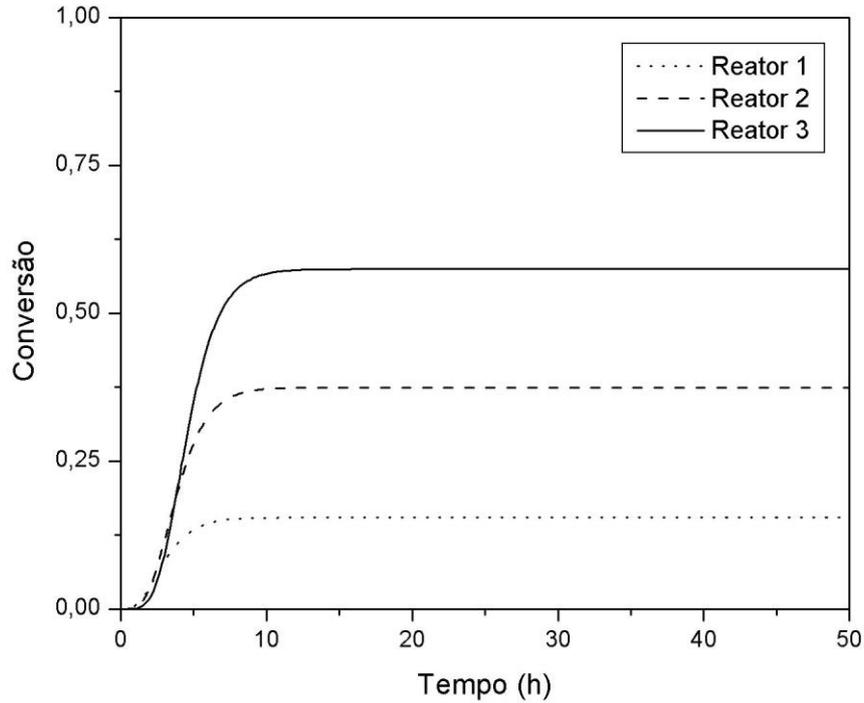
Elementos finitos (N)		3	4	5	6	7	8
Reator 1	EDO	98	126	154	182	210	230
	Conversão	0,1546	0,1544	0,1543	0,1543	0,1543	0,1543
Reator 2	EDO	196	252	308	364	420	476
	Conversão	0,3747	0,3744	0,3742	0,3741	0,3741	0,3741
Reator 3	EDO	294	378	462	546	630	714
	Conversão	0,5752	0,5747	0,5745	0,5744	0,5744	0,5744

Nas condições das Tabelas 5.1 e 5.2, com $N = 6$ são mostrados na Figura 2 os perfis de conversão para os três reatores da série (R1, R2 e R3). Vale salientar que esta configuração permite maiores produtividades como mostrado no trabalho de LUGCA (2007). O uso de um único reator *loop* seria inviável, tanto do ponto de vista de produção do polímero (por limitações térmicas) quanto econômico. Observa-se na Figura 5.2a (Reator 3) uma conversão em torno de 60%. Em geral, esta proporção é mantida para que o escoamento da lama através da tubulação seja possível. Com as condições iniciais listada na Tabela 5.3, os resultados obtidos aqui e mostrados na Tabela 5.4 são similares aos obtidos por LUGCA (2007), o que dá consistência numérica às simulações efetivadas.

As Figuras 5.3 e 5.4 mostram os perfis de concentração de monômero e de temperatura nas duas seções do terceiro reator da série (R3) e através da bomba em função do tempo e da posição axial. Observa-se uma uniformidade nos perfis axiais de concentração de monômero e de temperatura (Figuras 5.3c e 5.4c) do reator quando a razão de reciclo é elevada (Tabela 5.1). Isso mostra que o reator *loop* se comporta de fato como um reator CSTR quando a razão de reciclo tende ao infinito (LEVENSPIEL, 1972; FROMENT e BISCHOFF, 1990). Na prática, como mostrado por ZACCA e RAY (1993), valores de razão de reciclo acima de 30 já são suficientes para que a hipótese de mistura perfeita seja válida. Especificamente, no trabalho de Zacca e Ray

foi utilizada uma razão de reciclo 150 para o estudo da dinâmica e da estabilidade do processo de produção do polipropileno em reatores tubulares do tipo *loop*.

(a)



(b)

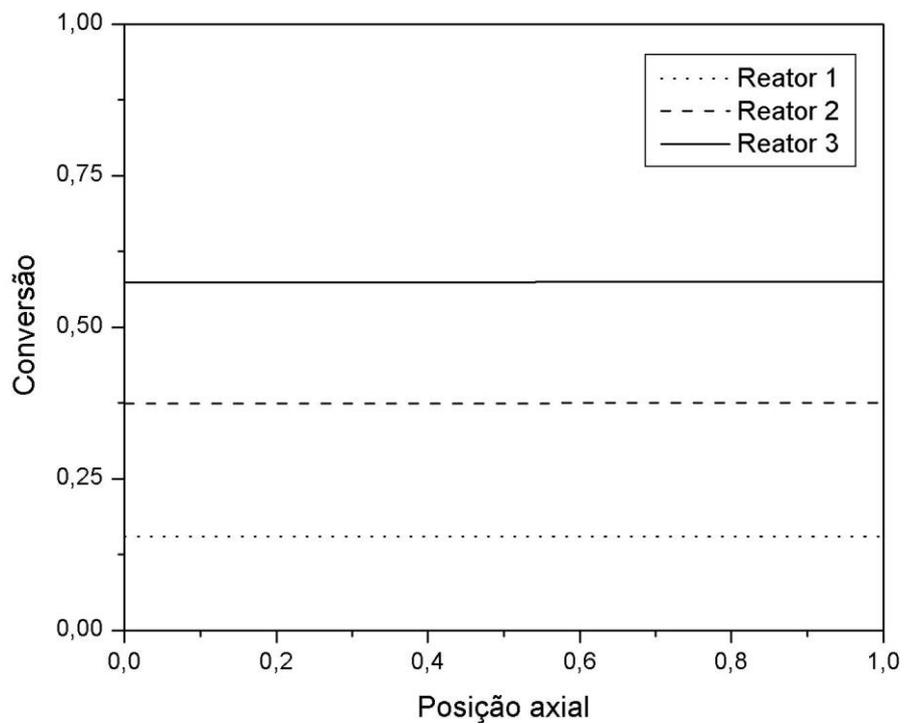
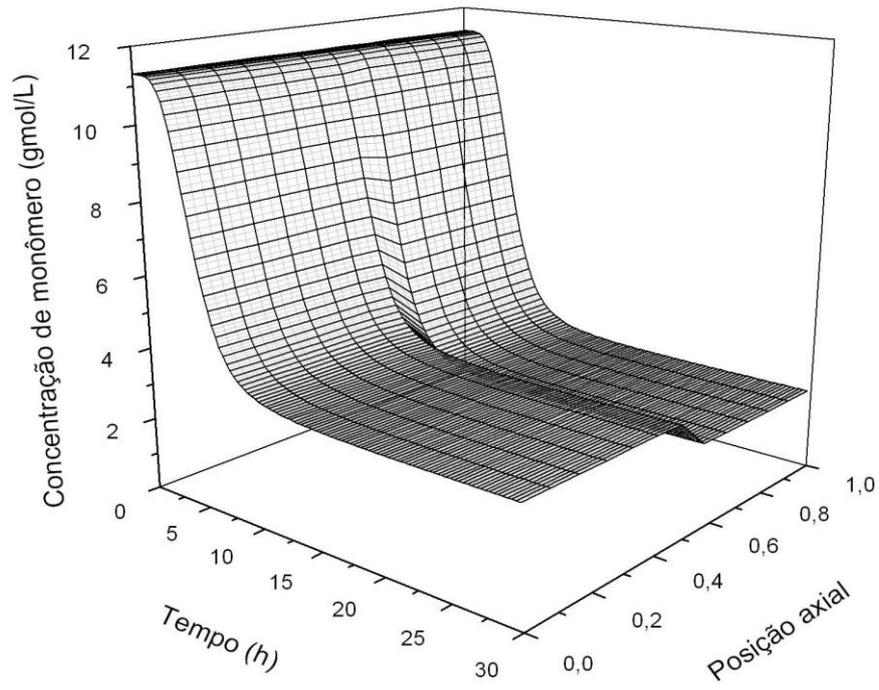


Figura 5.2: Perfis de conversão no R1, R2 e R3 em função do (a) tempo e da (b) posição axial no estado estacionário.

(a)



(b)

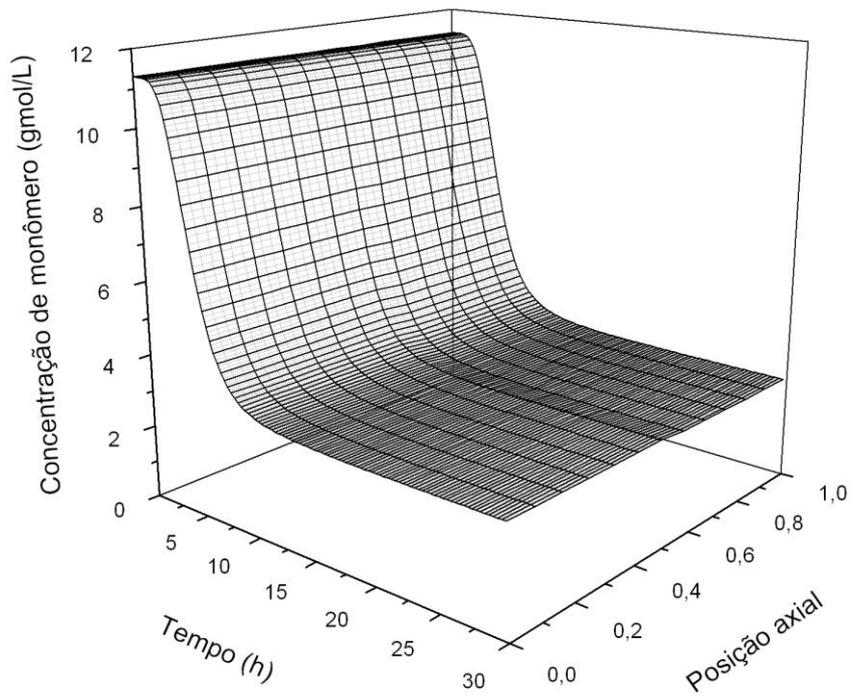


Figura 5.3: Perfis de concentração de monômero no R3 (a: $Rec = 1,5$ e $Pe_t = Pe_m = 1,0 \times 10^{-01}$).

(c)

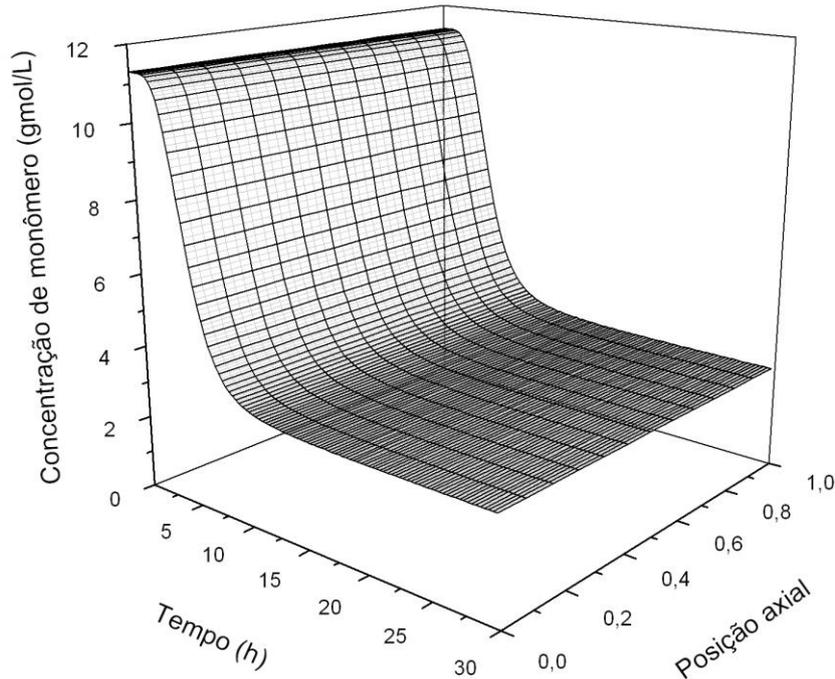


Figura 5.3: Continuação (b: $Rec = 15$, c: $Rec = 150$ e $Pe_t = Pe_m = 1,0 \times 10^{-01}$).

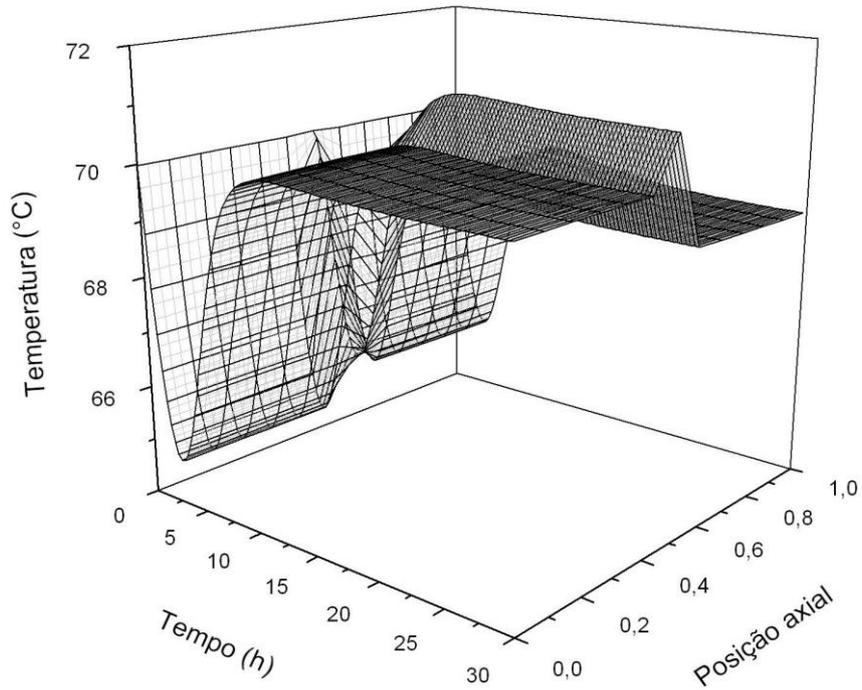
É interessante observar na Figura 5.4a que o gradiente de temperatura para uma baixa razão de reciclo ocorre principalmente entre as duas seções do reator e através da bomba, supondo que os coeficientes de dispersão sugeridos pela literatura são extremamente elevados. Observa-se a princípio uma queda na temperatura. Inicialmente o reator só tem monômero. A temperatura cai porque a concentração de catalisador (e conseqüentemente, as taxas de reação) é baixa e a temperatura da camisa é de 45°C . Com o enchimento do reator, a temperatura sobe com o aumento das taxas de reação e estabiliza ao redor do valor nominal de 70°C .

As Figuras 5.5 e 5.6 mostram para o R3 os perfis de concentração de monômero e temperatura no estado estacionário. Observa-se que a diminuição da razão de reciclo leva ao aparecimento de gradientes de temperatura e de concentração de monômero na direção axial nas condições avaliadas.

As Figuras 5.7 e 5.8 mostram para o R3 os perfis de concentração de monômero e temperatura em função tempo e da posição axial quando se varia a razão de reciclo e os números de Péclet. De forma análoga, observa-se uma uniformidade nos perfis axiais de concentração de monômero e temperatura (Figuras 5.7c e 5.8c) do reator quando a

razão de reciclo é elevada (Tabela 5.1). Observa-se que, quanto maior o número de Péclet menor é o grau de mistura estabelecido.

(a)



(b)

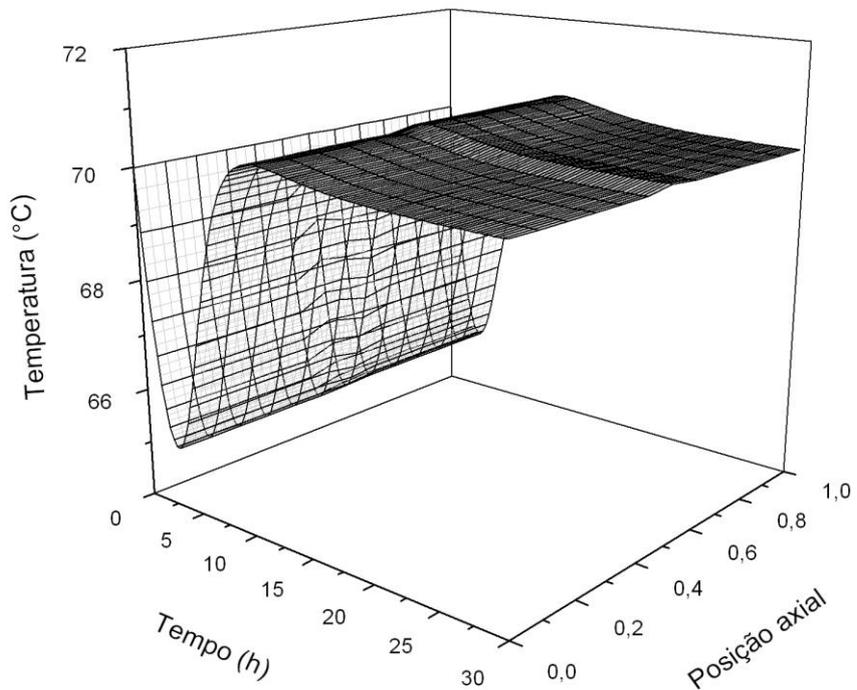


Figura 5.4: Perfis de temperatura no R3 (a: Rec = 1,5, b: Rec = 15 e $Pe_t = Pe_m = 1,0 \times 10^{-01}$).

c)

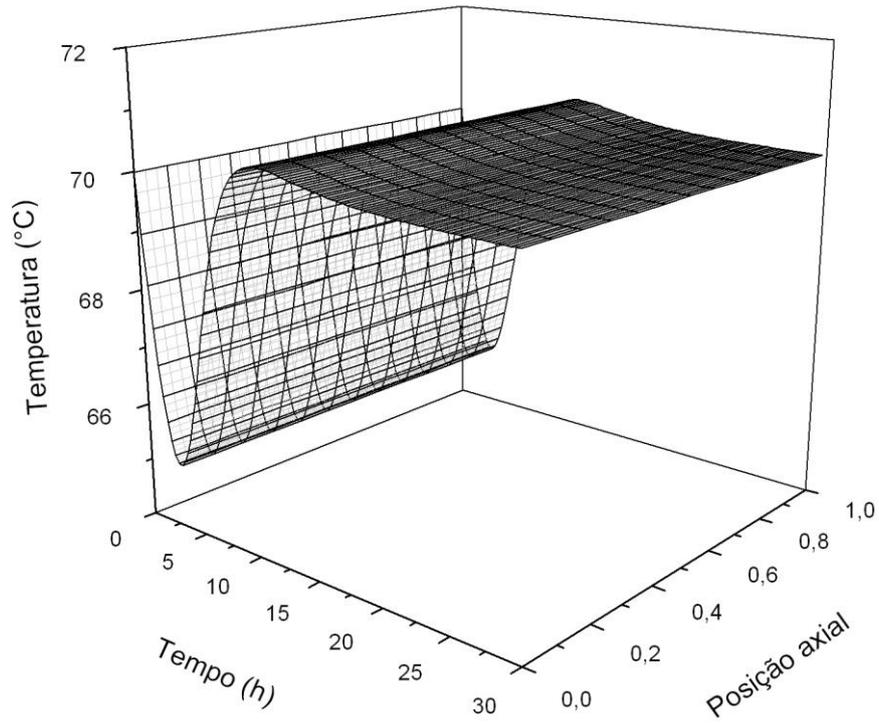


Figura 5.4: Continuação (c: $Rec = 150$ e $Pe_t = Pe_m = 1,0 \times 10^{-01}$).

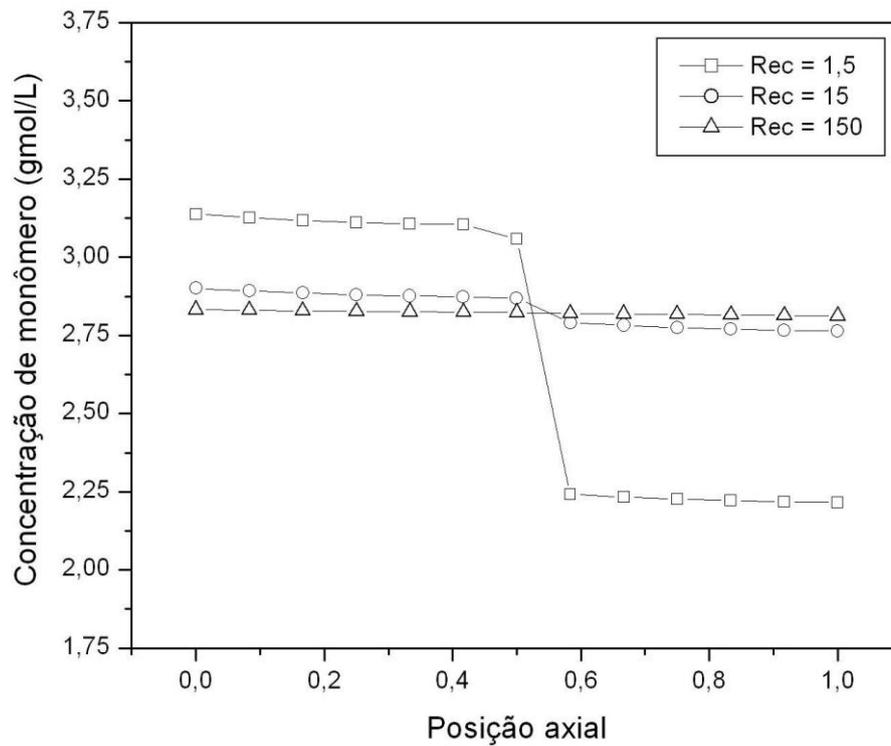


Figura 5.5: Perfis de concentração de monômero no R3 no estado estacionário ($Pe_t = Pe_m = 1,0 \times 10^{-01}$).

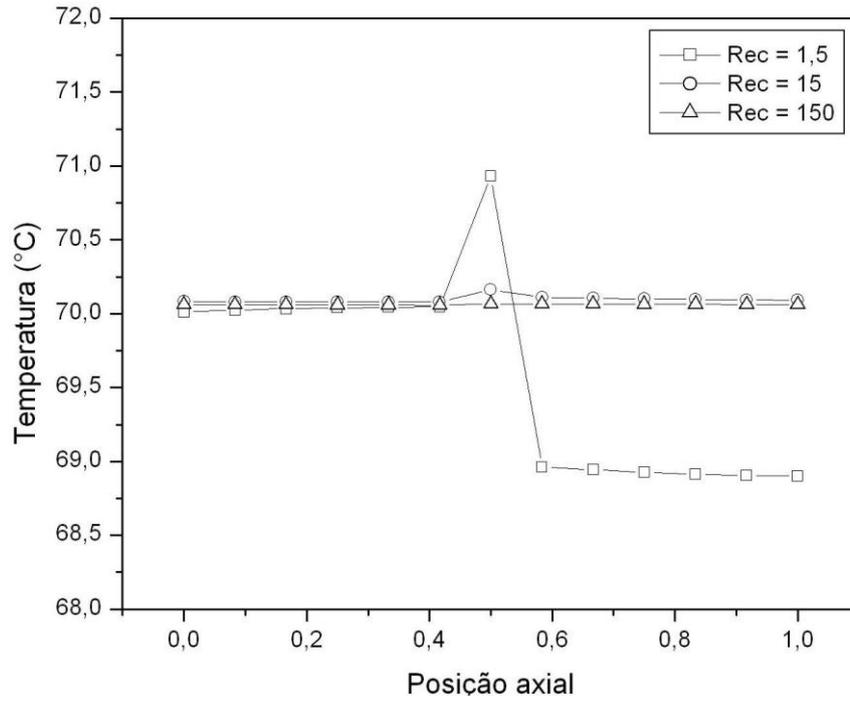


Figura 5.6: Perfis de temperatura no R3 no estado estacionário ($Pe_t = Pe_m = 1,0 \times 10^{-01}$).

(a)

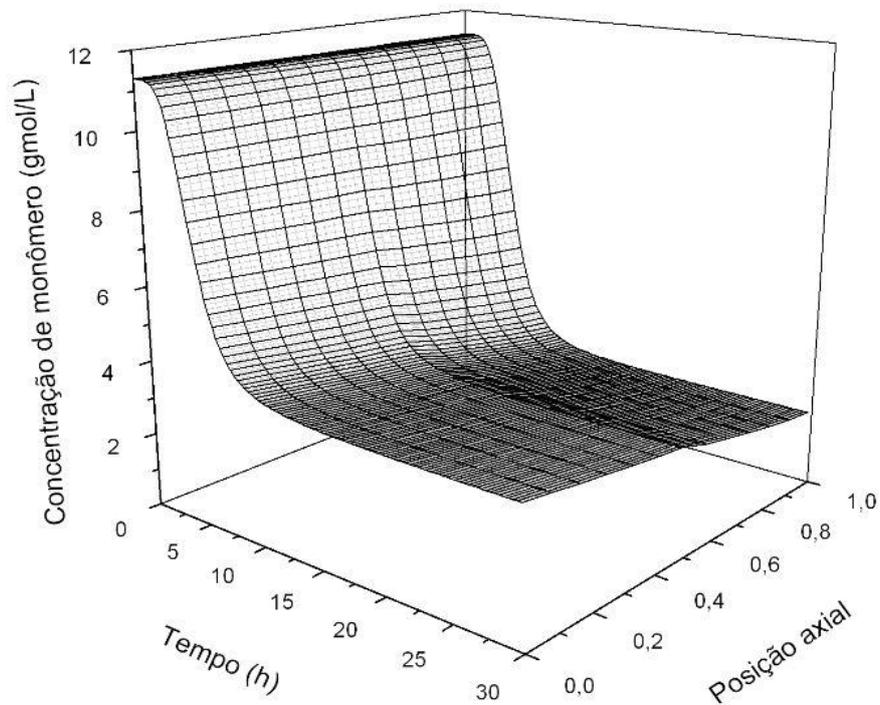
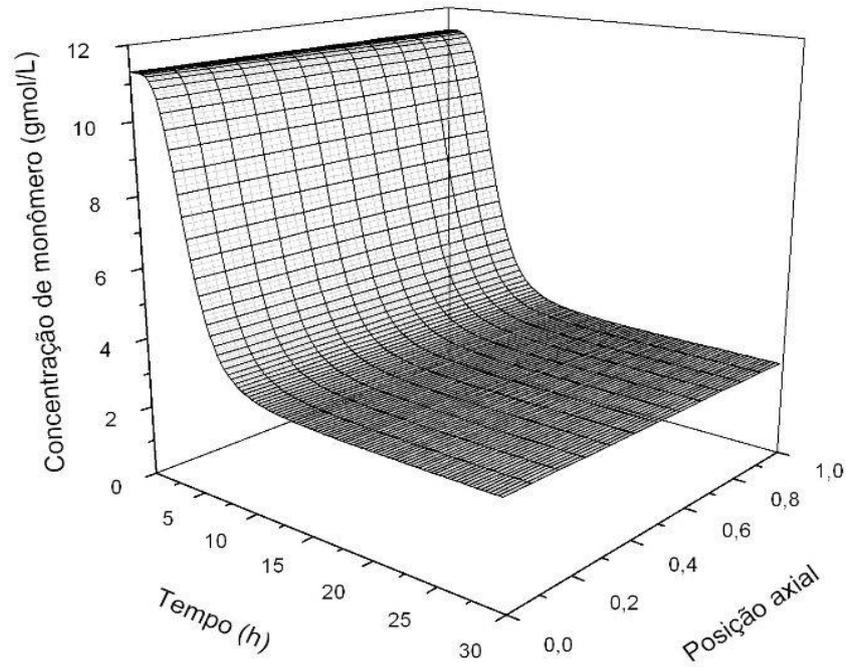


Figura 5.7: Perfis de concentração de monômero no R3 (a: $Rec = 1,5$ e $Pe_t = Pe_m = 1,0 \times 10^{+01}$).

(b)



(c)

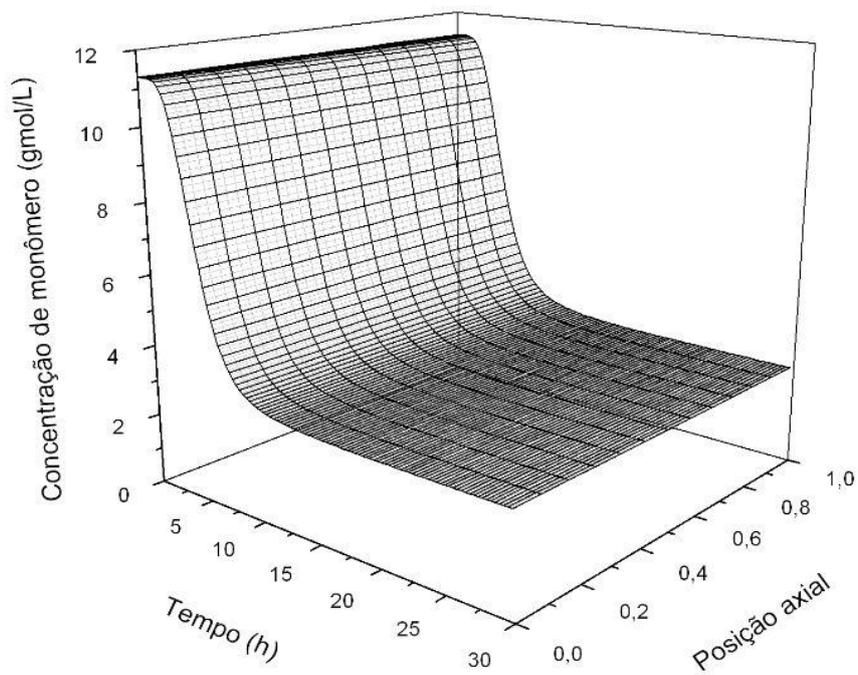
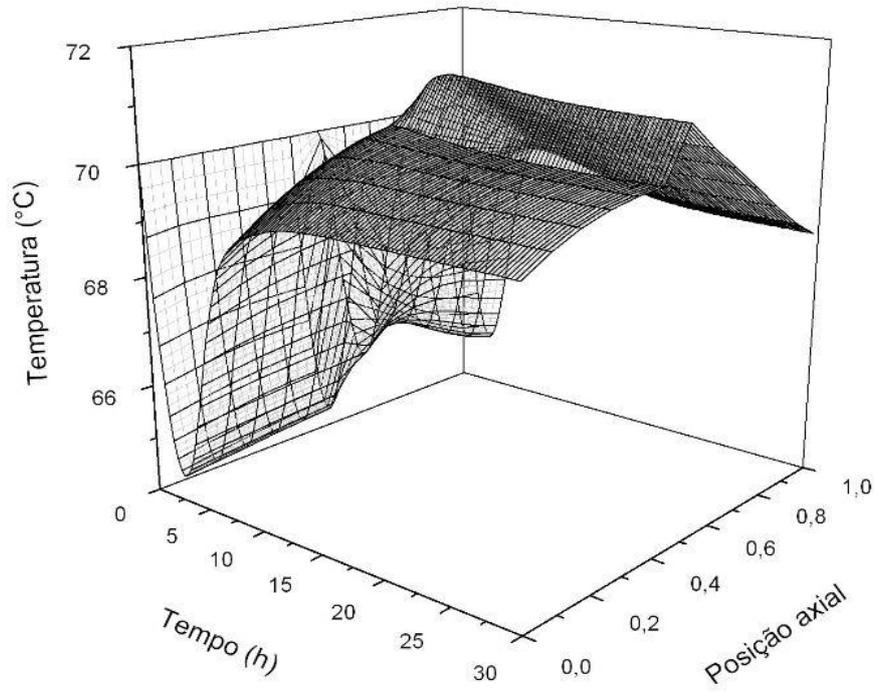


Figura 5.7: Continuação (b: $Rec = 15$, c: $Rec = 150$ e $Pe_t = Pe_m = 1,0 \times 10^{+01}$).

A Figura 5.8a mostra que o gradiente de temperatura para uma baixa razão de reciclo ocorre principalmente entre as duas seções do reator e através da bomba, porém de forma mais acentuada devido o efeito do número de Péclet (ver Figura 5.4a).

(a)



(b)

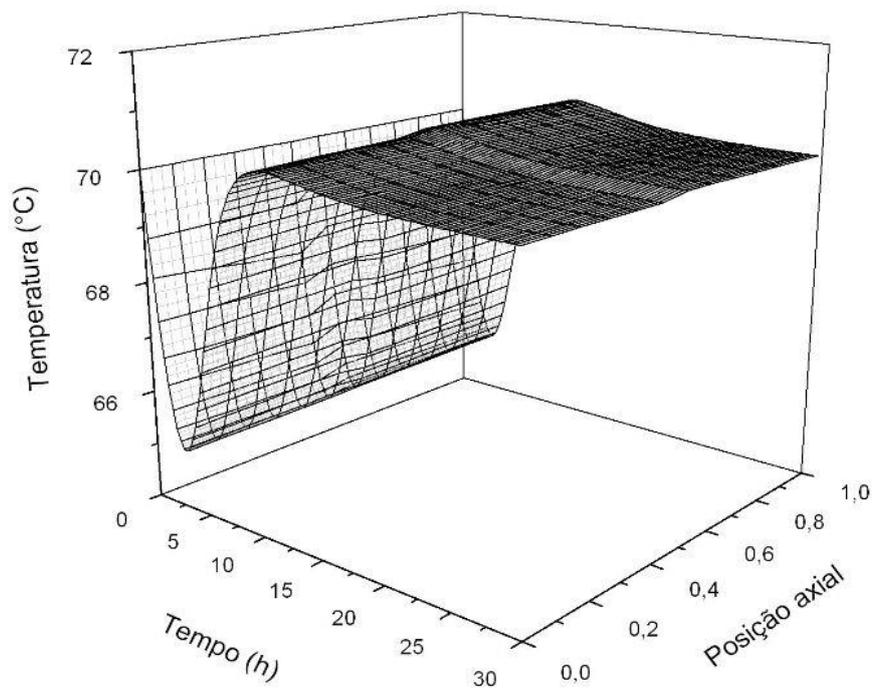


Figura 5.8: Continuação (a: $Rec = 1,5$, b: $Rec = 15$ e $Pe_t = Pe_m = 1,0 \times 10^{+01}$).

(c)

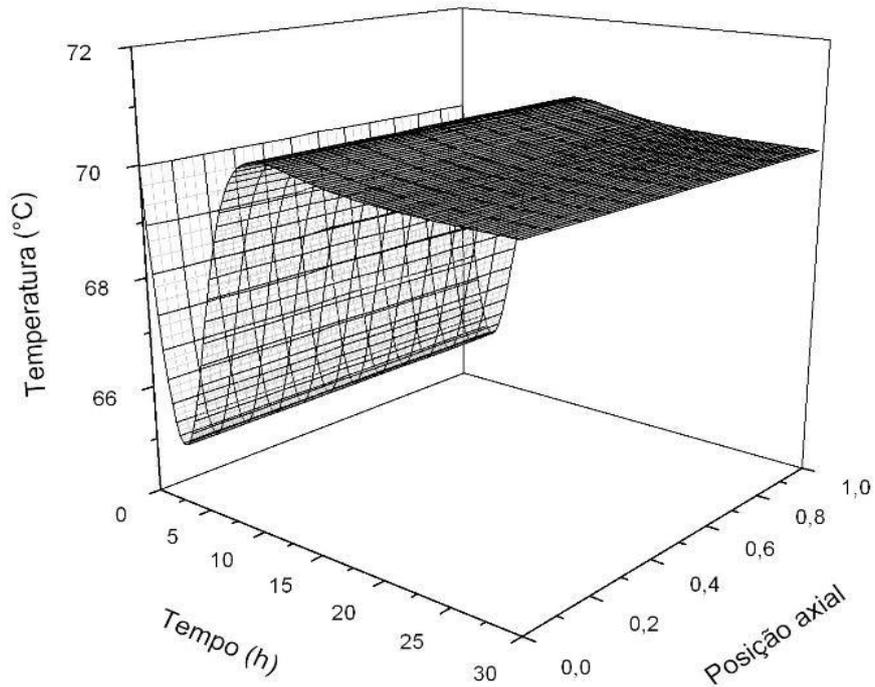


Figura 5.8: Continuação (c: $Rec = 150$ e $Pe_t = Pe_m = 1,0 \times 10^{+01}$).

As Figuras 5.9 e 5.10 mostram o efeito da dispersão axial sobre os perfis estacionários de concentração de monômero e de temperatura. Quanto maior a dispersão axial, maior o grau de mistura estabelecido. Assim, a diminuição do número de Péclet tem o mesmo efeito do aumento da razão de reciclo.

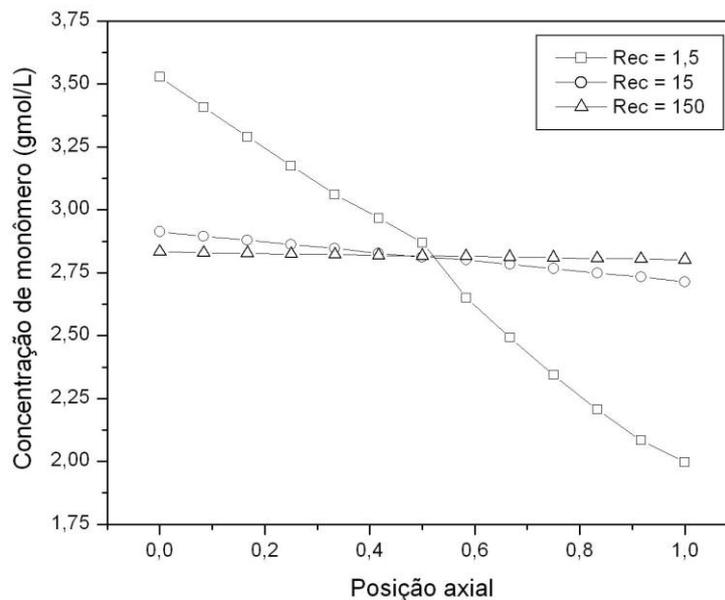


Figura 5.9: Perfis de concentração de monômero no R3 no estado estacionário ($Pe_t = Pe_m = 1,0 \times 10^{+01}$).

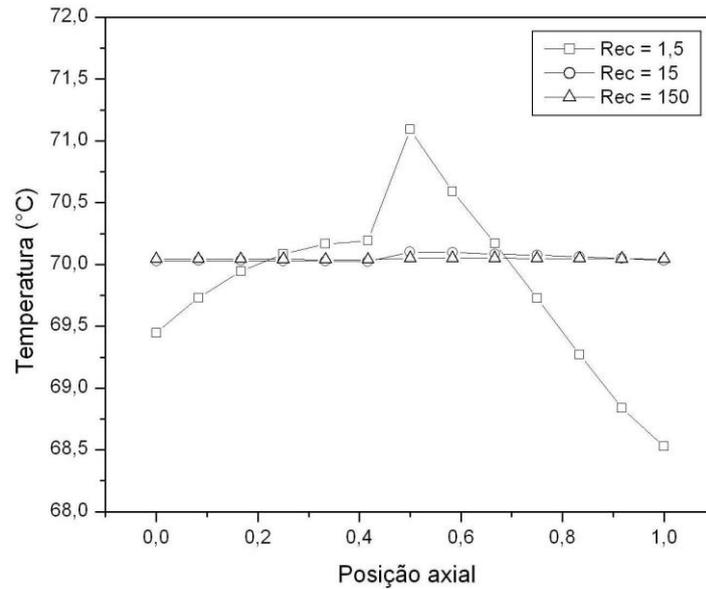


Figura 5.10: Perfis de temperatura no R3 no estado estacionário ($Pe_t = Pe_m = 1,0 \times 10^{+01}$).

Um fator importante a ser levado em consideração nas simulações é a quantidade de pontos utilizados durante o processo de integração. No caso mostrado na Figura 5.11 apenas com efeito ilustrativo e de tomada de decisão, utilizando os parâmetros $U_{\text{tubos}} = 6,10 \times 10^{-03} \text{ cal/cm}^2/\text{s/K}$, $\varepsilon_B = 25$ e $\tau = 1,370 \times 10^{+03} \text{ s}$ observa-se que, quanto maior o número de pontos utilizados menor o erro de amostragem resultante e mais preciso o valor da variável analisada, que neste caso é a temperatura de saída do terceiro reator (R3). A precisão da amostragem é particularmente importante nos casos em que se pretende avaliar a existência e a natureza dos fenômenos complexos no sistema.

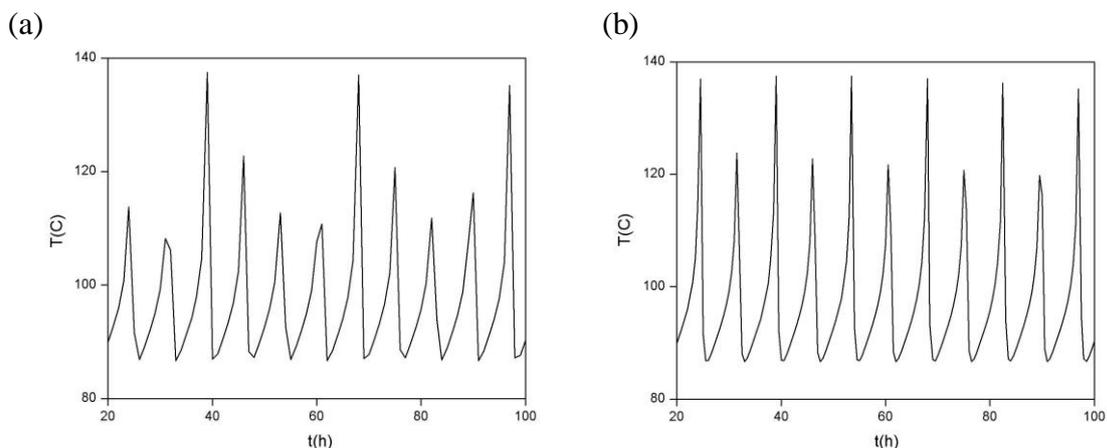


Figura 5.11: Evidências de erros de amostragem (a: 1.000, b: 10.000, c: 20.000, d: 50.000, e: 100.000, f: 200.000).

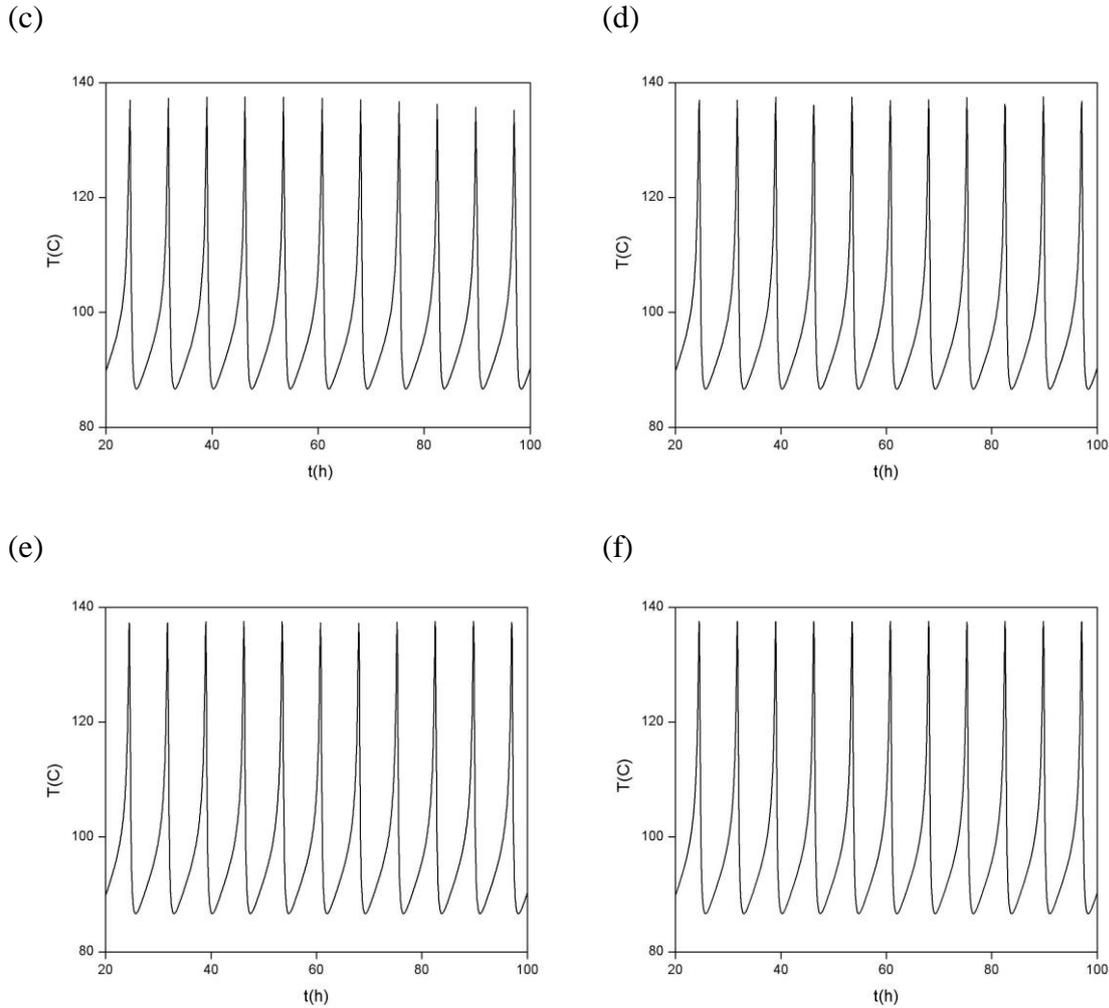
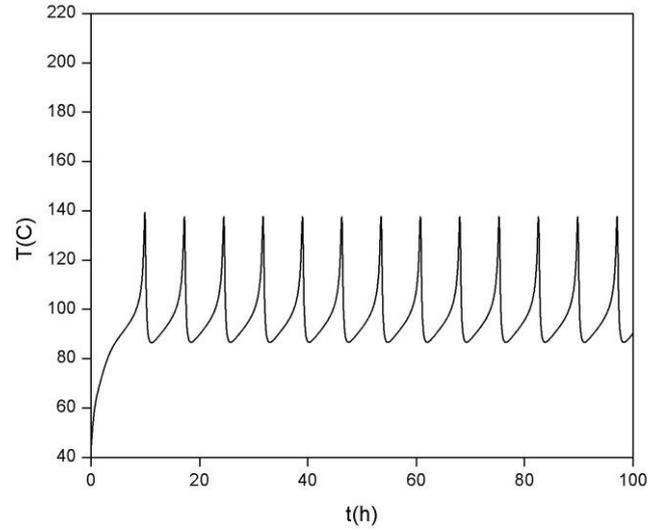


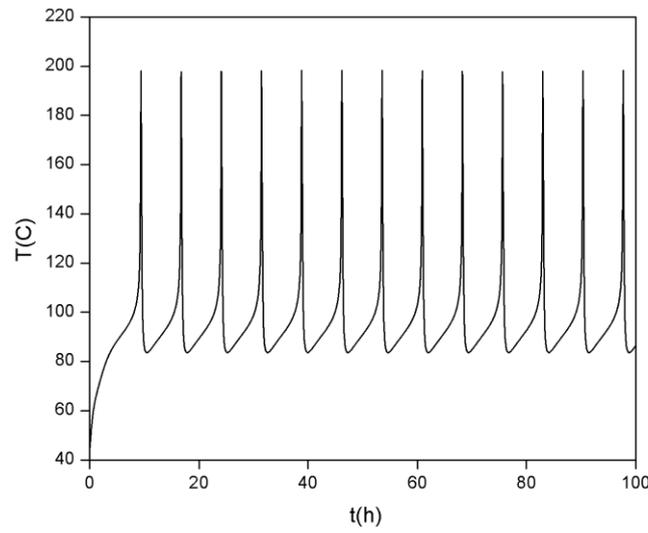
Figura 5.11: Continuação

Na Tabela 5.3 foram mostrados os resultados das simulações no estado estacionário (perfis de conversão), à medida que se aumentava o número de elementos finitos (N), observando-se uma uniformidade nestes resultados a partir de $N = 6$. Foi feito novo estudo de convergência, variando-se novamente os números de elementos finitos (N) nas mesmas condições apresentadas anteriormente ($U_{\text{tubos}} = 6,10 \times 10^{-03}$ cal/cm²/s/K, $\varepsilon_B = 25$ e $\tau = 1,370 \times 10^{+03}$ s). Observou-se nos perfis de temperatura um aumento na temperatura (amplitude das oscilações) à medida que se aumentou N , porém sem afetar pronunciadamente o período (λ) destas oscilações (ver Figura 5.12d). Esta característica pode ser interessante, porque pode permitir trabalhar com quantidade menor de pontos para encontrar o fenômeno desejado, podendo aumentar o número de elementos posteriormente para obter uma maior precisão do resultado. É importante observar uma vez mais que $N = 6$ permite obter trajetórias dinâmicas suficientemente precisas para o modelo.

(a)



(b)



(c)

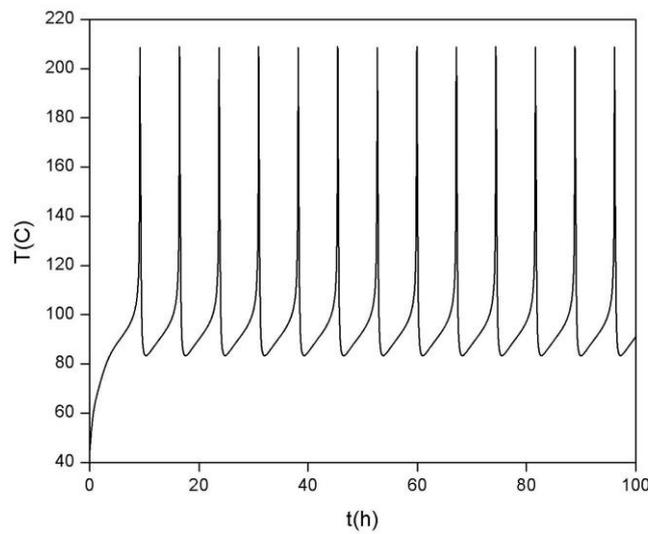
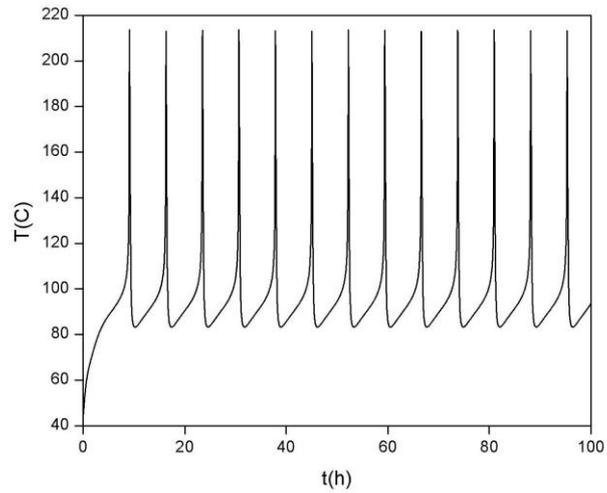
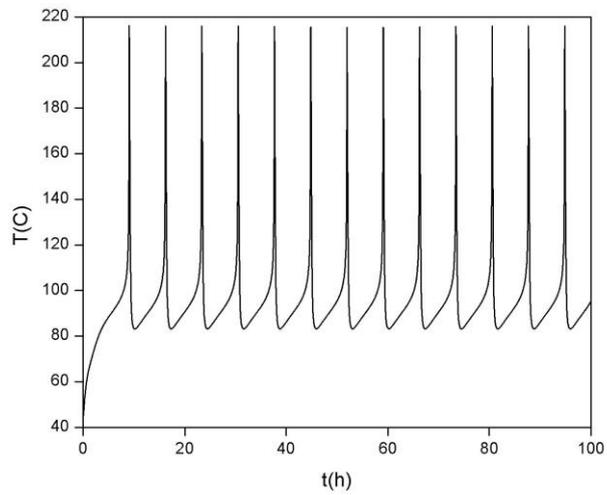


Figura 5.12: Amostragem variando-se os números de elementos finitos (N): (a : $N = 3$; b : $N = 4$; c : $N = 5$; d : $N = 6$; e : $N = 7$; f : $N = 8$).

(d)



(e)



(f)

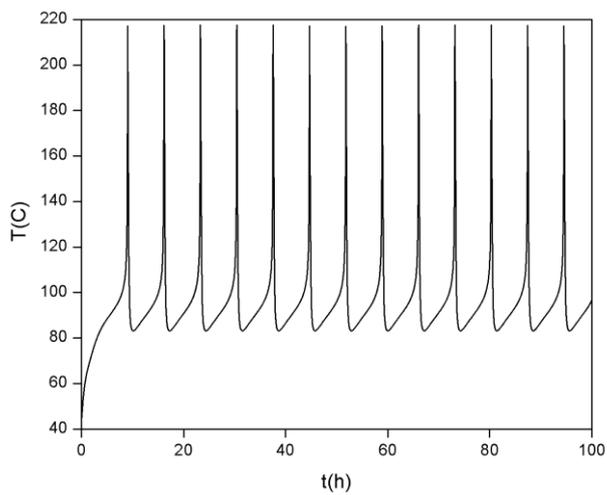


Figura 5.12: Continuação

Com base nas simulações preliminares propostas é possível afirmar que o modelo está implementado adequadamente e que 6 elementos finitos podem ser usados em cada seção do reator.

5.2.2 Parte 2 - Análise de Estabilidade do Modelo dos Reatores Tubulares do Tipo *Loop*

Nesta seção, será usado para análise de estabilidade o pacote computacional de continuação paramétrica AUTO (DOEDEL *et al.*, 2009) apresentado no Capítulo 3. Os resultados das simulações estão apresentados em função das variáveis de saída, temperatura (T) e conversão (X) apenas do terceiro reator (R3). Os parâmetros escolhidos para esta análise são: a razão de reciclo (Rec), o tempo de residência (τ), as concentrações de: catalisador (C_{CAT}), cocatalisador (C_{COC}) e do doador de elétrons (C_{DE}), os coeficientes de troca térmica nos tubos (U_{tubos}) e na bomba (UA)_B e a temperatura da camisa de resfriamento (T_C) e os fatores de capacitância térmica externa da bomba de reciclo (ϵ_B) e do reator (ϵ_R). A seguir, pontos relativos à estabilidade do reator são discutidos. Exceto quando mencionado explicitamente, os parâmetros usados são aqueles apresentados na Tabela 5.1. A representação dos diagramas de bifurcação para os ramos de soluções estável e instável serão linhas cheia (—) e tracejada (----). E a seguinte figura para representar os pontos de bifurcação de Hopf (■).

5.2.2.1 – Parâmetro de Continuação: Coeficiente Global de Troca Térmica nos Tubos (U_{tubos}).

A construção dos diagramas de bifurcação utilizando o parâmetro U_{tubos} como parâmetro de continuação em função da temperatura (T) e da conversão (X) é apresentado na Figura 5.13. Observa-se que variações no U_{tubos} podem estabilizar ou desestabilizar o reator *loop*. Partindo-se de $U_{tubos} = 8,0 \times 10^{-02} \text{ cal/cm}^2/\text{s/K}$, verifica-se com a sua diminuição o surgimento de uma estreita faixa na qual ocorre um drástico aumento de T (Figura 5.13a) e X (Figura 5.13b). O calor acumulado no interior no reator é devido à diminuição do coeficiente de transferência de calor na parede, com um aumento na temperatura e conseqüente aumento na taxa de polimerização de propeno. Observa-se também o aparecimento de comportamento oscilatório, caracterizado pelo par de pontos de bifurcação de Hopf. Este fenômeno pode ser induzido por falhas no sistema de refrigeração como mostrado no trabalho de MELO JR. (2000), ou incrustações nos tubos, como reportado no trabalho de LUO *et al.* (2010).

Vê-se que as condições reportadas na Tabela 5.1 estão associadas à operação de um reator real que favorecem a operação estável do processo.

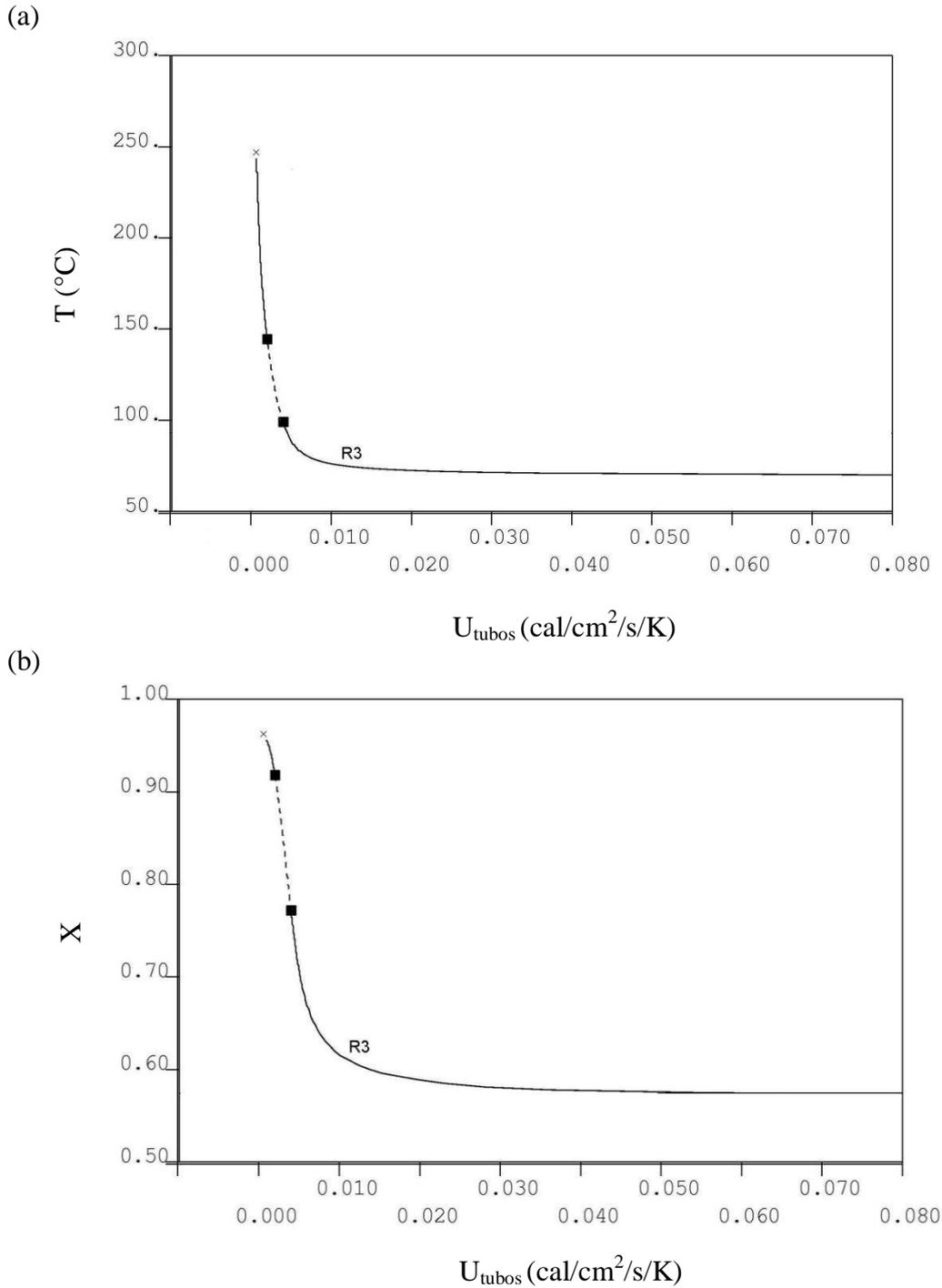


Figura 5.13: Diagrama de bifurcação do reator loop, com o coeficiente global de troca térmica nos tubos (U_{tubos}) como parâmetro de continuação em função de (a) T e (b) X .

- Efeito do Razão de Reciclo (Rec).

Partindo dos valores nominais de $U_{\text{tubos}} = 8,00 \times 10^{-02}$ cal/cm²/s/K e $Rec = 150$, são observados os efeitos da razão de reciclo no diagrama de bifurcação. As Figuras 5.14 e 5.15 mostram um pequeno aumento e deslocamento da faixa da região

intermediária instável quando se diminui a razão de reciclo para 15, exceto quando a razão de reciclo é de 1,5 (curva c). A sensibilidade relativamente baixa observada nos diagramas de bifurcação às mudanças de razão de reciclo é devido ao comportamento da mistura perfeita do sistema nas condições de operação industrial. Como já podia ser esperado a redução da razão de reciclo para 1,5 leva ao aumento de temperatura do reator, por causa das menores velocidades do escoamento.

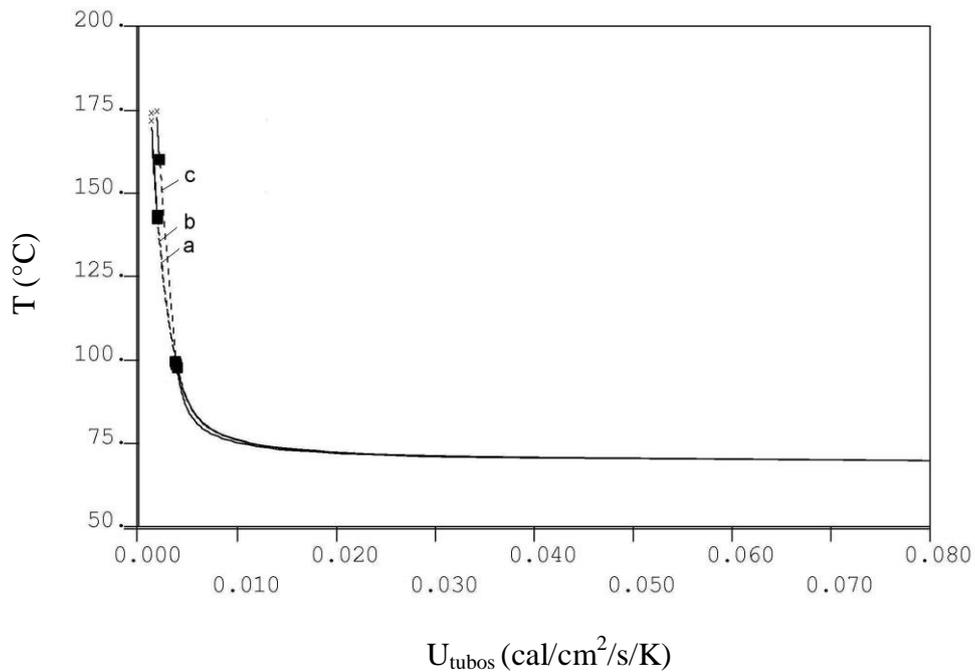


Figura 5.14: Ramos de soluções estacionárias: efeito da razão de reciclo (a: Rec = 150; b: Rec = 15; c: Rec = 1,5).

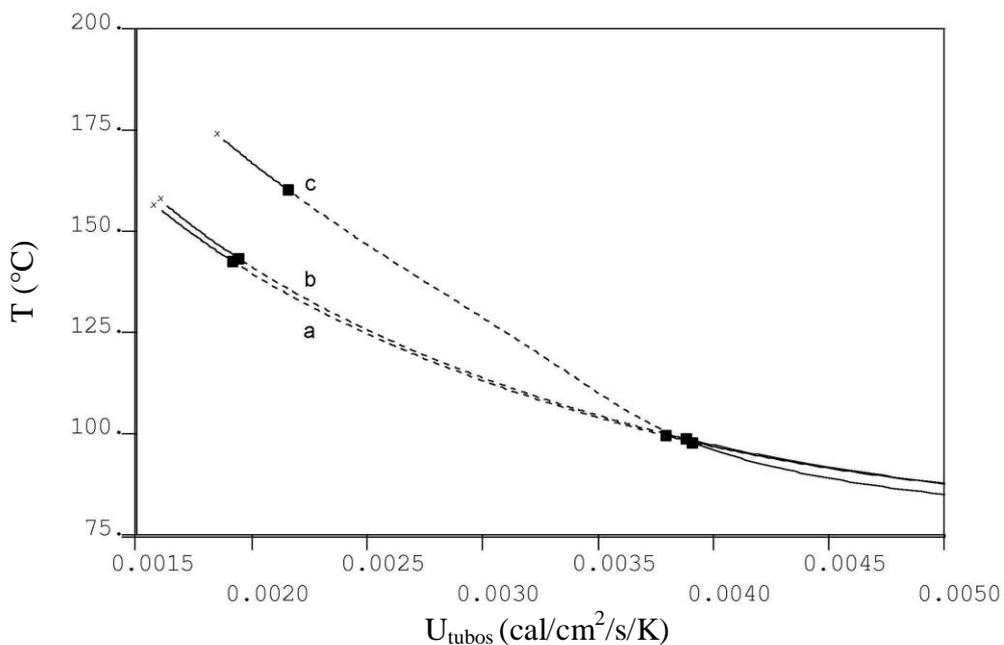


Figura 5.15: Ampliação da Figura 5.14.

As Figuras 5.16c e 5.17c mostram que a redução da razão de reciclo leva a um pequeno deslocamento da faixa na qual é possível observar comportamento oscilatório para um menor valor de conversão.

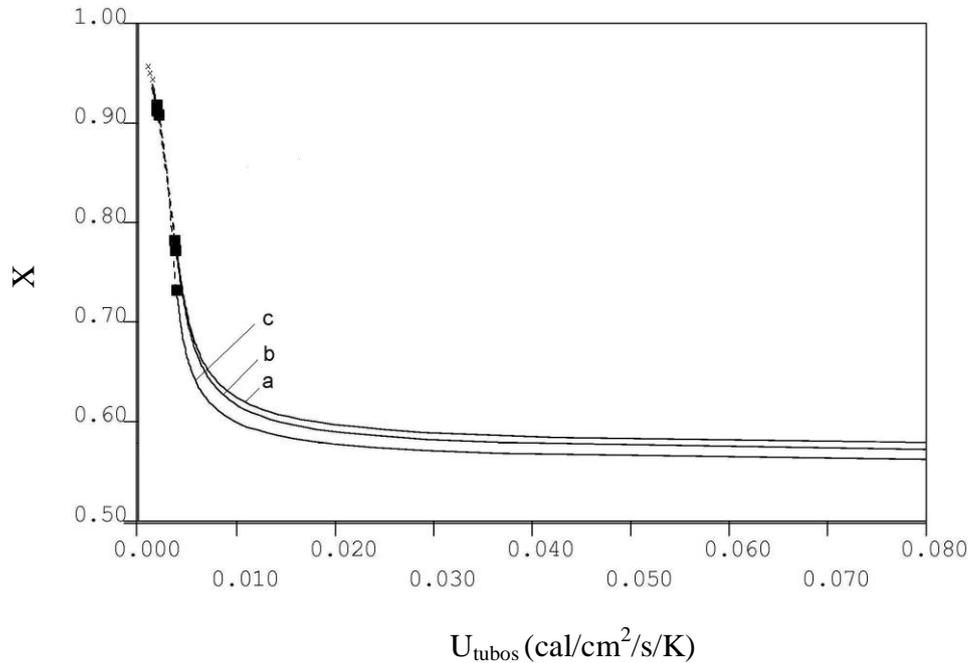


Figura 5.16: Diagrama de bifurcação do reator *loop* em função da conversão: efeito da razão de reciclo (a: Rec = 150; b: Rec = 15 ; c: Rec = 1,5).

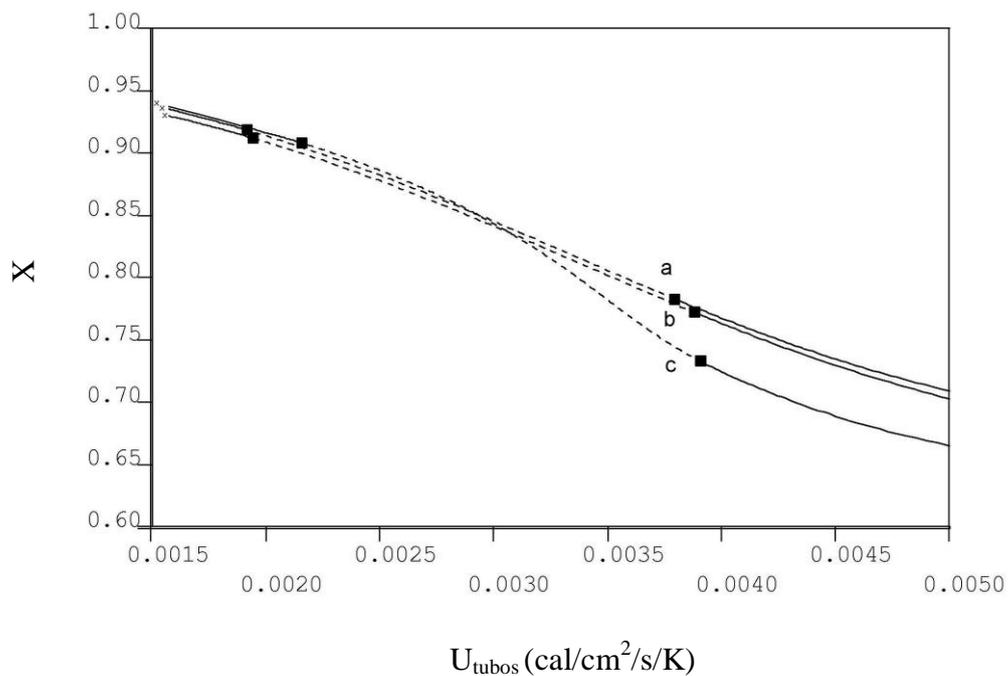


Figura 5.17: Ampliação da Figura 5.16.

- Efeito do Coeficiente de Troca Térmica na Bomba $(UA)_B$.

As Figuras 5.18 a 5.21 apresentam diagramas de bifurcação partindo do valor nominal de $U_{\text{tubos}} = 8,00 \times 10^{-02} \text{ cal/cm}^2/\text{s/K}$ e utilizando-se diferentes níveis de troca térmica na bomba de reciclo. Observa-se o aniquilamento de comportamento oscilatório, à medida que o parâmetro $(UA)_B$ é aumentando. Valores maiores do coeficiente de troca térmica na bomba permitem simular a dinâmica do reator com perdas térmicas mais elevadas para o ambiente com efeito similar ao observado com o aumento de U_{tubos} . Conclui-se que o isolamento térmico da bomba de reciclo é de importância fundamental para possibilitar a ocorrência de fenômenos não lineares. Por outro lado, o aumento da troca de calor na bomba contribui com a capacidade de estabilização do processo.

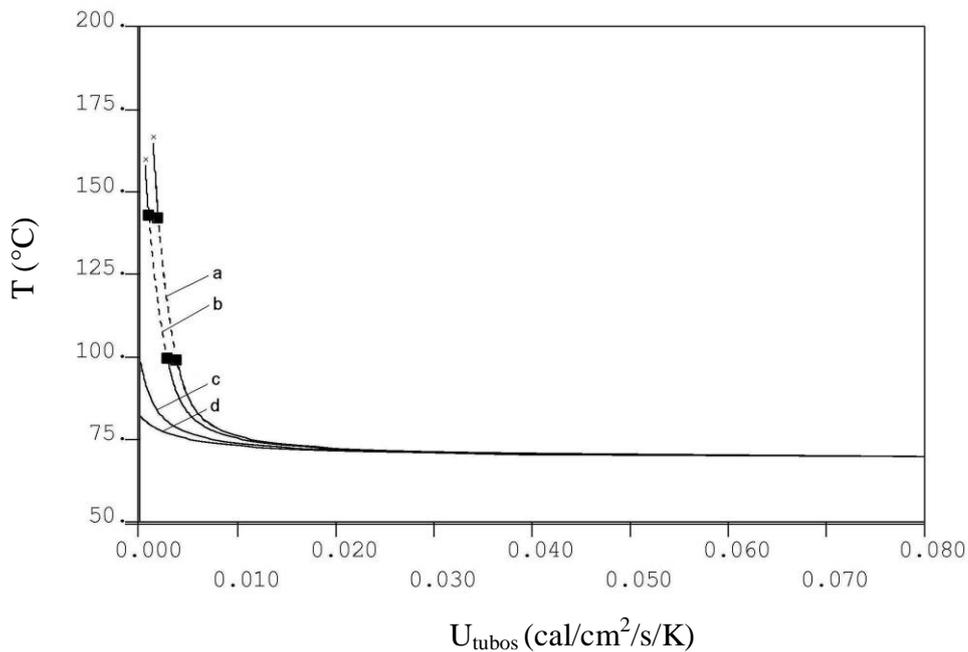


Figura 5.18: Diagrama de bifurcação do reator *loop* em função da temperatura: efeito do Coeficiente de Troca Térmica na Bomba $(UA)_B$: (a: $(UA)_B = 1,260 \times 10^{+03} \text{ cal/s/K}$; b: $(UA)_B = 1,260 \times 10^{+04} \text{ cal/s/K}$; c: $(UA)_B = 1,260 \times 10^{+05} \text{ cal/s/K}$; d: $(UA)_B = 1,260 \times 10^{+06} \text{ cal/s/K}$).

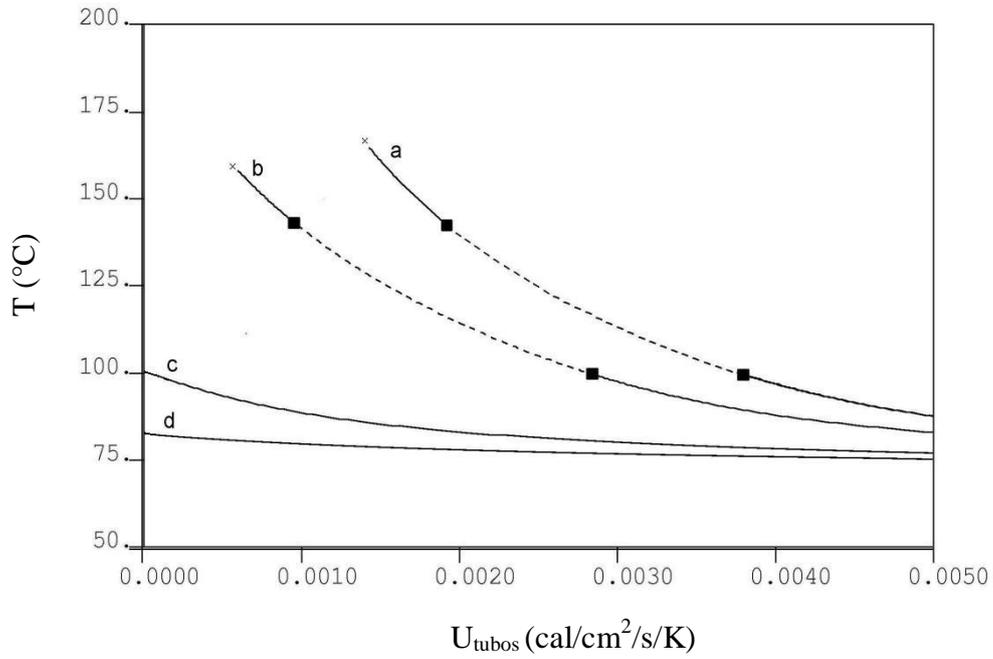


Figura 5.19: Ampliação da Figura 5.18

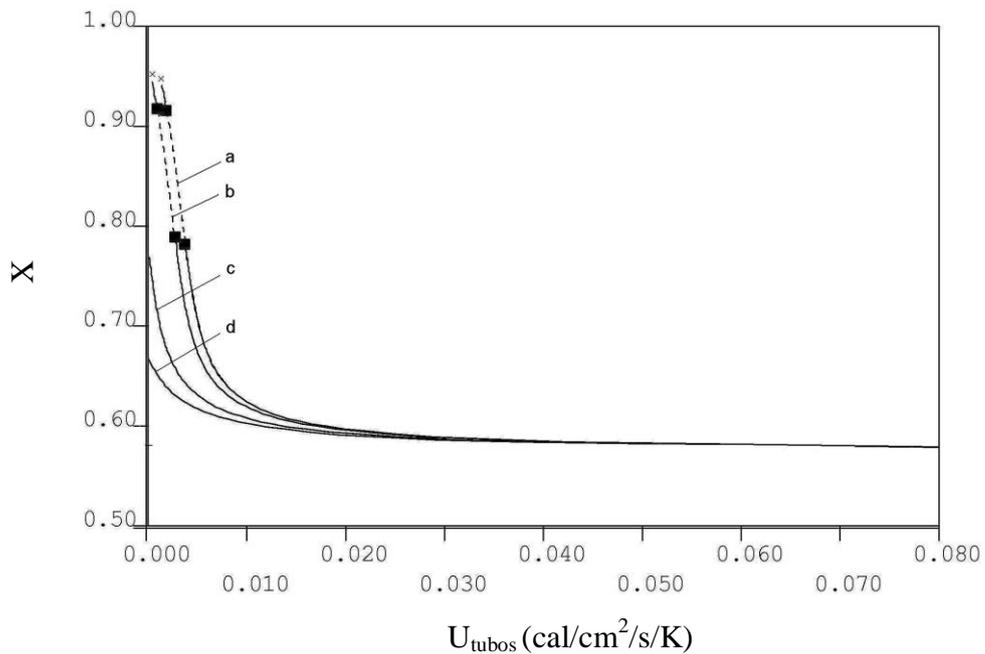


Figura 5.20: Diagrama de bifurcação do reator *loop* em função da conversão: efeito do coeficiente de troca térmica na bomba $(UA)_B$: (a: $(UA)_B = 1,260 \times 10^{+03} \text{ cal/s/K}$; b: $(UA)_B = 1,260 \times 10^{+04} \text{ cal/s/K}$; c: $(UA)_B = 1,260 \times 10^{+05} \text{ cal/s/K}$; d: $(UA)_B = 1,260 \times 10^{+06} \text{ cal/s/K}$).

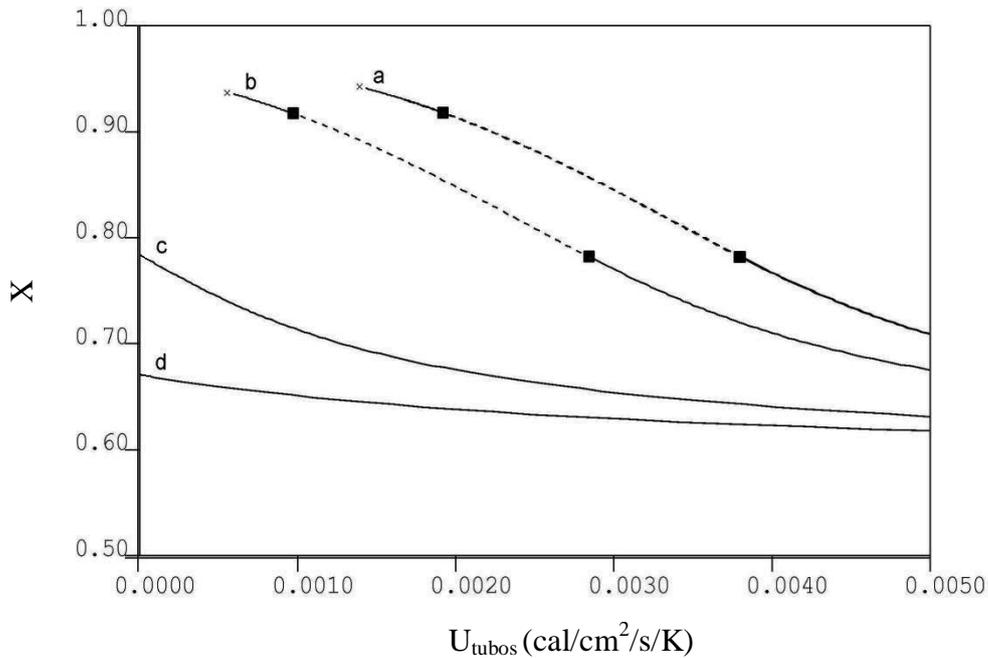


Figura 5.21: Ampliação da Figura 5.20

- Efeito do Tempo de Residência (τ)

A influência do tempo de residência sobre o diagrama de bifurcação é apresentada nas Figuras 5.22 a 5.25. Manipulando-se o tempo de residência do R3 e partindo-se do valor $\tau = 3,60 \times 10^{+03}$ s, (Figuras 5.22b e 5.25b) observa-se o desaparecimento do comportamento oscilatório quando se aumenta o tempo de residência e nas Figuras 5.23a e 5.25a observa-se o surgimento de fenômenos de ignição/extinção, quando se diminui o valor do τ . No entanto, o aparecimento de múltiplos estados estacionários torna-se um fator relevante em uma da faixa de operação da planta pouco importante, para vazões excessivamente altas (Figuras 5.23d e 5.25d).

O aumento do tempo de residência causa redução das temperaturas (maior tempo relativo de troca de calor) e aumento da conversão (maior tempo relativo de reação). Na prática, a faixa operacional é muito estreita por razões físicas do escoamento ($X < 0,55$) e econômicas ($X > 0,45$).

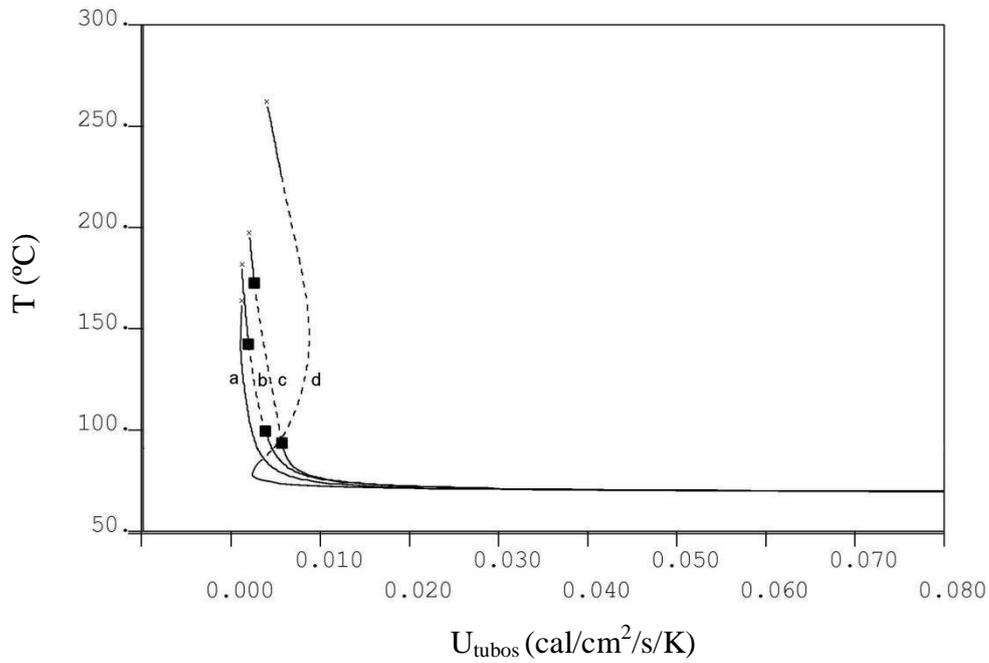


Figura 5.22: Ramos de soluções estacionárias em função da temperatura – efeito do tempo de residência (τ) (a: $\tau = 7,20 \times 10^{+03}$ s; b: $\tau = 3,60 \times 10^{+03}$ s; c: $\tau = 1,60 \times 10^{+03}$ s; d: $\tau = 5,00 \times 10^{+02}$ s).

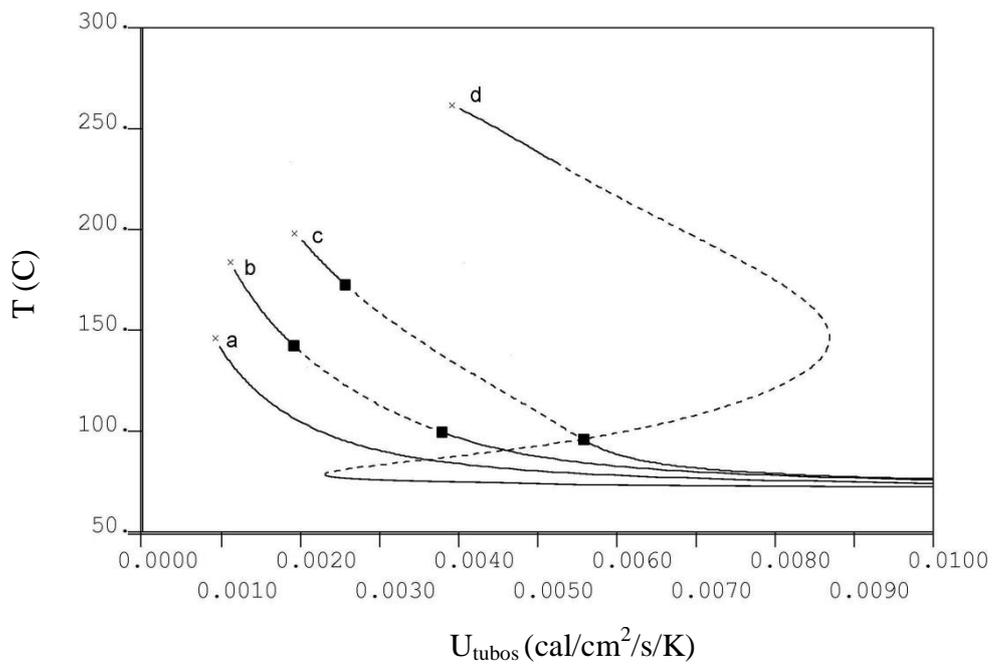


Figura 5.23: Ampliação da Figura 5.22

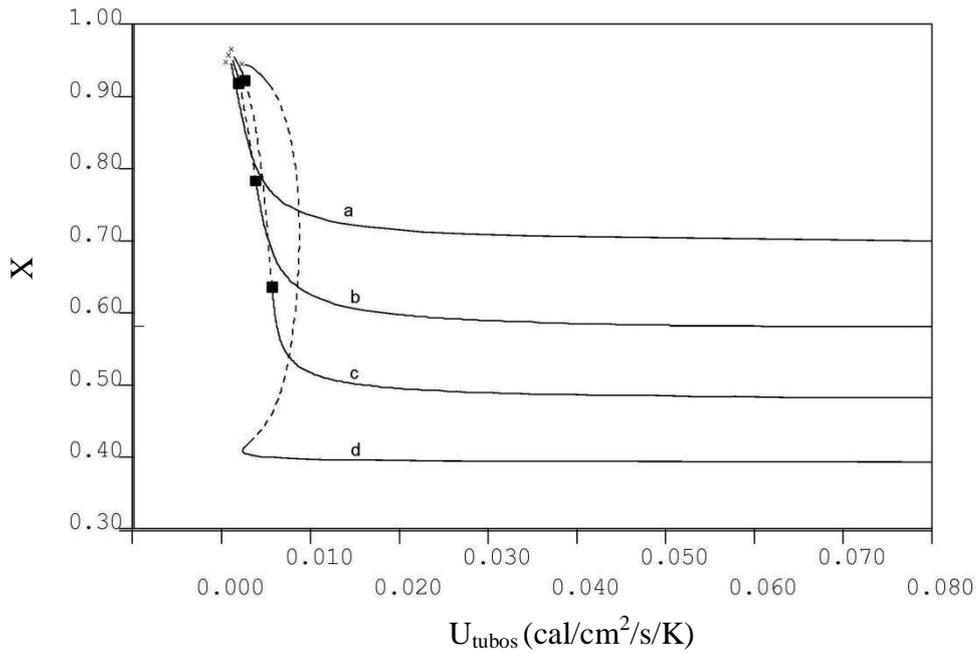


Figura 5.24: Ramos de soluções estacionárias em função da conversão – efeito do tempo de residência (τ) (a: $\tau = 7,20 \times 10^{+03}$ s; b: $\tau = 3,60 \times 10^{+03}$ s; c: $\tau = 1,60 \times 10^{+03}$ s; d: $\tau = 5,00 \times 10^{+02}$ s).

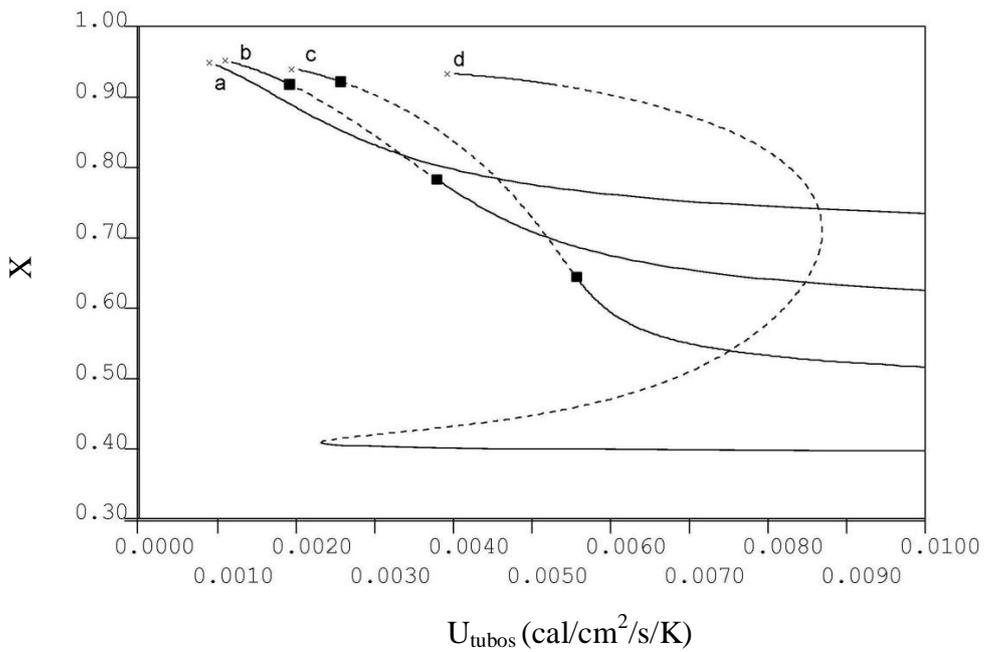


Figura 5.25: Ampliação da Figura 5.24

5.2.2.2 – Parâmetro de Continuação: Tempo de Residência (τ).

Nesta seção, utiliza-se o tempo de residência como parâmetro principal de continuação. Observa-se nos perfis de temperatura e de conversão que apenas a variação do tempo de residência não é suficiente para a observação de comportamento oscilatório nas condições usuais de operação, o que confirma a estabilidade das condições industriais reportadas na literatura. Nas condições reportadas, observa-se que não há incentivos para operar com tempos de residência inferior a 1.600 s no R3. O valor de 35% no início corresponde à conversão de saída do R2 (Figura 5.26b).

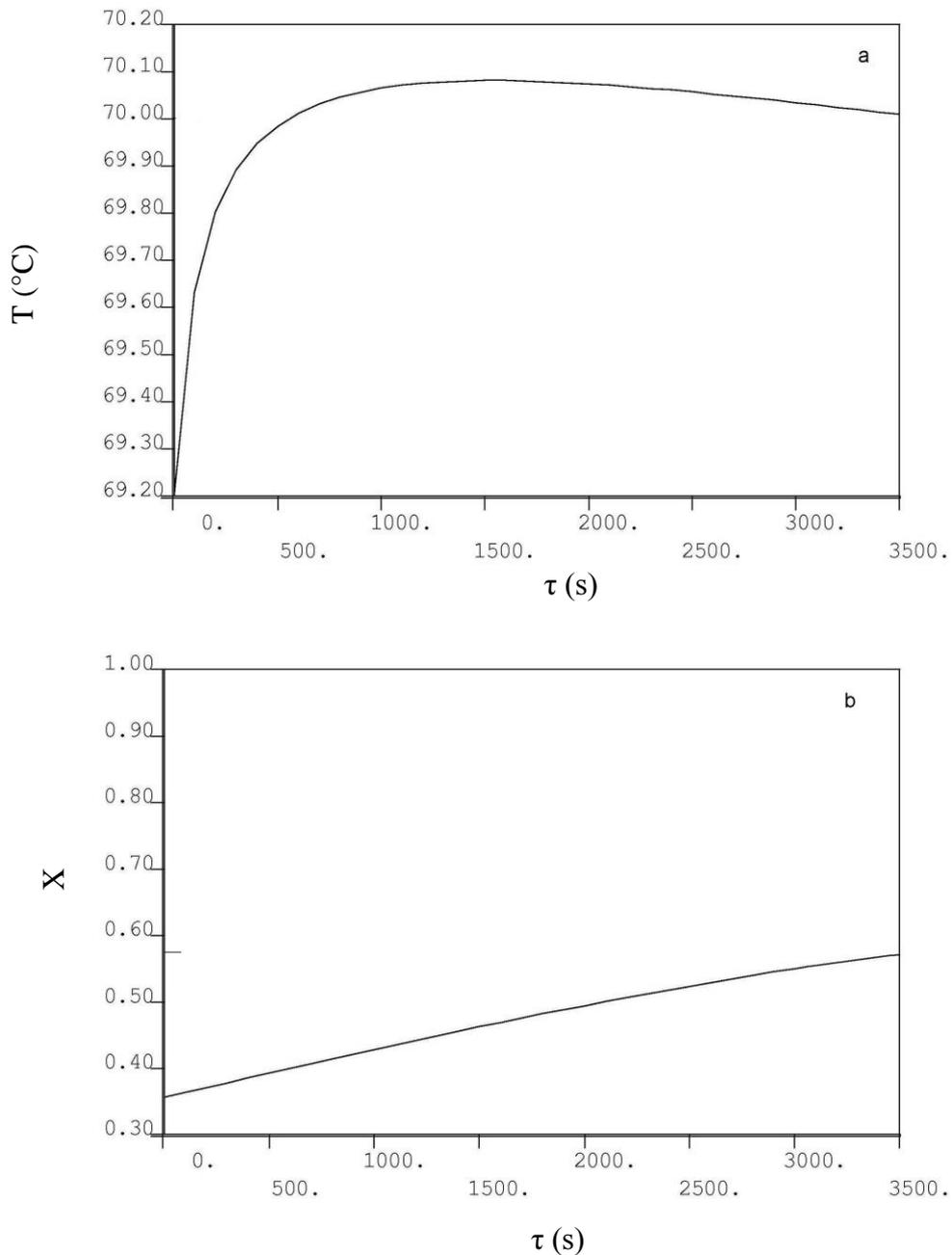


Figura 5.26: Diagramas de bifurcação do reator *loop*.

- Efeito do Coeficiente Global de Troca Térmica nos Tubos (U_{tubos})

Os diagramas de bifurcação apresentados na Figura 5.27 mostram que o coeficiente de troca de calor exerce grande influência sobre a dinâmica do processo. Partindo do valor de $\tau = 3,600 \times 10^{+03}$ s, observa-se um aumento expressivo na temperatura e na conversão, à medida que se diminui o tempo de residência, com o surgimento de bifurcações estática e dinâmica, quando o valor do coeficiente de troca de calor é muito menor que o valor de referência. É importante enfatizar que a bifurcação estática ocorre dentro do limite de conversão e de evaporação do propeno, usualmente praticadas no processo e reforçam a importância do controle rigoroso das condições adequadas de controle de calor.

As Figuras 5.28 e 5.30 mostram que o aumento no coeficiente global troca de térmica nos tubos (U_{tubos}) provoca um estreitamento da faixa do tempo de residência contido entre os dois ramos de solução estacionária e por ultimo o surgimento de ramos isolados de soluções estacionárias.

(a)

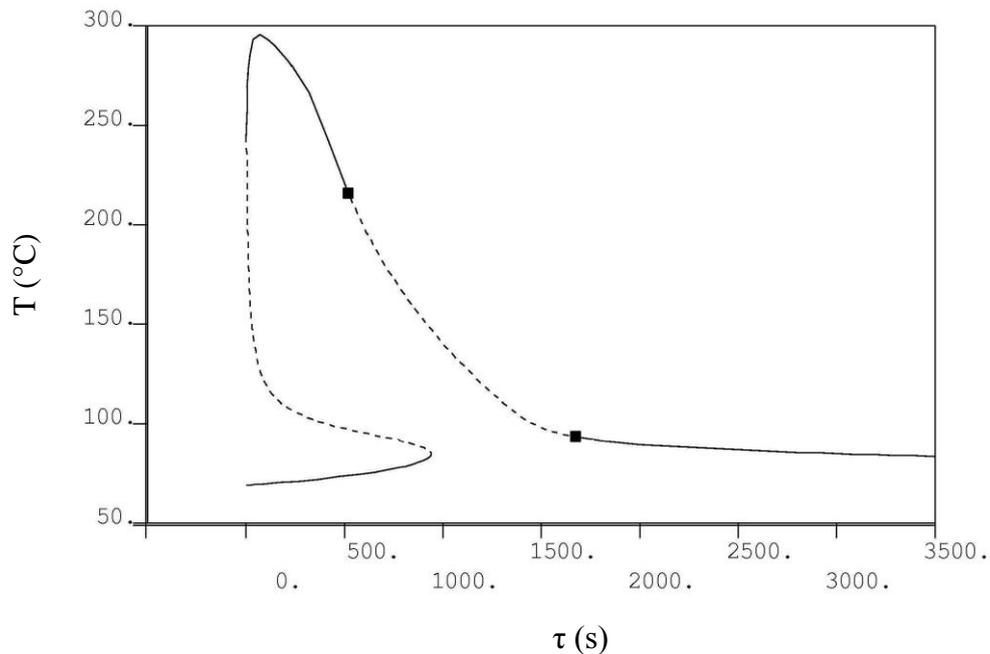


Figura 5.27: Ramo de soluções estacionárias em função da temperatura e conversão para $U_{\text{tubos}} = 5,80 \times 10^{-03} \text{ cal/cm}^2/\text{s/K}$.

(b)

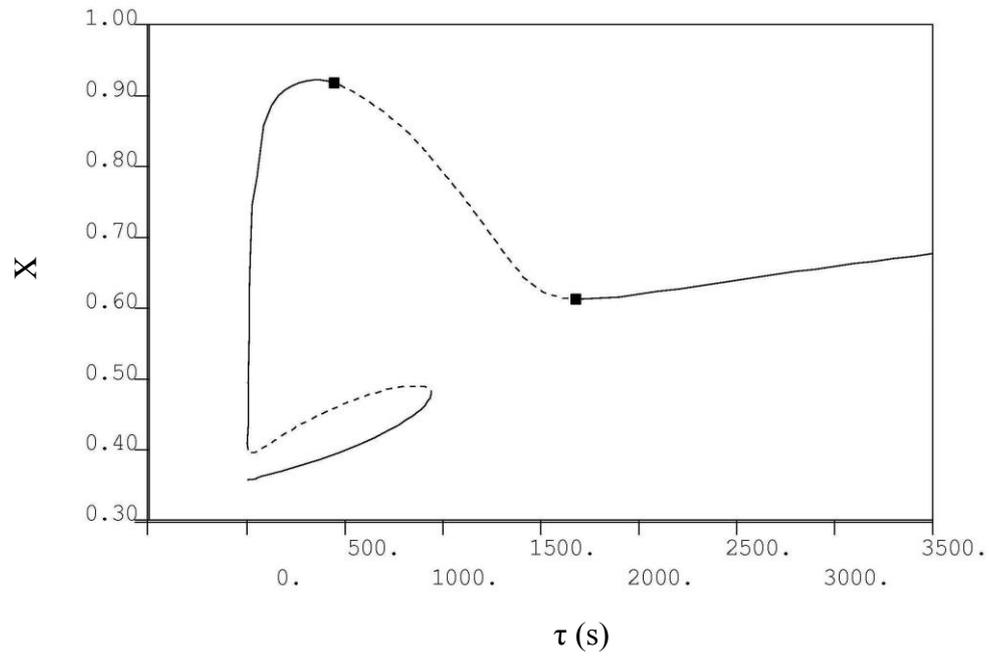
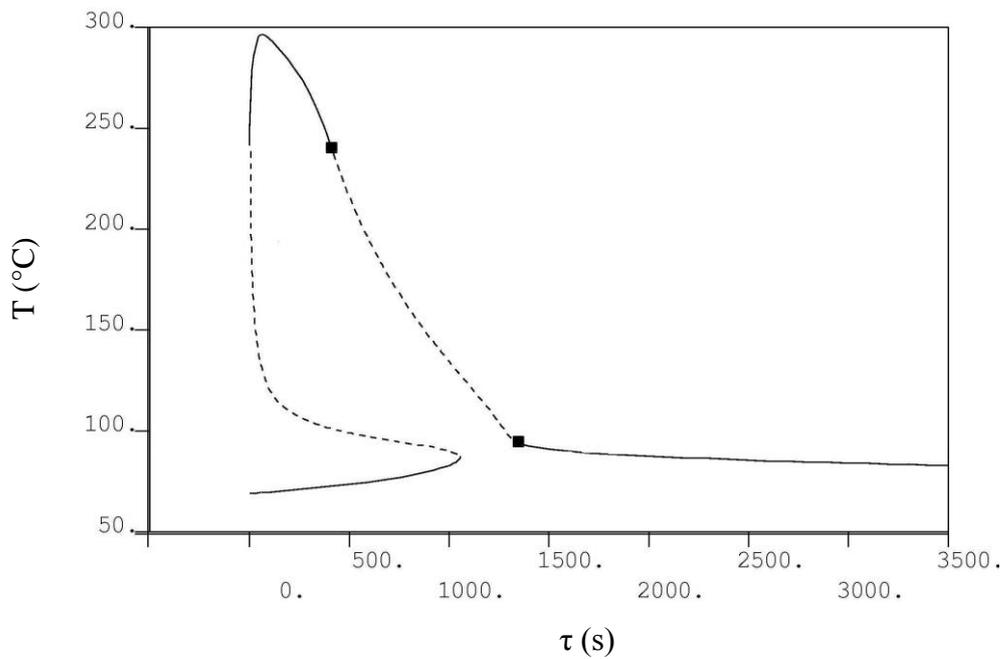


Figura 5.27: Continuação

(a)

Figura 5.28: Ramo de soluções estacionárias em função da temperatura e conversão para $U_{\text{tubos}} = 6,00 \times 10^{-03} \text{ cal/cm}^2/\text{s/K}$.

(b)

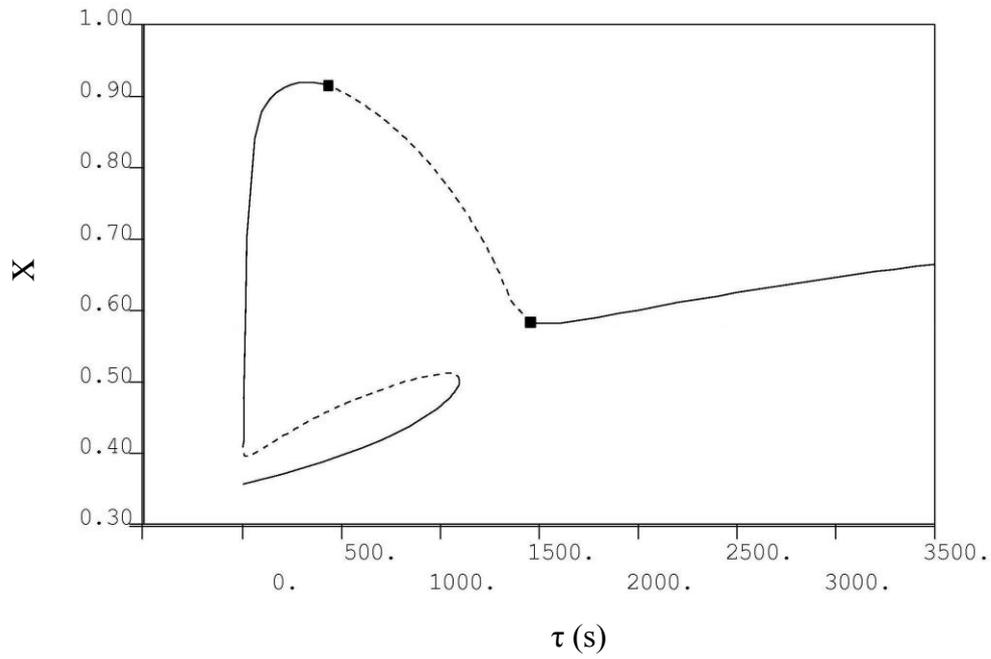


Figura 5.28: Continuação

(c)

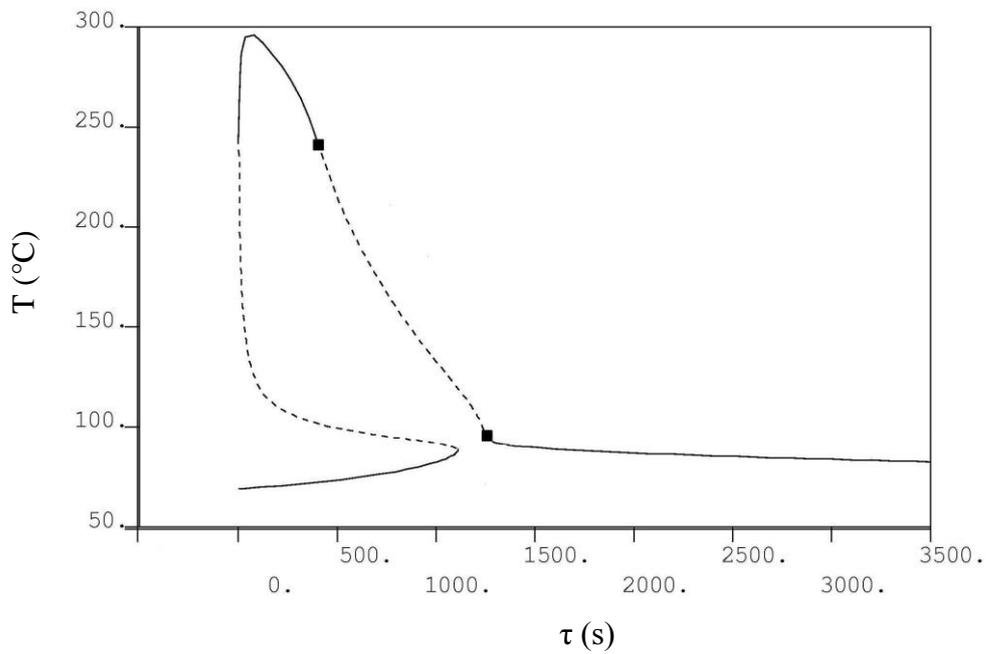


Figura 5.29: Ramo de soluções estacionárias em função da temperatura e conversão para $U_{\text{tubos}} = 6,10 \times 10^{-03} \text{ cal/cm}^2/\text{s/K}$ com a iminência de formação de isola.

(d)

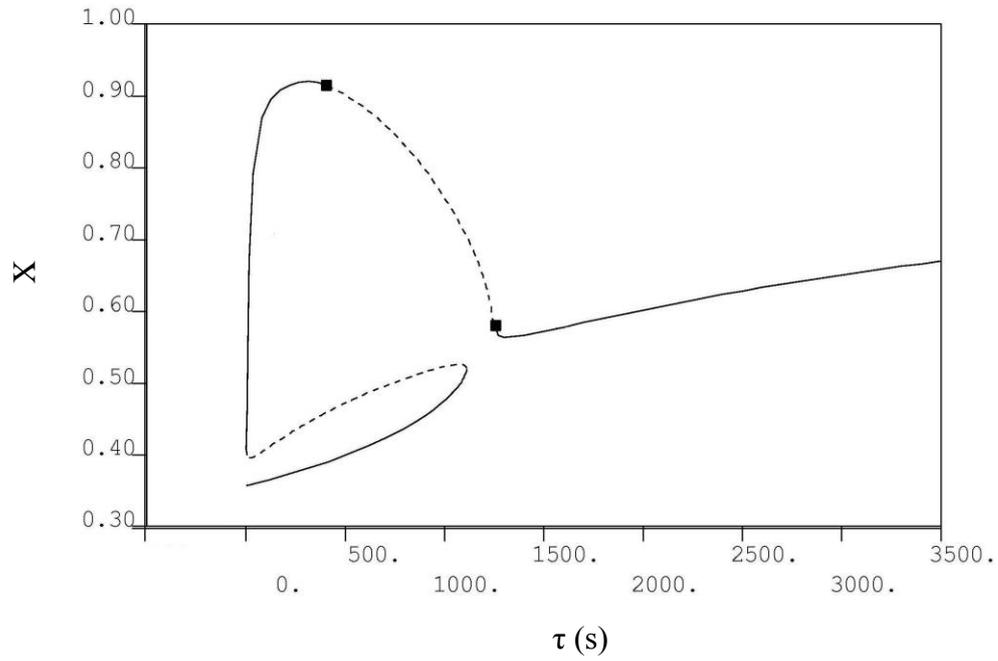


Figura 5.29: Continuação

(a)

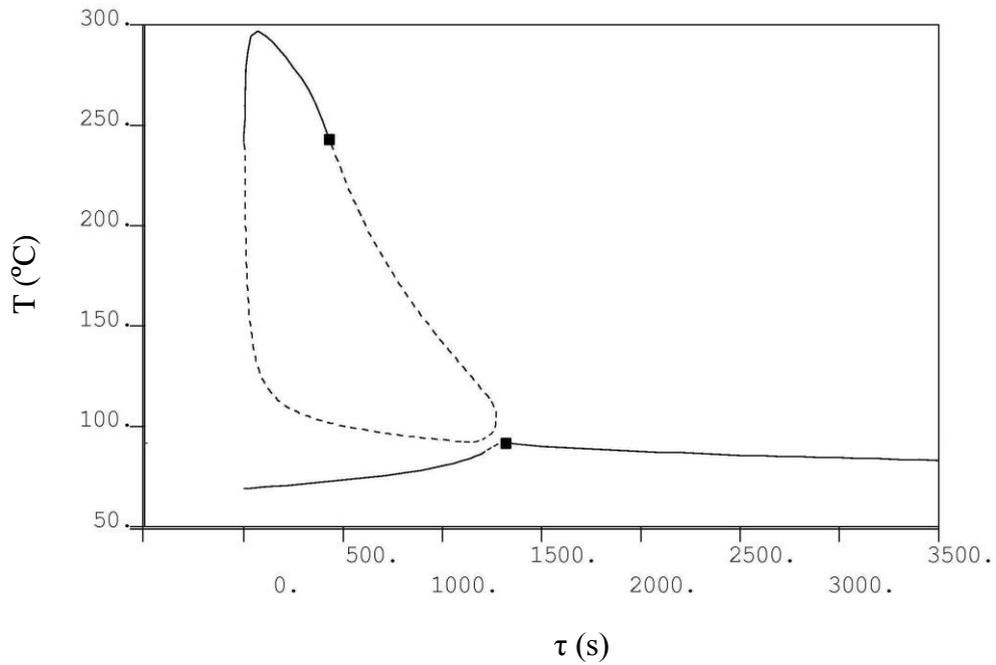


Figura 5.30: Ramo de soluções estacionárias em função da temperatura e conversão para $U_{\text{tubos}} = 6,12 \times 10^{-03} \text{ cal/cm}^2/\text{s/K}$ com a formação de isola.

(b)

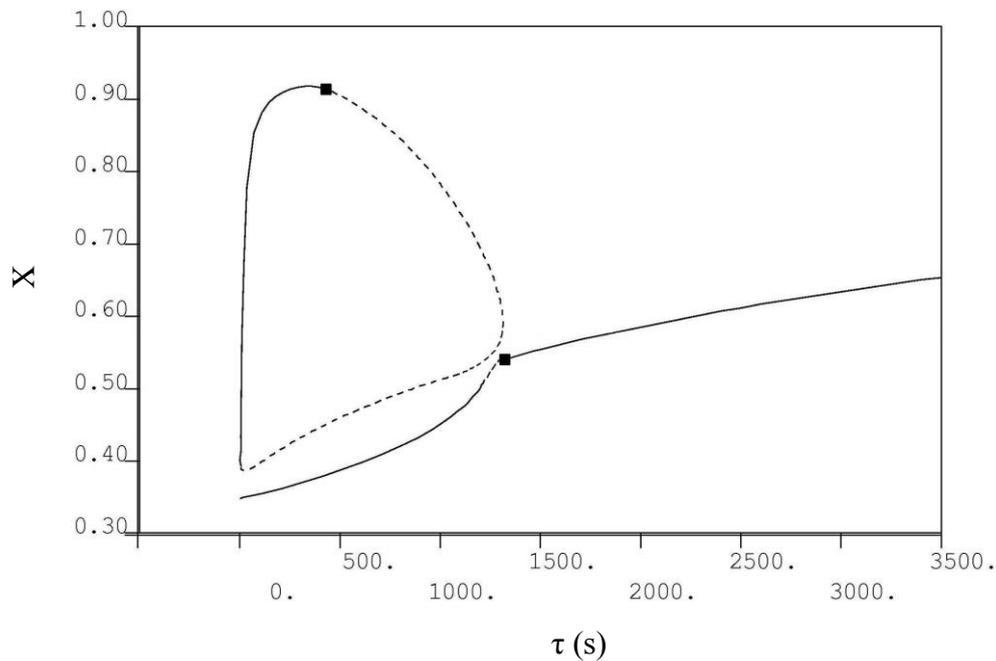


Figura 5.30: Continuação

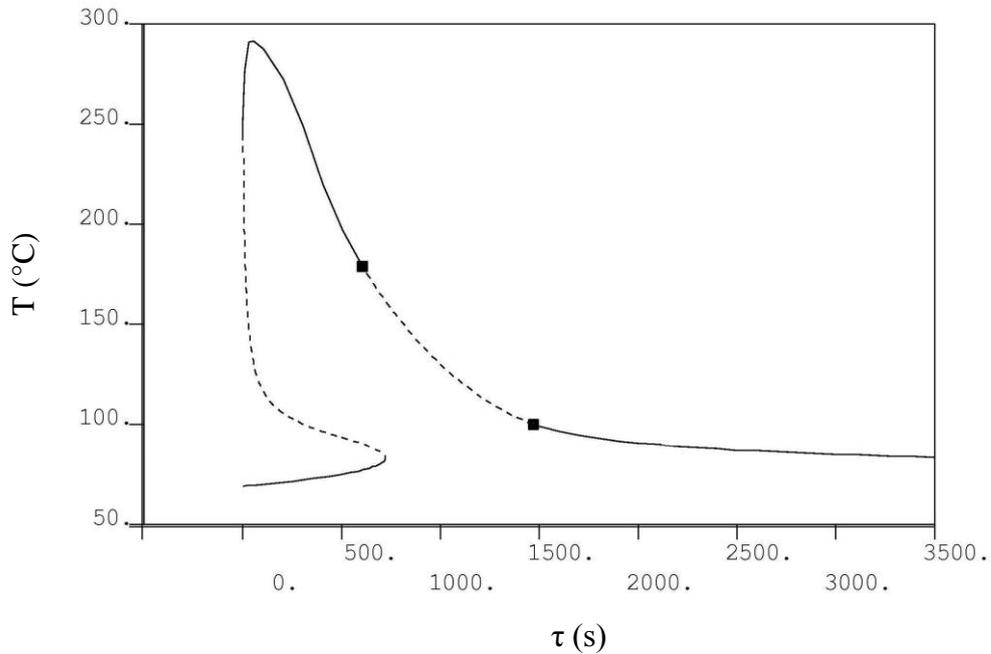
- Efeito da Concentração de Catalisador (C_{CAT})

A polimerização de propeno em reatores tubulares do tipo *loop* de modo geral exige um rígido controle da densidade da lama, da pressão, da vazão e de temperatura do reator. A vazão de catalisador constitui um importante parâmetro operacional e a sua variação interfere diretamente na produção e na qualidade do produto final (OLIVEIRA *et al.*, 2003). Na prática, quando se aumenta a vazão de catalisador, aumenta-se a vazão de propeno para manter a densidade da lama constante. Isto ocorre porque, à medida que mais polímero é formado, a densidade da lama tende a aumentar, o que pode comprometer a operação (LUCCA, 2007).

De acordo com os diagramas de bifurcação mostrados, partindo-se do valor de $\tau = 3,60 \times 10^{+03}$ s, monitora-se o efeito da modificação da vazão de catalisador. Observam-se bifurcações estática e dinâmica. Observa-se também que diminuição da vazão de catalisador produz um aumento na faixa do par de pontos de bifurcação de Hopf (Figuras 5.31 a 5.33). A Figura 5.33 mostra para uma faixa específica de tempos de residência que um dos pontos da bifurcação de Hopf (HBs) aproxima-se dos limites operacionais de conversão e da temperatura de evaporação de propeno. A Figura 5.34 mostra o surgimento de ramos isolados de soluções estacionárias. Contudo, é importante

observar que esses resultados só podem ser observados quando U_{tubos} é suficientemente pequeno e igual a $U_{\text{tubos}} = 6,12 \times 10^{-03} \text{ cal/cm}^2/\text{s/K}$. Nas condições usuais de operação, o efeito da concentração de catalisador é trivial (aumento de catalisador resulta em aumento proporcional de produção de polímero).

(a)



(b)

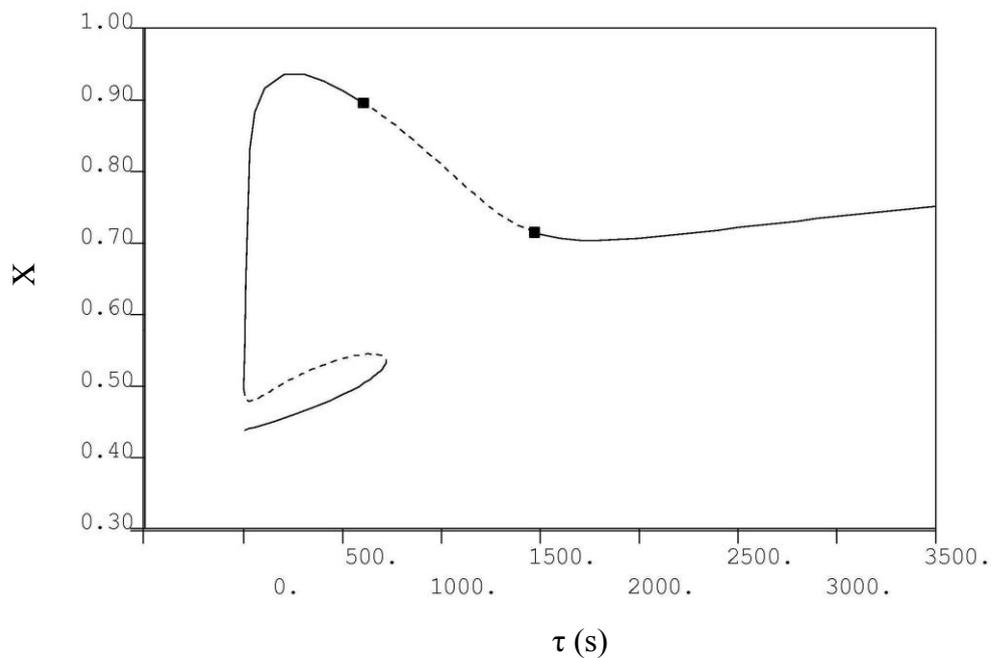
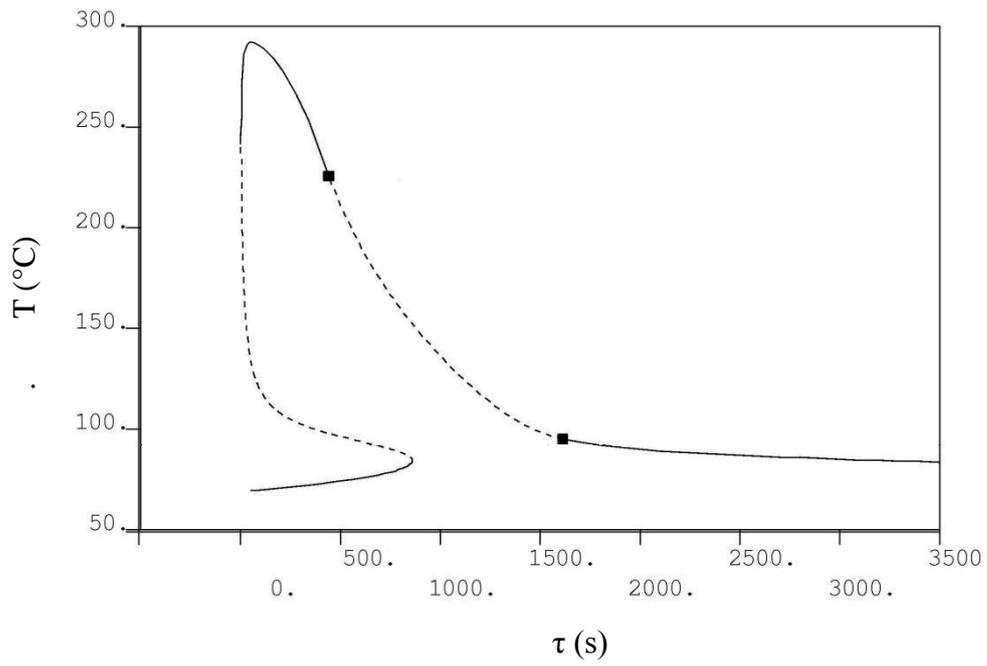


Figura 5.31: Ramo de soluções estacionárias em função da temperatura e conversão para $C_{\text{CAT}} = 3,500 \times 10^{-04} \text{ gcat/cm}^3$.

(a)



(b)

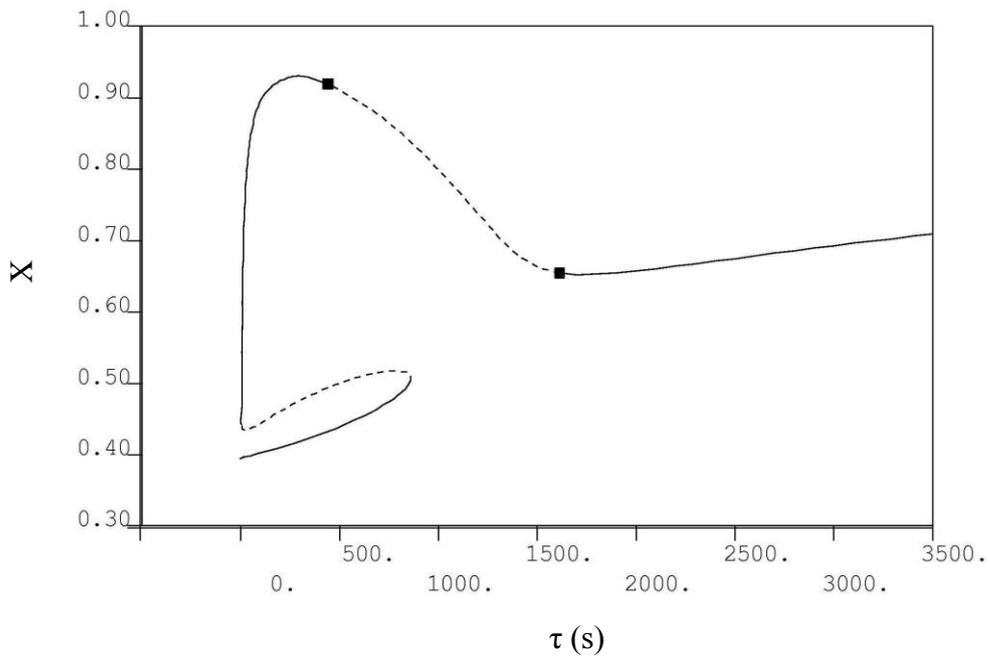
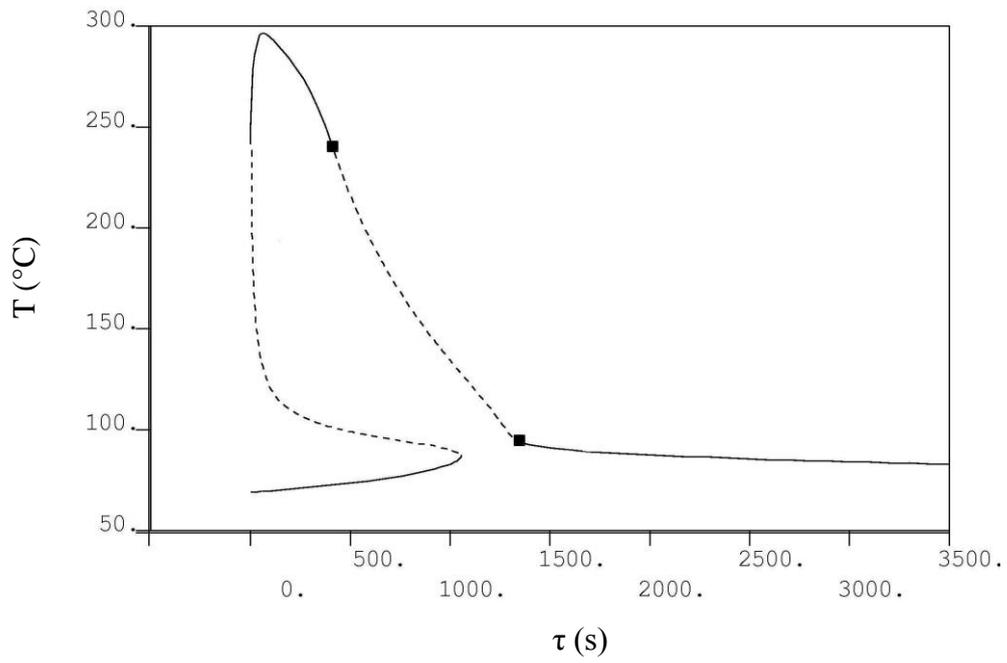


Figura 5.32: Ramo de soluções estacionárias em função da temperatura e conversão para $C_{\text{CAT}} = 3,000 \times 10^{-04} \text{gcat/cm}^3$.

(a)



(b)

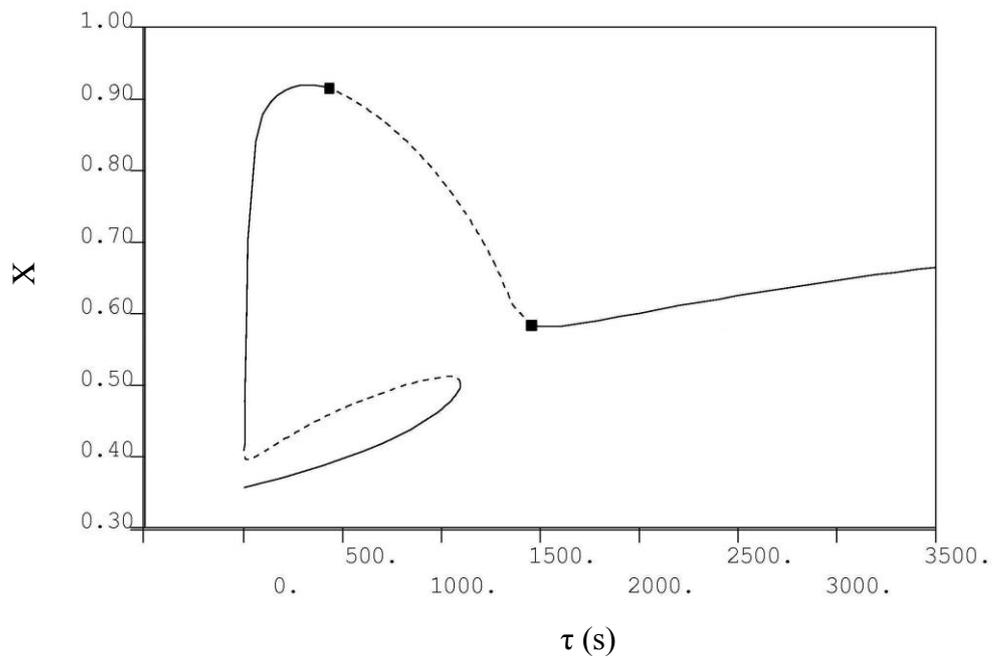
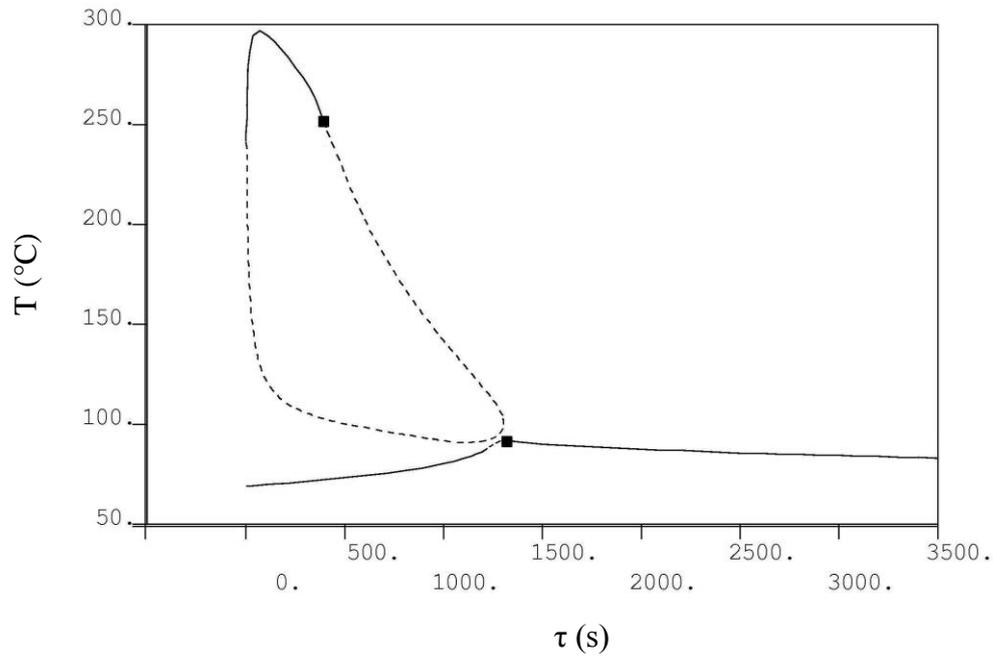


Figura 5.33: Ramo de soluções estacionárias em função da temperatura e conversão para $C_{CAT} = 2,600 \times 10^{-04} \text{ gcat/cm}^3$.

(a)



(b)

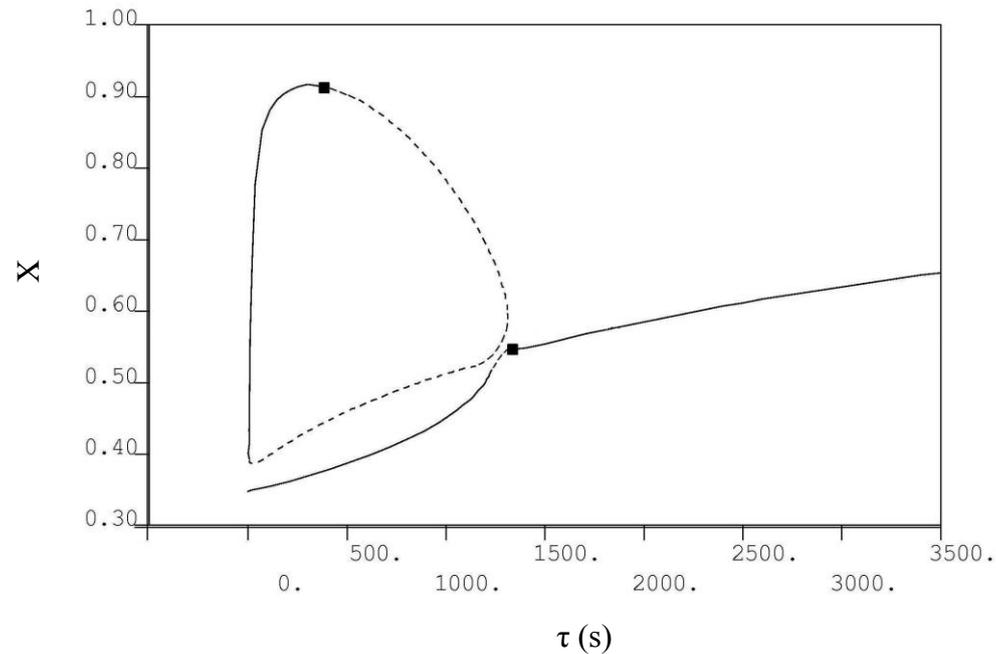


Figura 5.34: Ramo de soluções estacionárias em função da temperatura e conversão para $C_{\text{CAT}} = 2,500 \times 10^{-04} \text{ gcat/cm}^3$ com a formação de isola.

- Efeito da Concentração de Cocalisador (C_{COC})

O cocalisador é um ativador de catalisador. A alta concentração de cocalisador induz um decréscimo da isotaticidade, enquanto que a baixa concentração de cocalisador provoca uma diminuição da atividade catalítica. Por isso, existe uma concentração ótima em que tanto a isotaticidade quanto o rendimento são satisfatórios.

MACHADO e PINTO (2011) observaram no processo de polimerização de propeno da tecnologia LIPP, que uma eventual recirculação do cocatalisador através da corrente de reciclo pode influenciar de forma significativa a dinâmica da razão COC/DE e consequentemente afetar o comportamento dinâmico do XS (fração de polímeros extraível em xileno) durante a polimerização. Desta forma, monitorar o efeito do cocatalisador no processo de produção de propeno em um reator *loop* é de fundamental importância para o processo e para a qualidade do produto final.

De acordo com os diagramas apresentados, partindo-se do valor $\tau = 3,60 \times 10^{+03}$ s, observam-se bifurcações estática e dinâmica. Observa-se também que a diminuição do cocatalisador não produz mudanças significativas da faixa do par de pontos de bifurcação de Hopf (Figuras 5.35 a 5.37). De forma análoga, como observado com o catalisador, para uma faixa específica de tempo de residência, a instabilidade se aproxima dos limites de conversão (0,57) e de temperatura de evaporação de propeno (92°C) (Figura 5.37). A Figura 5.38 mostra o surgimento de ramos isolados de soluções estacionárias. Como no caso do catalisador, os efeitos só são observados quando o valor de U_{tubos} é pequeno ($U_{\text{tubos}} = 6,12 \times 10^{-03}$ cal/cm²/s/K). Os efeitos da vazão de cocatalisador são similares aos da vazão de catalisador porque na realidade refletem as mudanças dos níveis de atividade do catalisador.

(a)

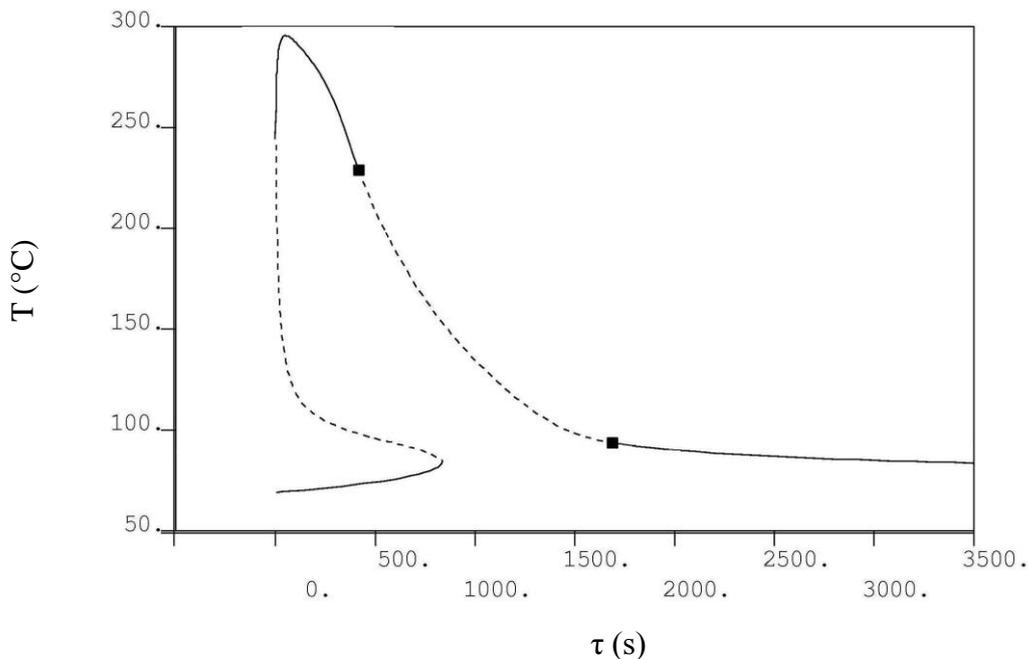


Figura 5.35: Ramo de soluções estacionárias em função da temperatura e conversão para $C_{\text{COC}} = 1,25 \times 10^{-04}$ gmol/cm³.

(b)

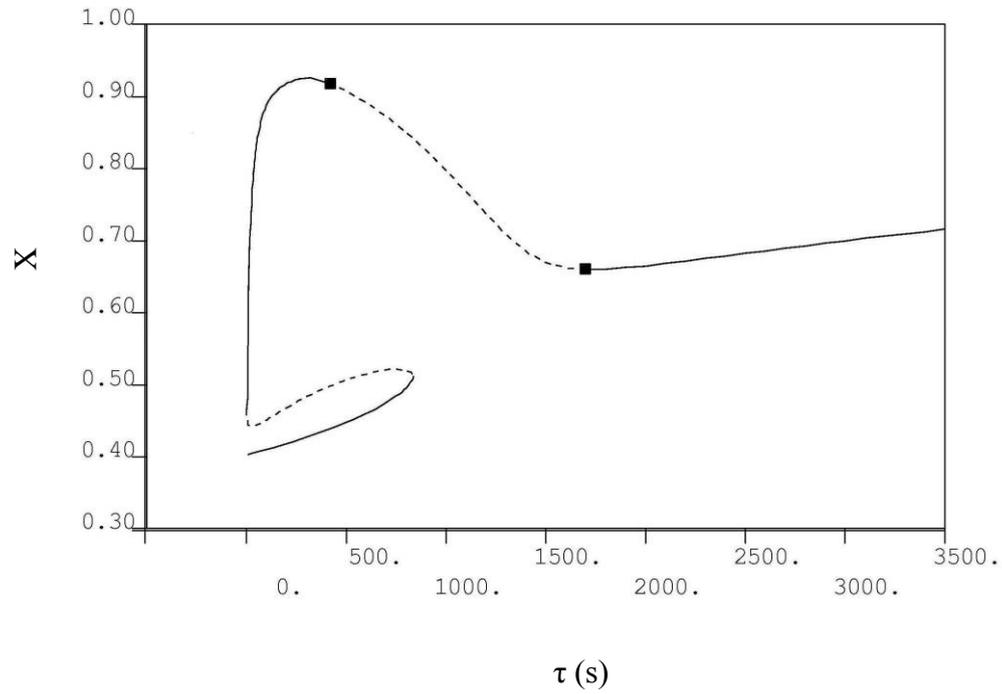
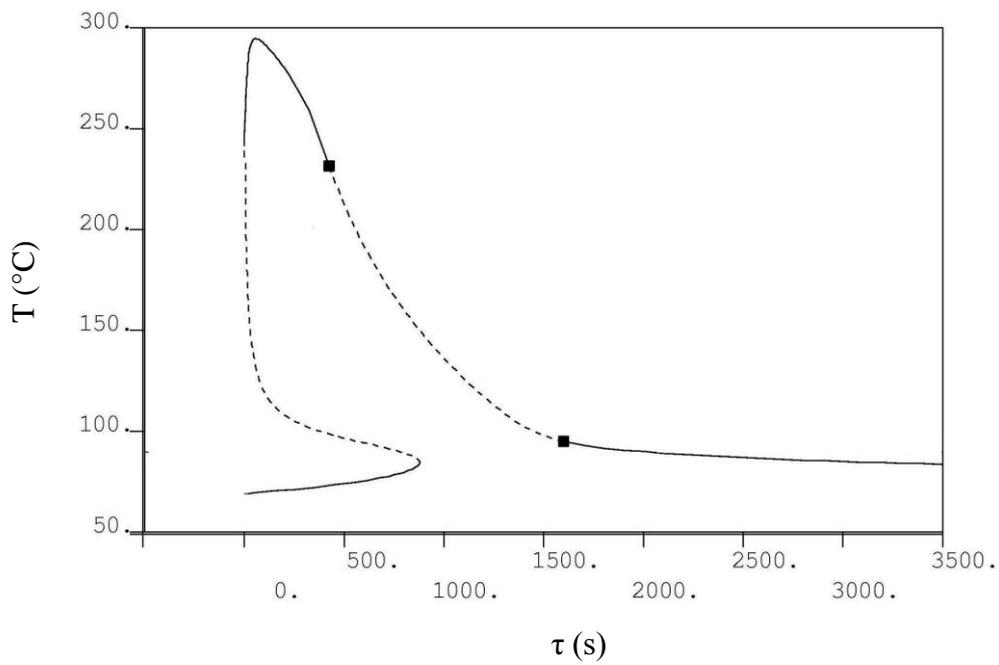


Figura 5.35: Continuação

(a)

Figura 5.36: Ramo de soluções estacionárias em função da temperatura e conversão para $C_{\text{COC}} = 1,20 \times 10^{-04} \text{ gmol/cm}^3$.

(b)

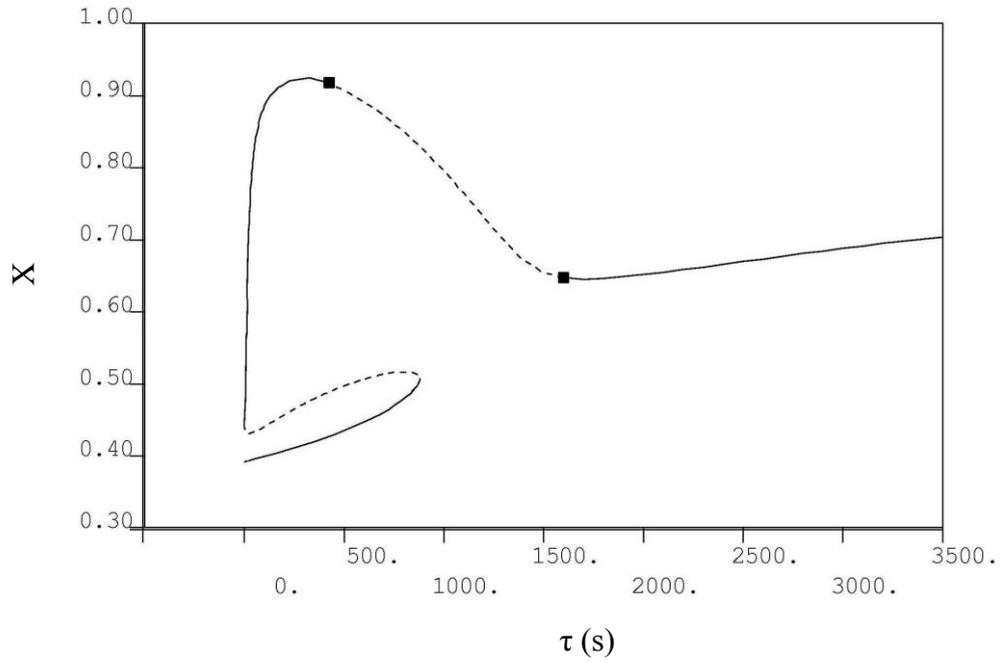
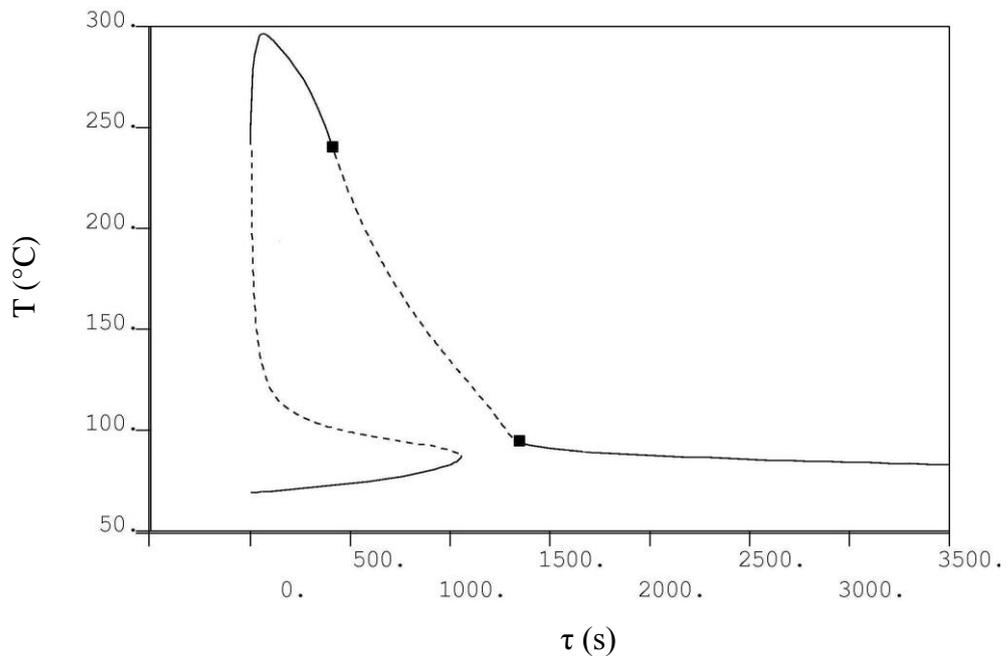


Figura 5.36: Continuação

(a)

Figura 5.37: Ramo de soluções estacionárias em função da temperatura e conversão para $C_{\text{COC}} = 1,05 \times 10^{-04} \text{ gmol/cm}^3$.

(b)

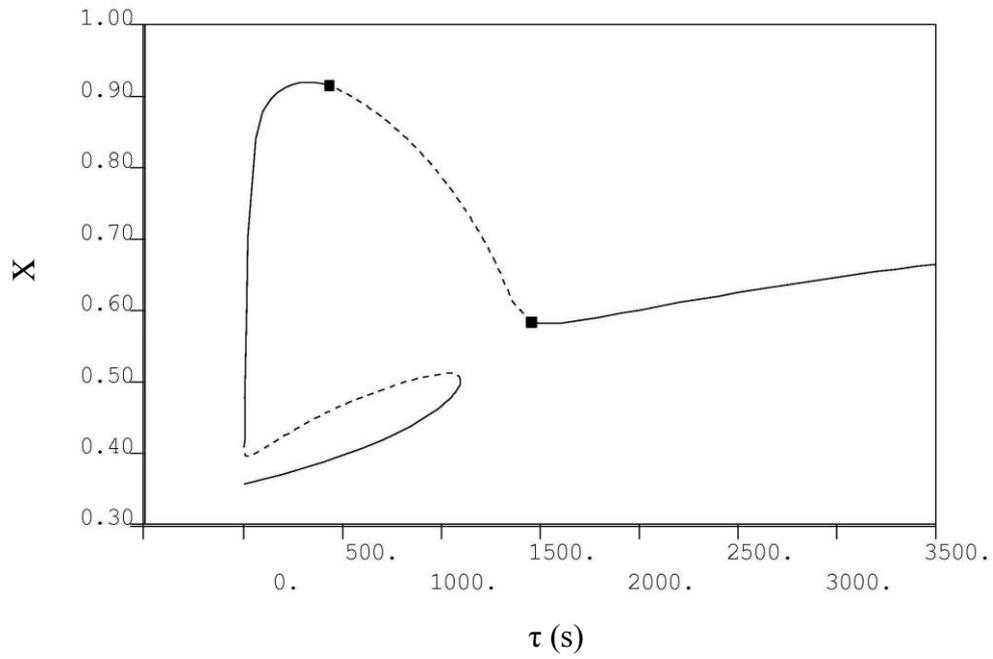
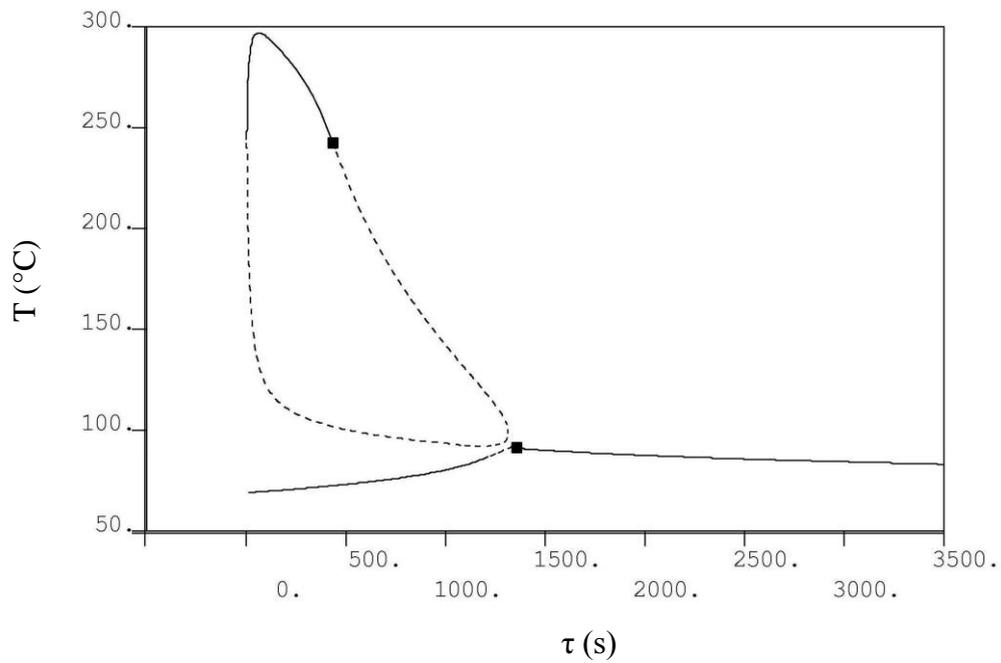


Figura 5.37: Continuação

(a)

Figura 5.38: Ramo de soluções estacionárias em função da temperatura e conversão para $C_{\text{COC}} = 1,00 \times 10^{-04} \text{ gmol/cm}^3$ com a formação de isola.

(b)

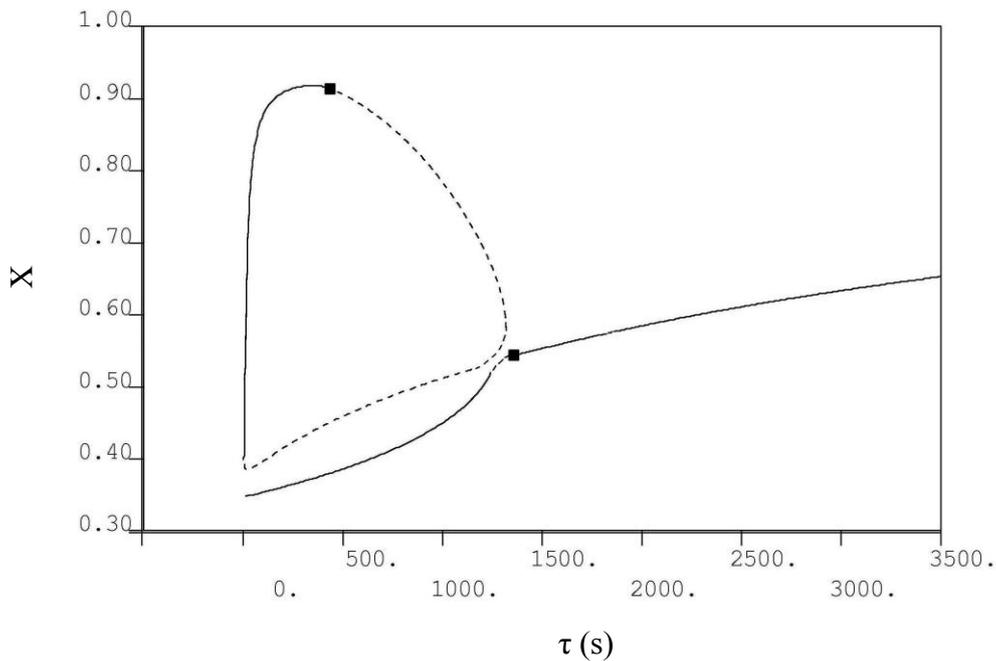


Figura 5.38: Continuação

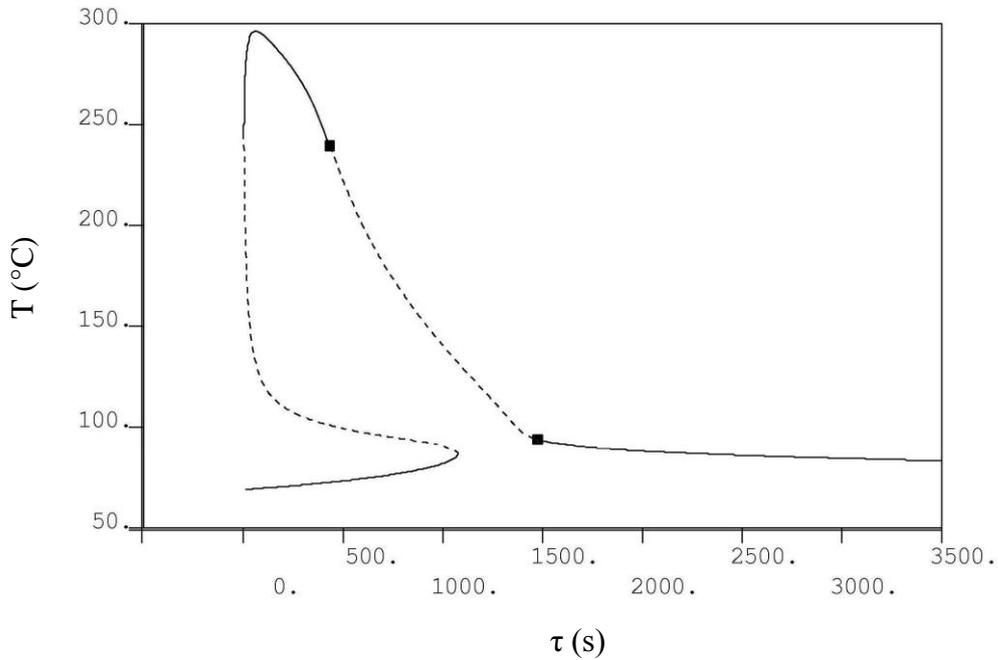
- Efeito da concentração do Doador de Elétrons (C_{DE})

O uso do doador de elétrons impacta bastante a qualidade do produto final. Se usado em quantidade insuficiente, produz-se alto teor de material solúvel em xileno (XS) e material com baixa isotaticidade, inadequado para a maior parte das aplicações. Se usado em grande quantidade, obtém-se baixo rendimento catalítico, em função do efeito inibidor sobre os sítios ativos do catalisador. Na prática, na folha de receita existem valores pré-estabelecidos das razões mássicas de COC/DE que devem ser usadas. Quando se reduz esta razão, também se reduz a velocidade de reação (LUCCA, 2007).

Analisando-se o efeito da variação da concentração do DE sobre o diagrama de bifurcação, observa-se também que o aumento na concentração do DE não produz mudanças significativas da faixa do par de pontos de bifurcação de Hopf (Figuras 5.39 - 5.41). Como também foi observado com as vazões de catalisador e cocatalisador, para uma faixa específica de tempo de residências a instabilidade aproxima-se dos limites operacionais de conversão e de temperatura de evaporação de propeno (Figura 5.41). A Figura 5.42 mostra também o surgimento de ramos isolados de soluções estacionárias. Os efeitos dinâmicos observados, como nos casos das vazões de catalisador e

cocatalisador podem ser associados a modificações de atividade catalítica e só são observados se as condições de troca de calor são suficientemente baixas em relação ao caso nominal (nas simulações apresentadas, $U_{\text{tubos}} = 6,12 \times 10^{-03} \text{ cal/cm}^2/\text{s/K}$)

(a)



(b)

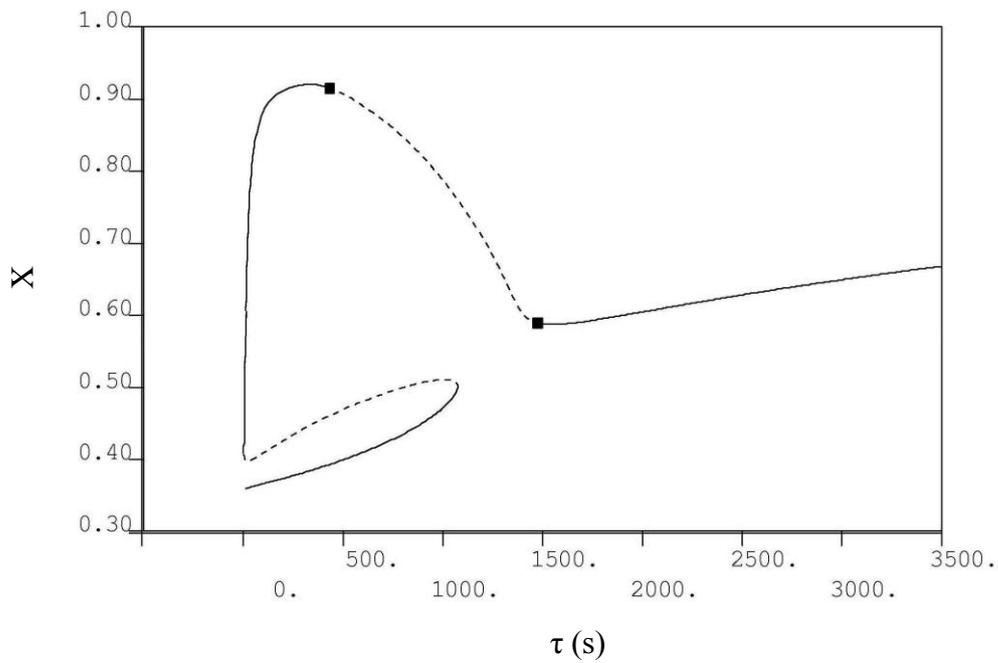
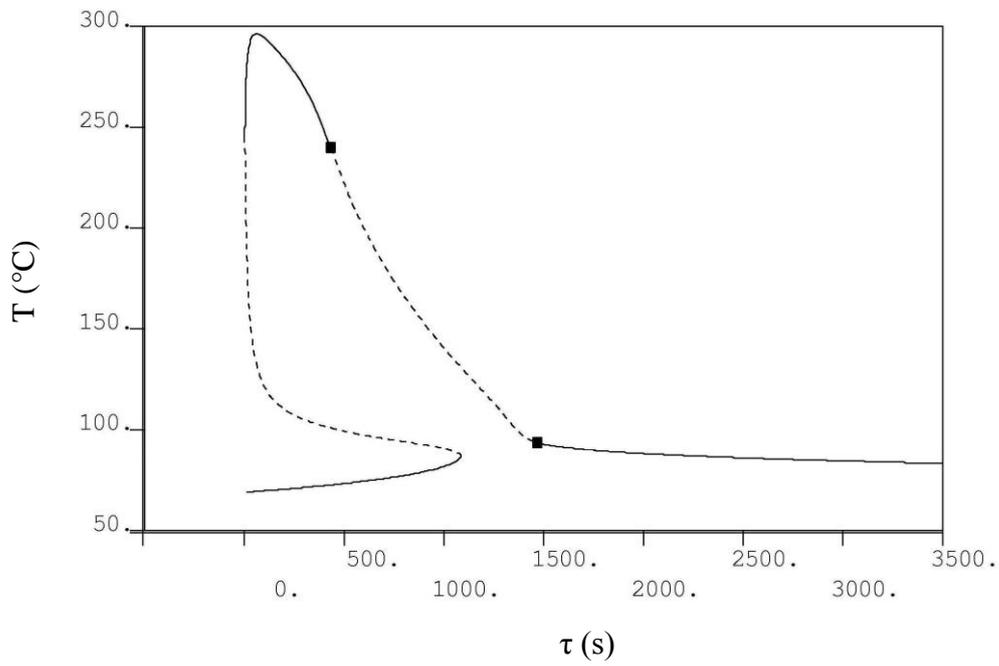


Figura 5.39: Ramo de soluções estacionárias em função da temperatura e conversão para $C_{\text{DE}} = 1,00 \times 10^{-05} \text{ gmol/cm}^3$.

(a)



(b)

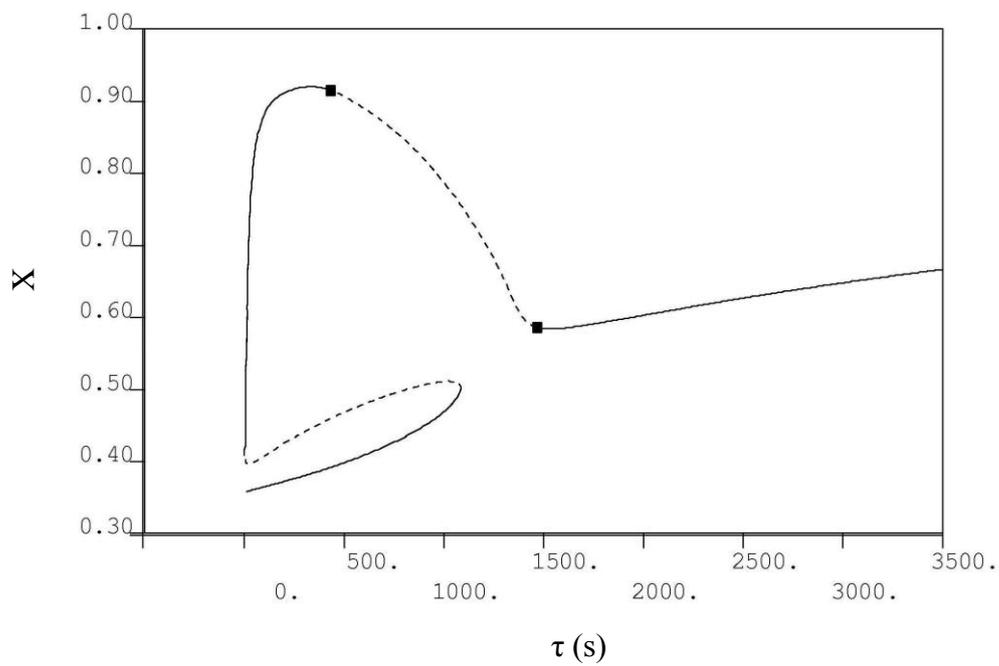
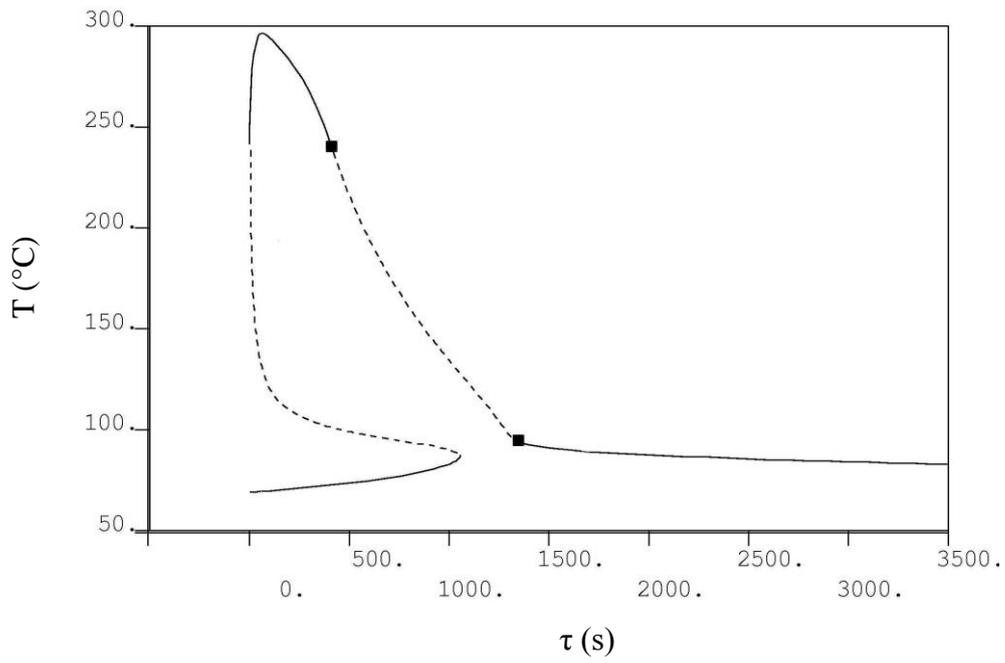


Figura 5.40: Ramo de soluções estacionárias em função da temperatura e conversão para $C_{DE} = 1,00 \times 10^{-04} \text{ gmol/cm}^3$.

(a)



(b)

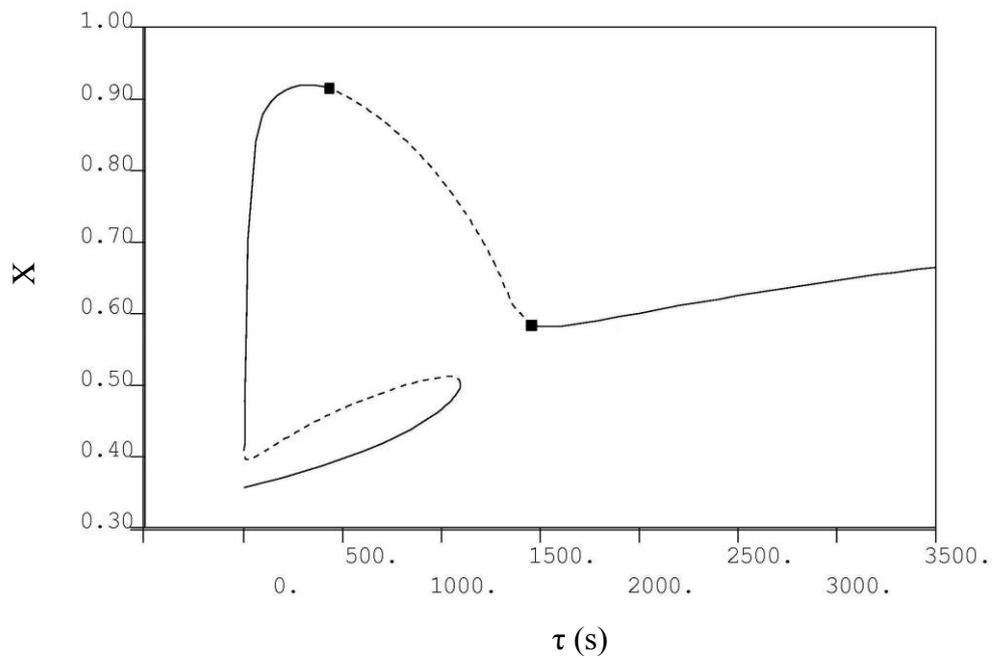
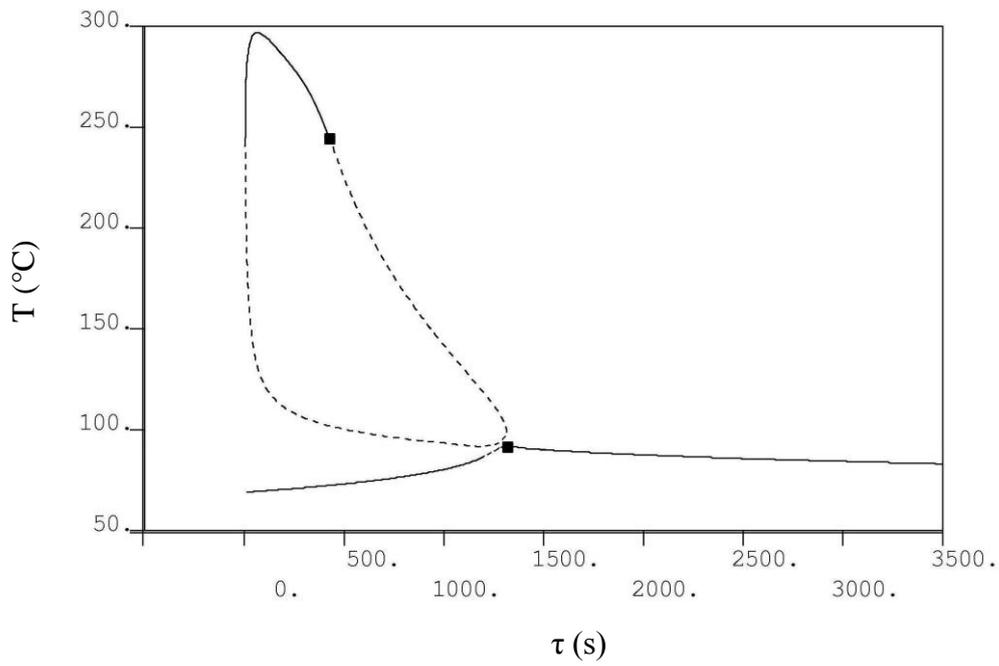


Figura 5.41: Ramo de soluções estacionárias em função da temperatura e conversão para $C_{DE} = 1,00 \times 10^{-03} \text{ gmol/cm}^3$.

(a)



(b)

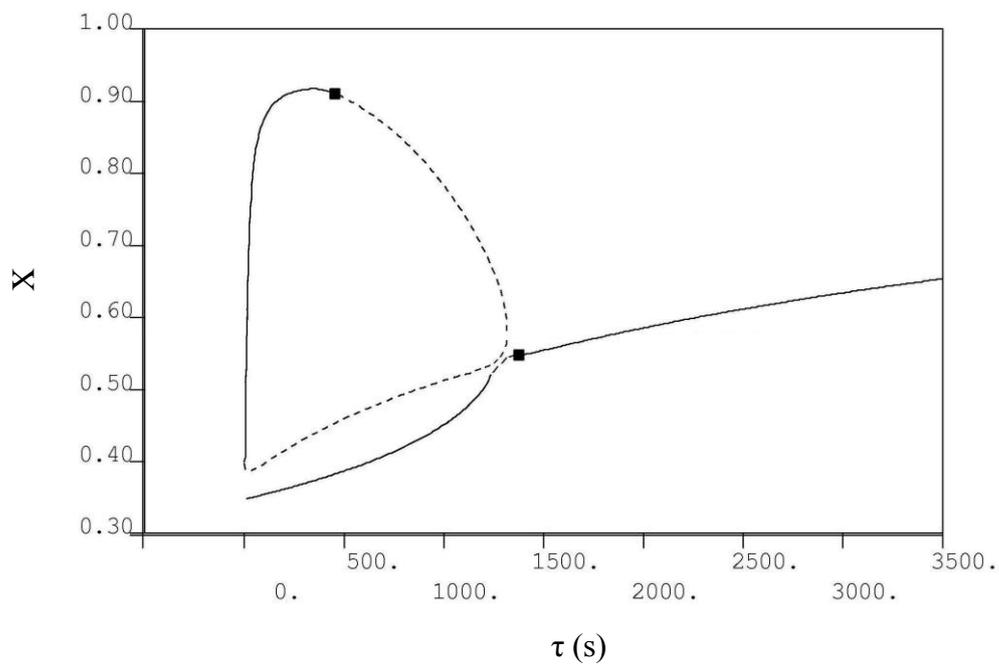


Figura 5.42: Ramo de soluções estacionárias em função da temperatura e conversão para $C_{DE} = 1,00 \times 10^{-02} \text{ gmol/cm}^3$ com a formação de isola.

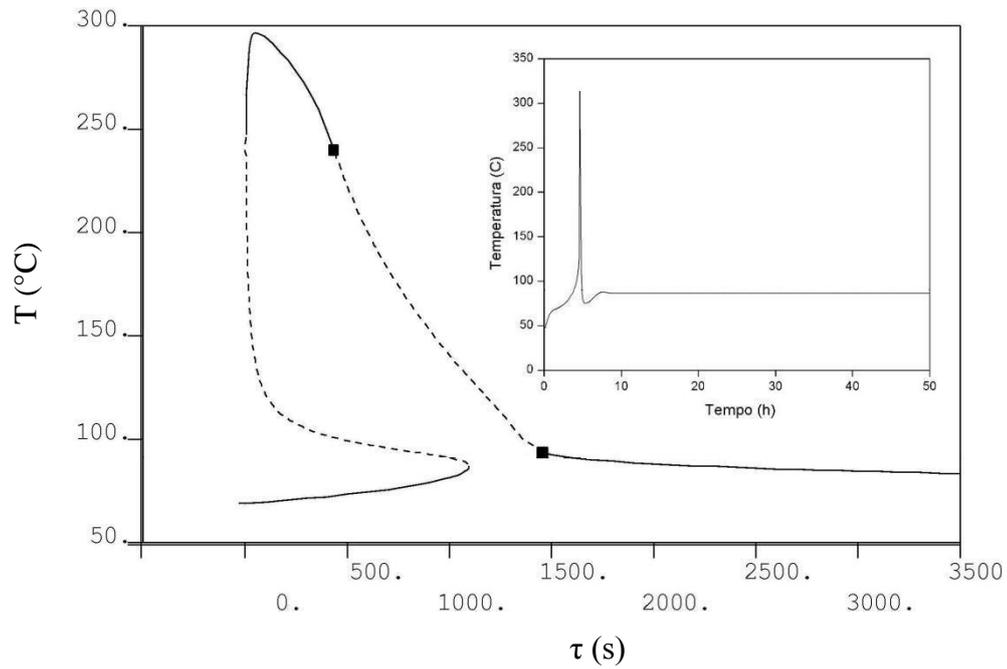
- Efeito do Fator de Capacitância Térmica Externa da Bomba de Reciclo (ϵ_B) .

Para quantificar o efeito da capacitância térmica dos equipamentos e tubulações que compõem o reator *loop* sobre a dinâmica e a estabilidade térmica, foram definidos, um fator de capacitância térmica externa da bomba de reciclo (ϵ_B), que é a razão entre a capacitância térmica da bomba de reciclo pela capacitância térmica do líquido que escoia pelos tubos, e um fator de capacitância térmica do reator (ϵ_R) que é a razão entre a capacitância térmica do reator pela capacitância térmica do líquido que escoia pelos tubos.

Como detalhado e apresentado por TEYMOR e RAY (1989), PINTO e RAY (1995b) e MELO *et al.*, (2001a), a inclusão do fator de capacitância externa no modelo é de fundamental importância para a descrição correta do comportamento dinâmico do reator.

Nos ramos de soluções estacionárias mostrados na Figura 5.43 observam-se bifurcações estática e dinâmica. Na condição analisada ($\epsilon_B = 0$ e $\tau = 1.683 \times 10^{+03}$ s), a Figura 5.43 mostra uma simulação dinâmica na proximidade do ponto de bifurcação de Hopf (HB). Mesmo na condição estacionária estável, observa-se perfis dinâmicos de temperatura e conversão que extrapolam os limites de interesse prático. Apesar disso, as simulações dinâmicas mostram claramente que estabilidade estacionária não garante a segurança de operação, dados os picos de temperatura que podem ser observados nos períodos transientes. Os diagramas de bifurcação e as simulações dinâmicas apresentadas a partir das Figuras 5.44 a 5.46 consideram um aumento no fator de capacitância térmica externa da bomba e mostram o arrefecimento dos picos de temperatura e de conversão e a posterior extinção do par de pontos de bifurcação de Hopf, eliminando a possibilidade de comportamento oscilatório. No entanto, para que esses efeitos sejam observados é necessário que a capacitância térmica seja excessivamente elevada e que o coeficiente de troca de calor seja baixo ($U_{\text{tubos}} = 6,12 \times 10^{-03}$ cal/cm²/s/K), o que torna o fenômeno pouco provável na prática.

(a)



(b)

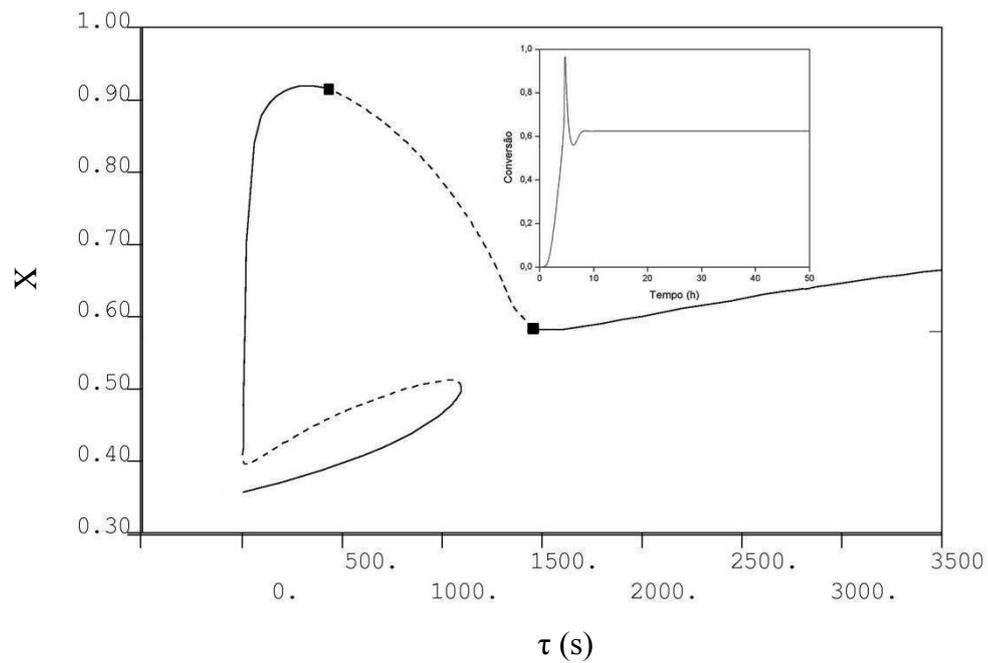
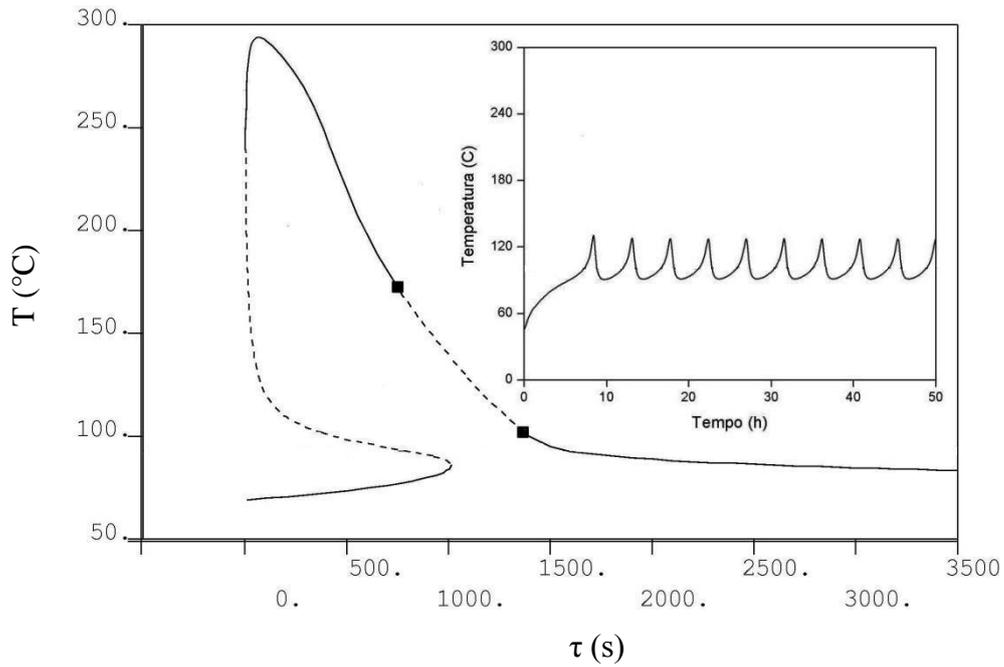


Figura 5.43: Ramo de soluções estacionárias em função da temperatura e conversão para bomba de reciclo $\varepsilon_B = 0$ (para a simulação dinâmica, $\tau = 1.683 \times 10^{+03}$).

(a)



(b)

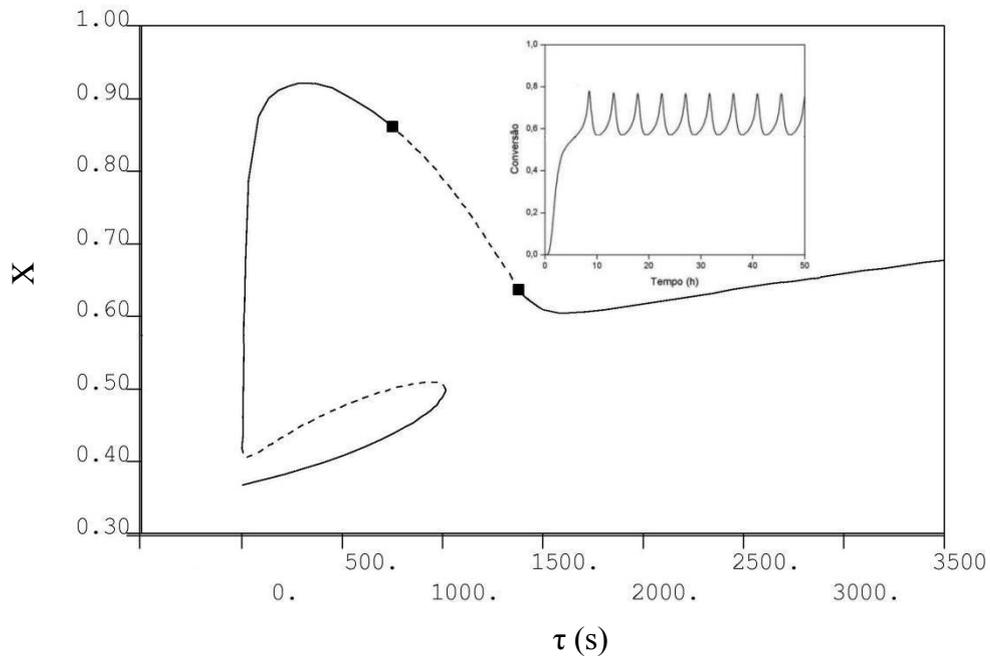
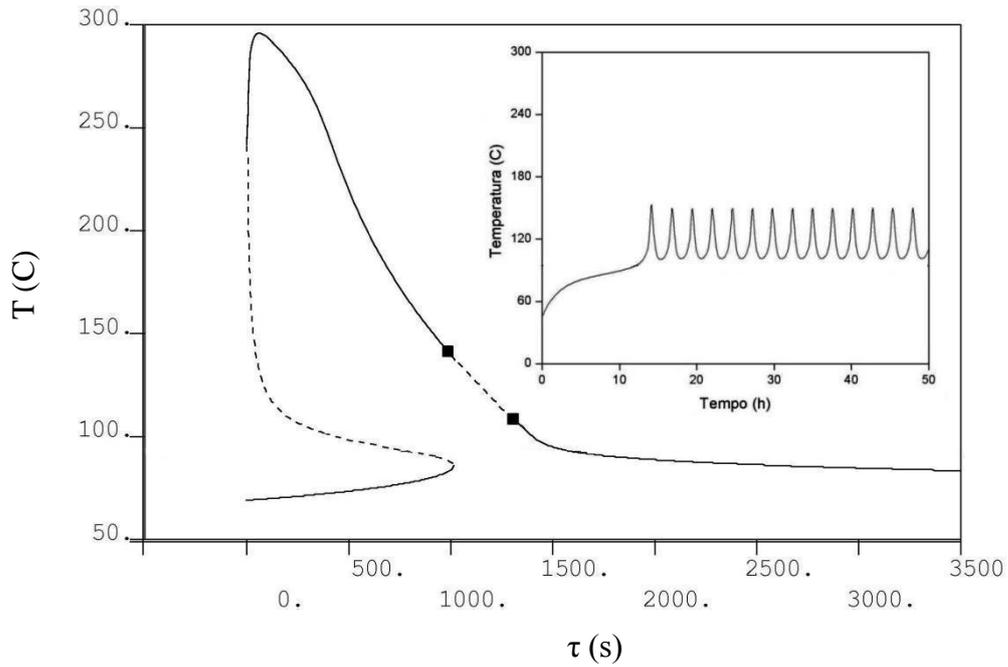


Figura 5.44: Ramo de soluções estacionárias em função da temperatura e conversão para $\varepsilon_B = 25$ (para a simulação dinâmica, $\tau = 1,370 \times 10^{+03} \text{ s}$).

(a)



(b)

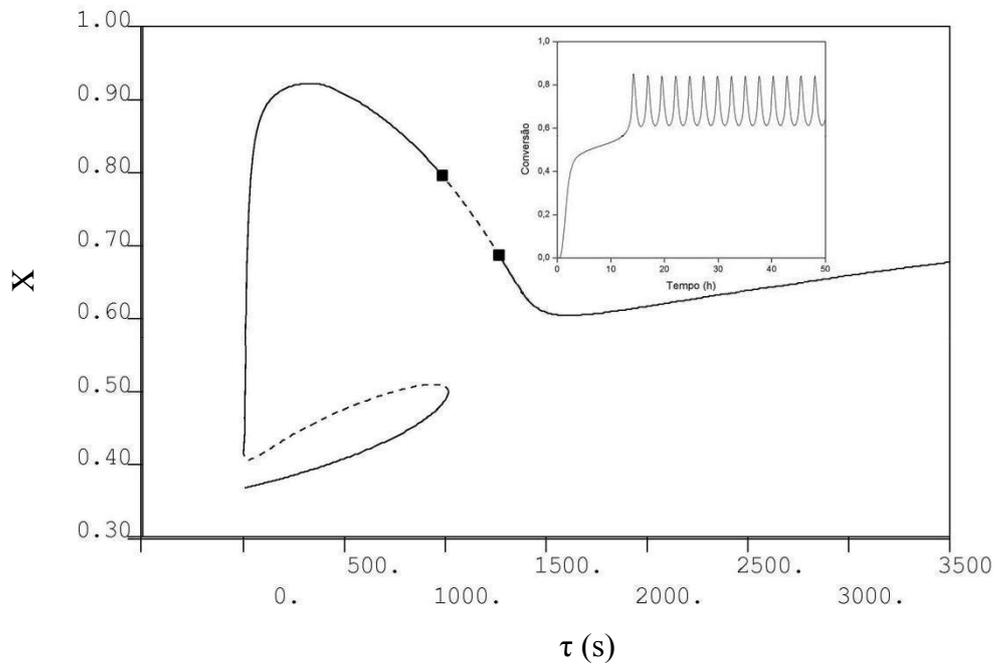
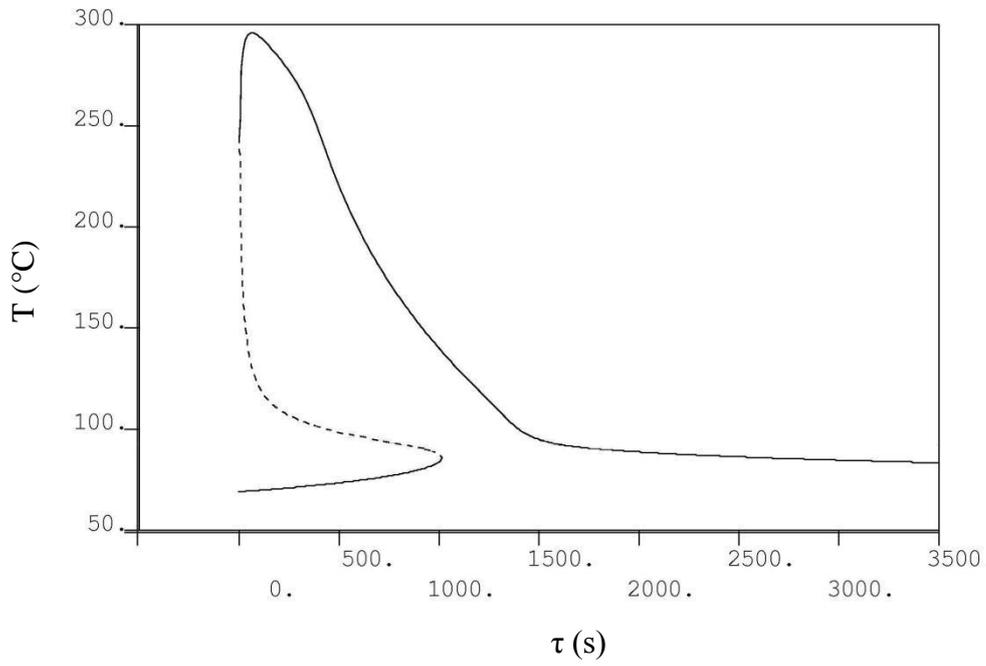


Figura 5.45: Ramo de soluções estacionárias em função da temperatura e conversão para $\varepsilon_B = 50$ (para a simulação dinâmica, $\tau = 1,260 \times 10^{+03} \text{ s}$).

(a)



(b)

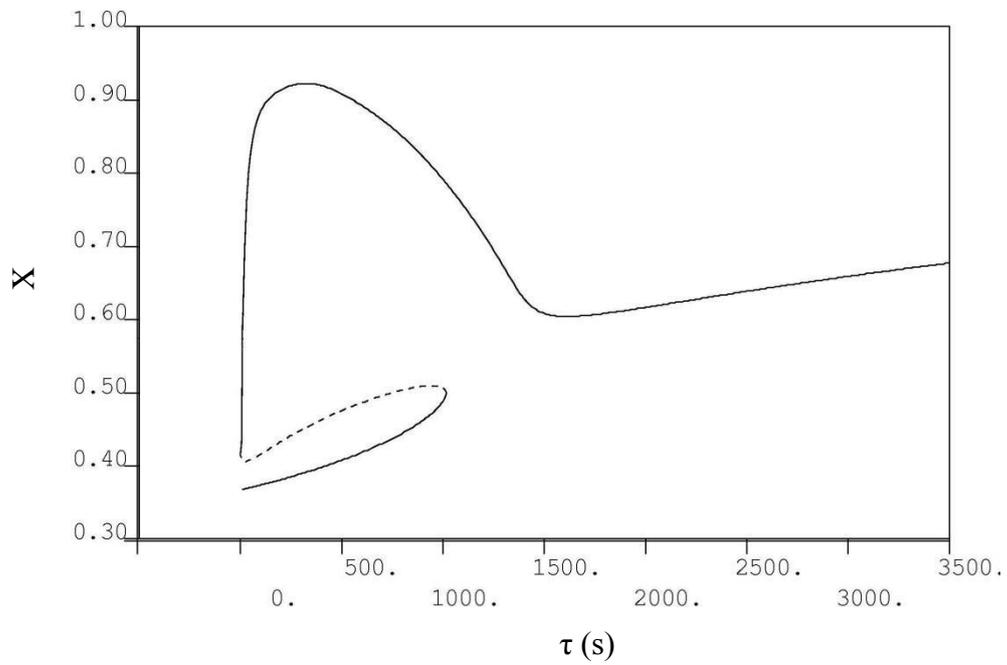


Figura 5.46: Ramo de soluções estacionárias em função da temperatura e conversão para $\varepsilon_B = 75$.

- Efeito do Fator de Capacitância Térmica do Reator (ϵ_R).

Os diagramas de bifurcação e as simulações dinâmicas apresentadas nas Figuras 5.47 a 5.51 mostram a influência do fator de capacitância térmica do reator. Na Figura 5.47 observam-se picos de temperatura e de conversão para o $\epsilon_R = 0$. De forma análoga, como observado anteriormente para o $\epsilon_B = 0$, as Figuras 5.48 a 5.51 mostram a diminuição e a posterior extinção do comportamento oscilatório, à medida que se aumenta o fator de capacitância térmica do reator. Entretanto, observa-se que o valor deste fator é muito menor, quando comparado ao fator de capacitância térmica externa da bomba de reciclo. Resultado similar já havia sido reportado por MELO *et al.* (2001a) com a estimação de parâmetros térmicos obteve valores elevados para o fator de capacitância externa da bomba. Ainda assim, a capacitância térmica parece ser excessivamente elevada para que o fenômeno tenha importância prática, mesmo quando U_{tubos} é suficientemente pequeno.

(a)

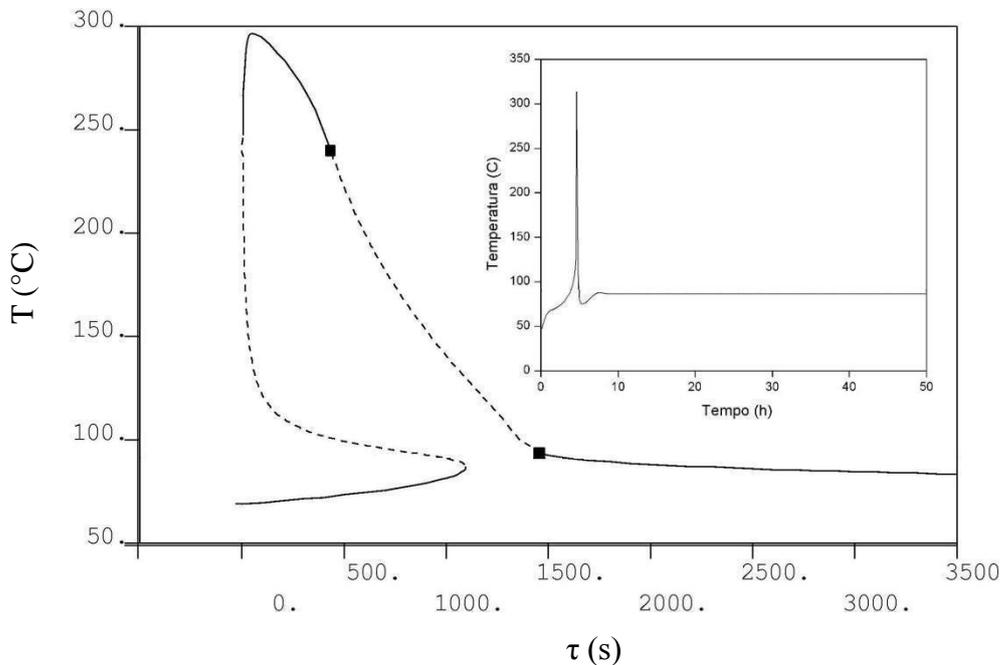


Figura 5.47: Ramo de soluções estacionárias em função da temperatura e conversão para $\epsilon_R = 0$ (para uma simulação dinâmica próxima ao HB, $\tau = 1.573 \times 10^{+03}$).

(b)

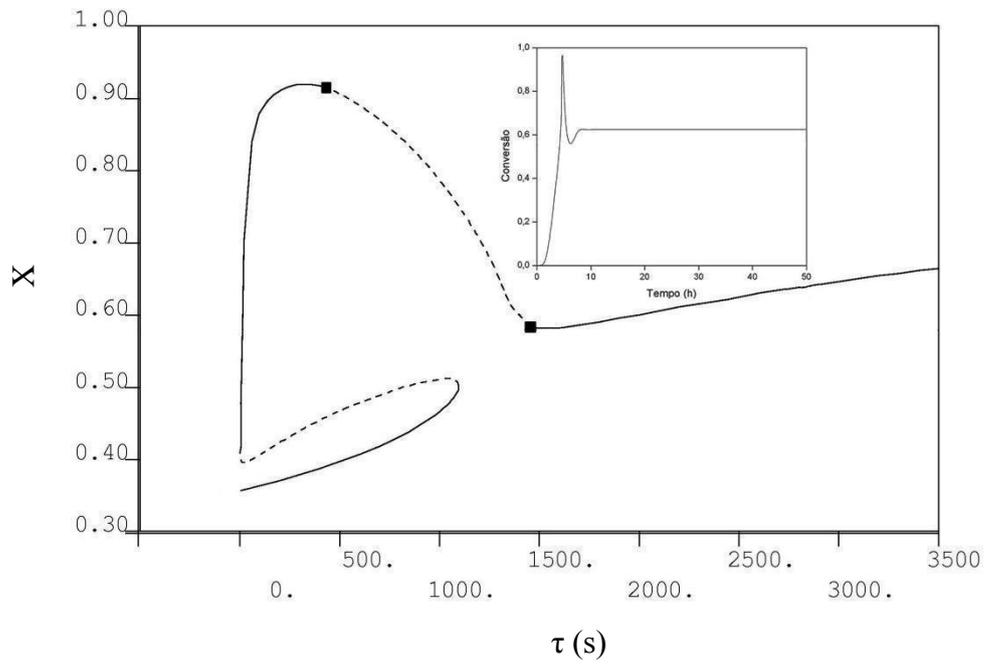


Figura 5.47: Continuação

(a)

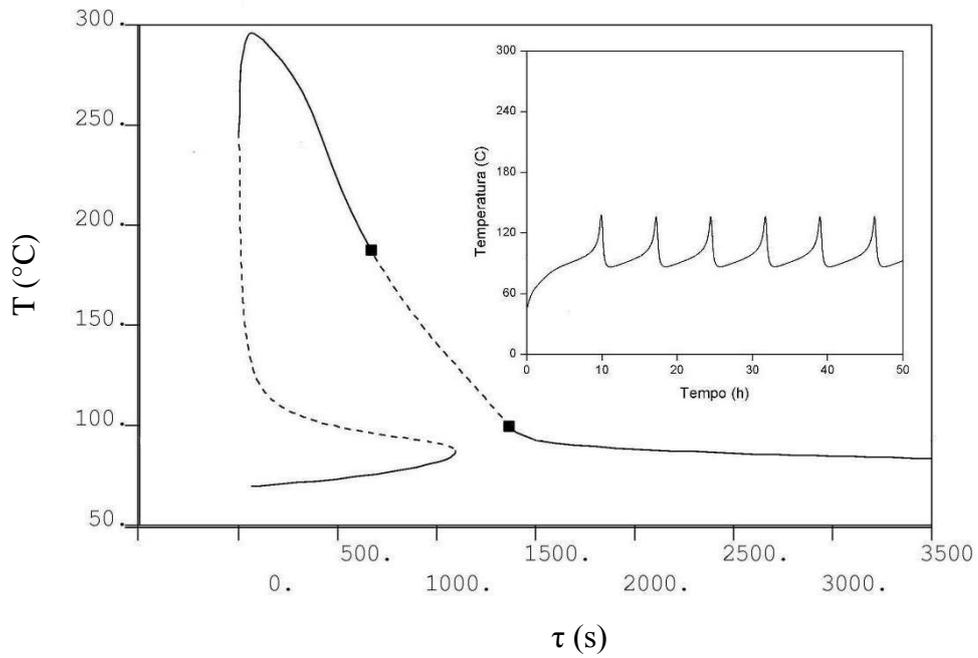


Figura 5.48: Ramo de soluções estacionárias em função da temperatura e conversão para $\epsilon_R = 1$ (para a simulação dinâmica, $\tau = 1,367 \times 10^{+03}$ s).

(b)

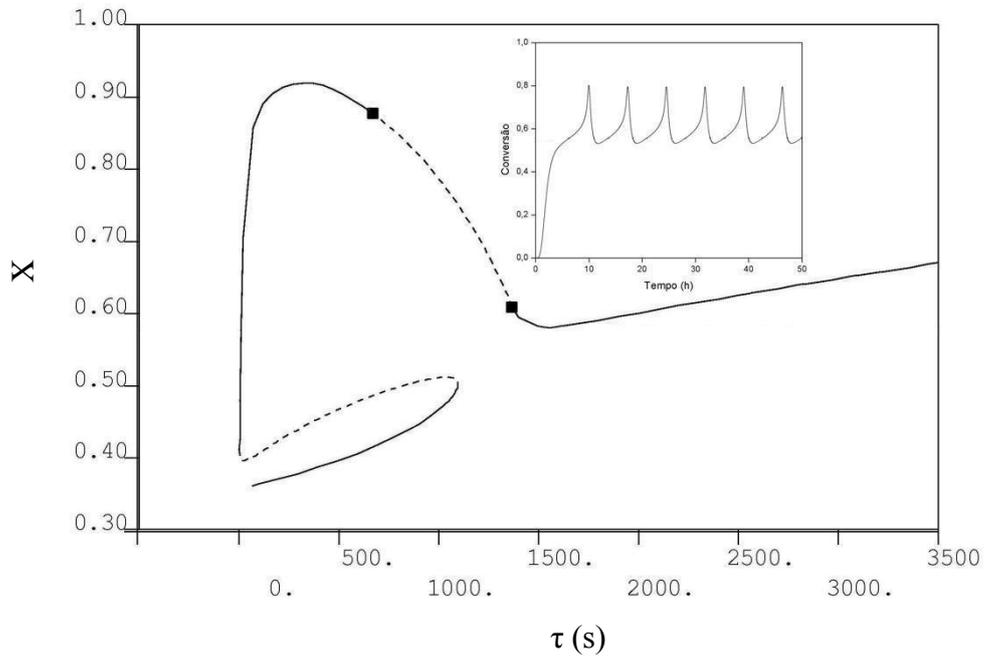


Figura 5.48: Continuação

(a)

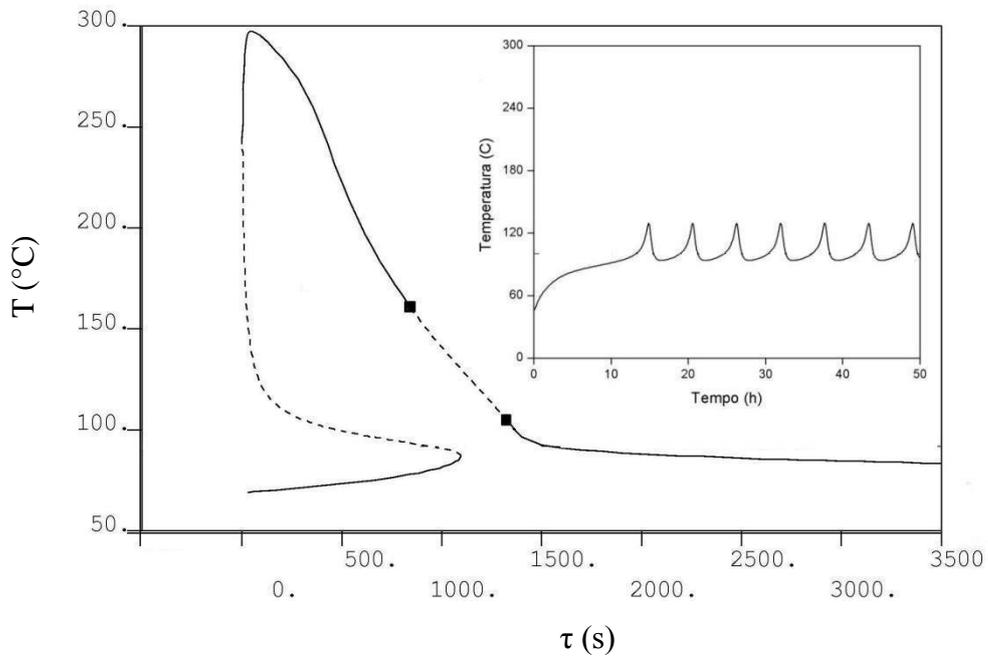


Figura 5.49: Ramo de soluções estacionárias em função da temperatura e conversão para $\varepsilon_R = 2$ (para a simulação dinâmica, $\tau = 1,302 \times 10^{+03}$ s).

(b)

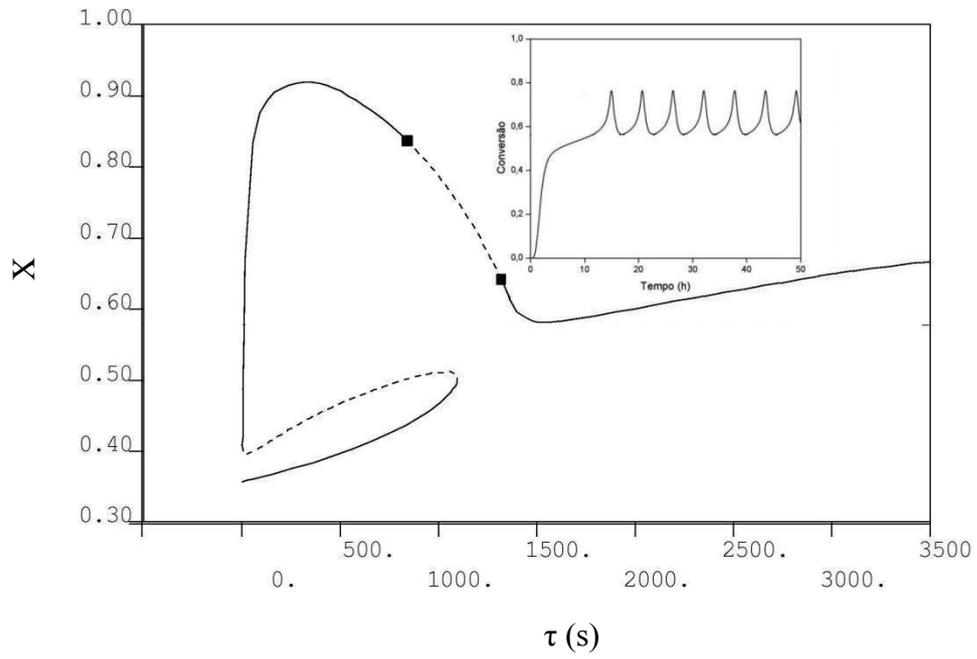


Figura 5.49: Continuação.

(a)

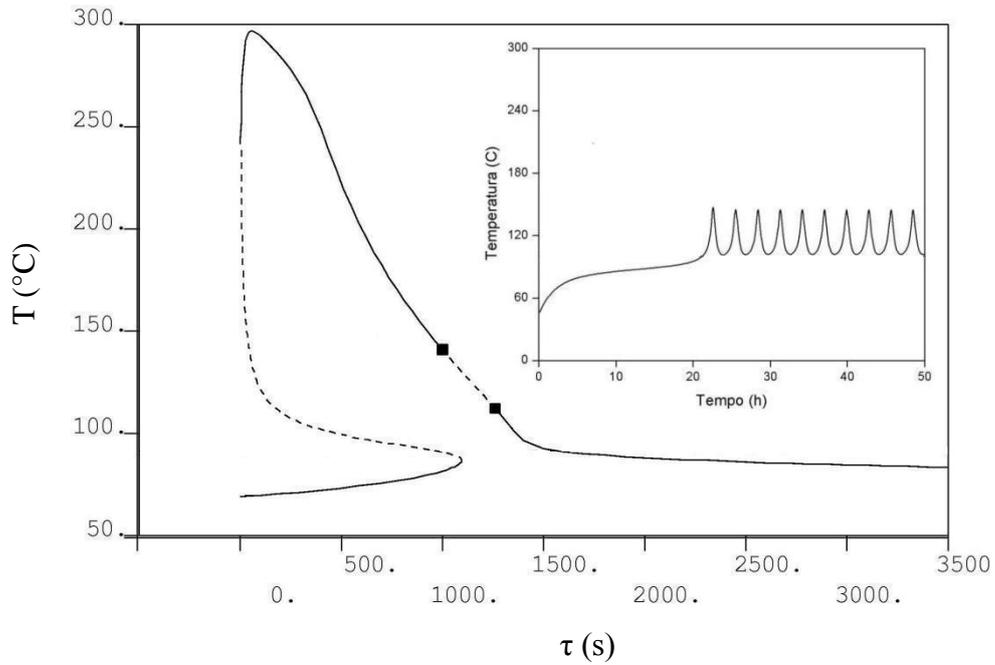


Figura 5.50: Ramo de soluções estacionárias em função da temperatura e conversão para $\epsilon_R = 3$ (para a simulação dinâmica, $\tau = 1,215 \times 10^{+03}$ s).

(b)

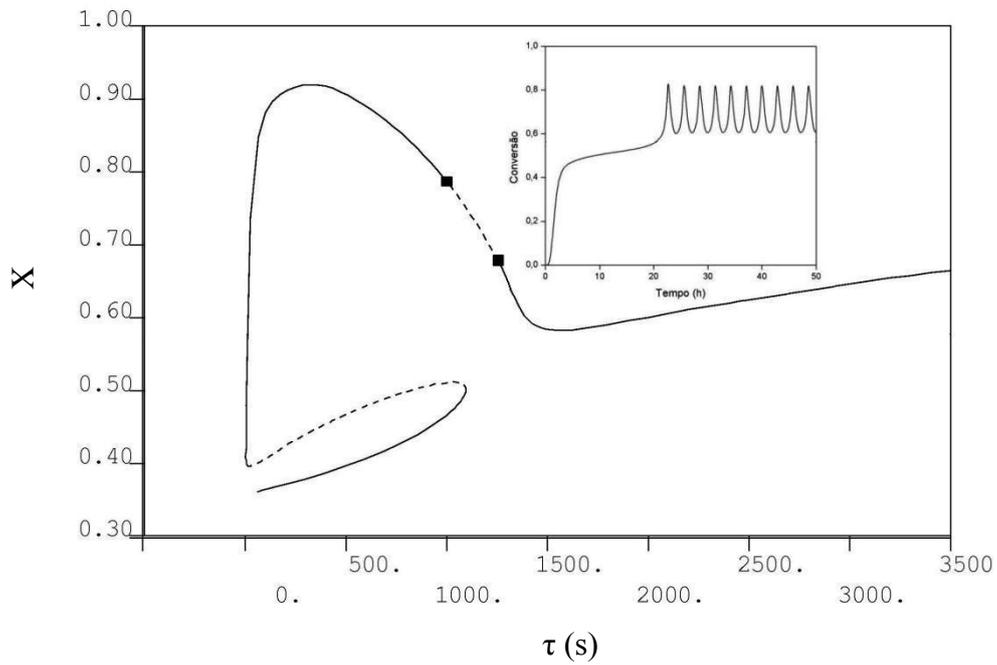
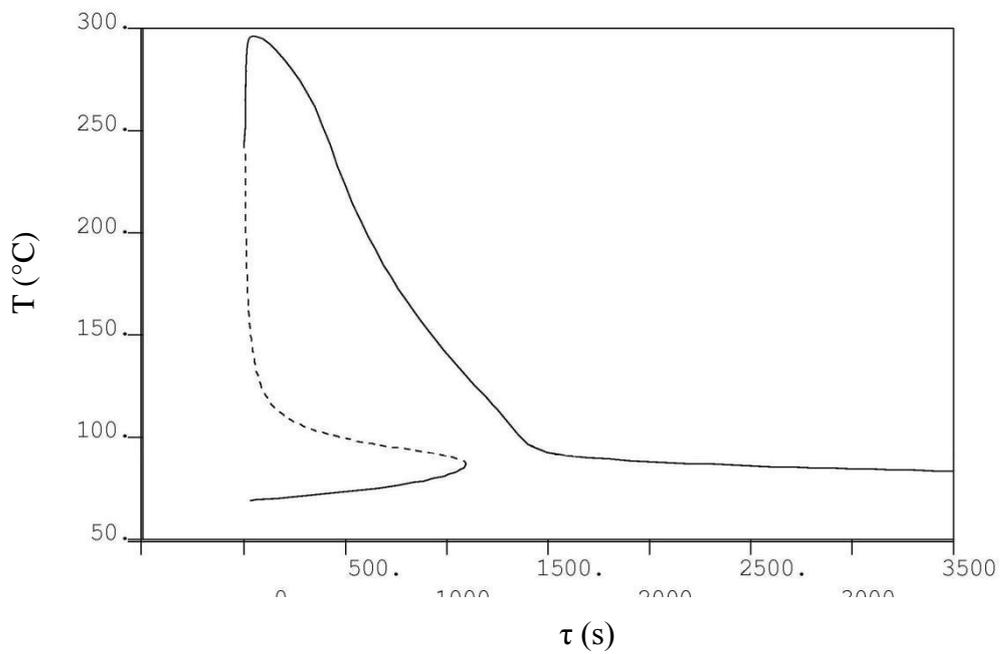


Figura 5.50: Continuação.

(a)

Figura 5.51: Ramo de soluções estacionárias em função da temperatura e conversão para $\varepsilon_R = 4$.

(b)

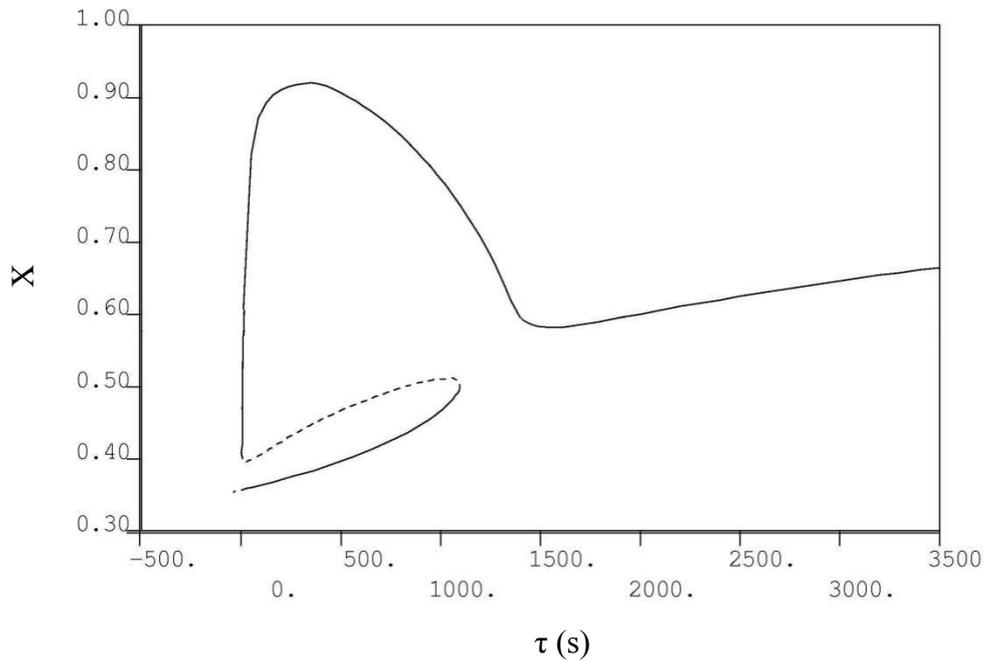
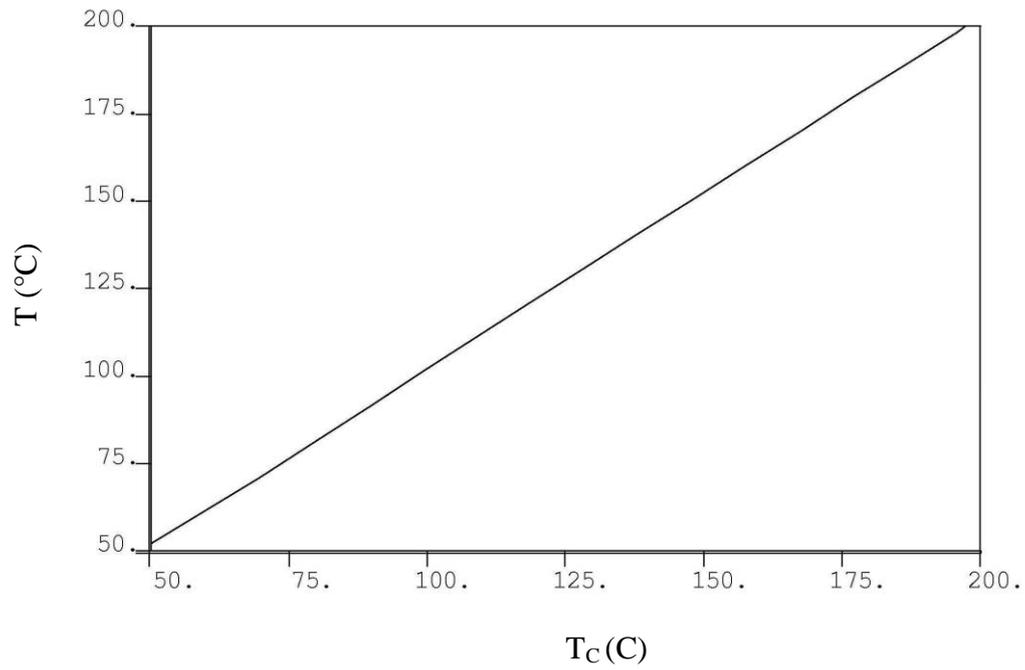


Figura 5.51: Continuação.

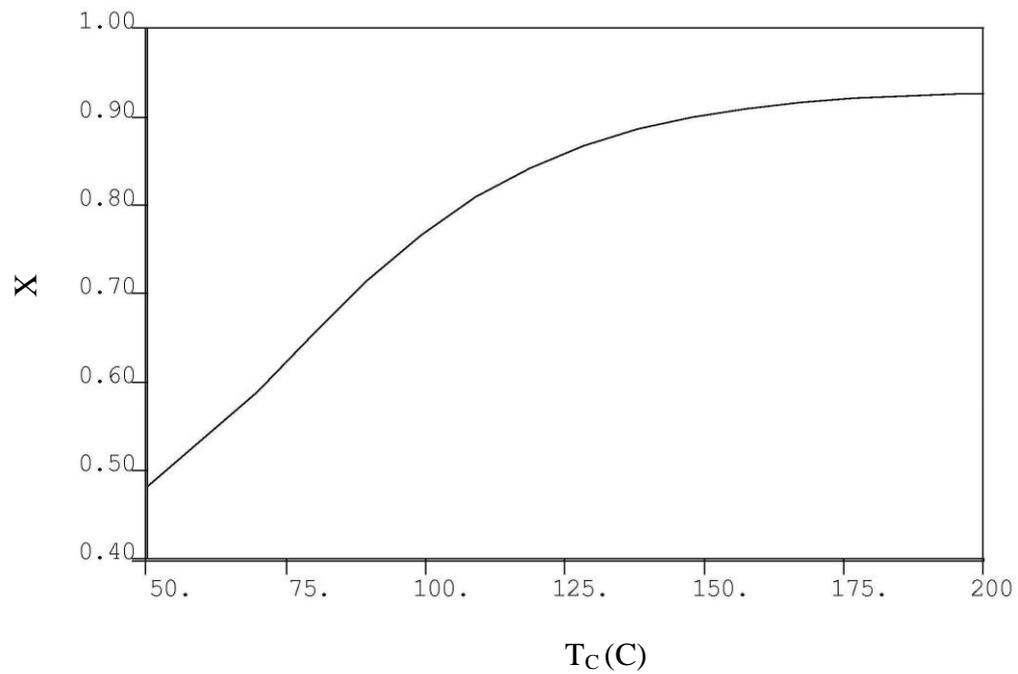
5.2.2.3 – Parâmetro de Continuação: Temperatura da Camisa de Resfriamento (T_C)

A influência da temperatura da camisa de resfriamento (T_C) sobre o diagrama de bifurcação é analisada nos próximos parágrafos. A polimerização de propeno é uma reação altamente exotérmica. Se a grande quantidade de calor gerado não for removido em tempo hábil durante a polimerização, a reação estará fora de controle (LUO *et al.*, 2010). A Figura 5.52 mostra que a variação da temperatura da camisa de resfriamento não é suficiente para gerar comportamento oscilatório no reator *loop* nas condições usuais de operação. Observa-se que a temperatura do reator é sempre ligeiramente superior à temperatura da camisa nas condições avaliadas por causa dos altos coeficientes de troca de calor praticados nas plantas industriais. Vê-se assim uma vez mais que esse parâmetro térmico parece controlar toda a operação.

(a)



(b)

Figura 5.52: Ramos de soluções estacionárias em função de T e X

- Efeito do Coeficiente Global de Troca Térmica nos Tubos (U_{tubos}).

É possível observar na Figura 5.53 o comportamento do reator quando se usa a temperatura da camisa de resfriamento como parâmetro de continuação principal e varia-se o coeficiente global de troca térmica nos tubos. Observa-se na Figura 5.53 (ramos b a e) que a operação do reator é estável para os valores inferiores e superiores da temperatura da camisa na faixa de investigação de U_{tubos} . Entretanto, soluções instáveis são observadas para valores intermediários com a ocorrência de múltiplos estados estacionários (ramo e). No entanto, para que o fenômeno seja observado, é necessário que o coeficiente de troca de calor seja suficientemente pequeno e bem menor que o valor nominal apresentado na Tabela 5.1.

(1)

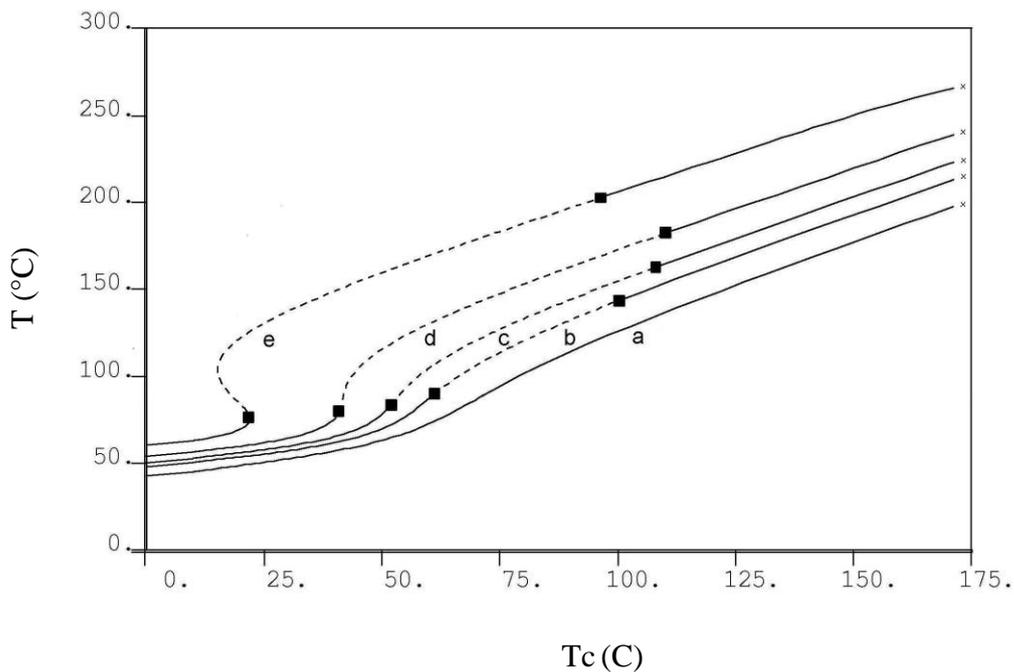


Figura 5.53: Ramos de soluções estacionárias – efeito do coeficiente global de troca térmica nos tubos (a: $U_{\text{tubos}} = 8,0 \times 10^{-03} \text{ cal/cm}^2/\text{s/K}$; b: $U_{\text{tubos}} = 5,0 \times 10^{-03} \text{ cal/cm}^2/\text{s/K}$; c: $U_{\text{tubos}} = 4,0 \times 10^{-03} \text{ cal/cm}^2/\text{s/K}$; d: $U_{\text{tubos}} = 3,0 \times 10^{-03} \text{ cal/cm}^2/\text{s/K}$; e: $U_{\text{tubos}} = 2,0 \times 10^{-03} \text{ cal/cm}^2/\text{s/K}$).

(2)

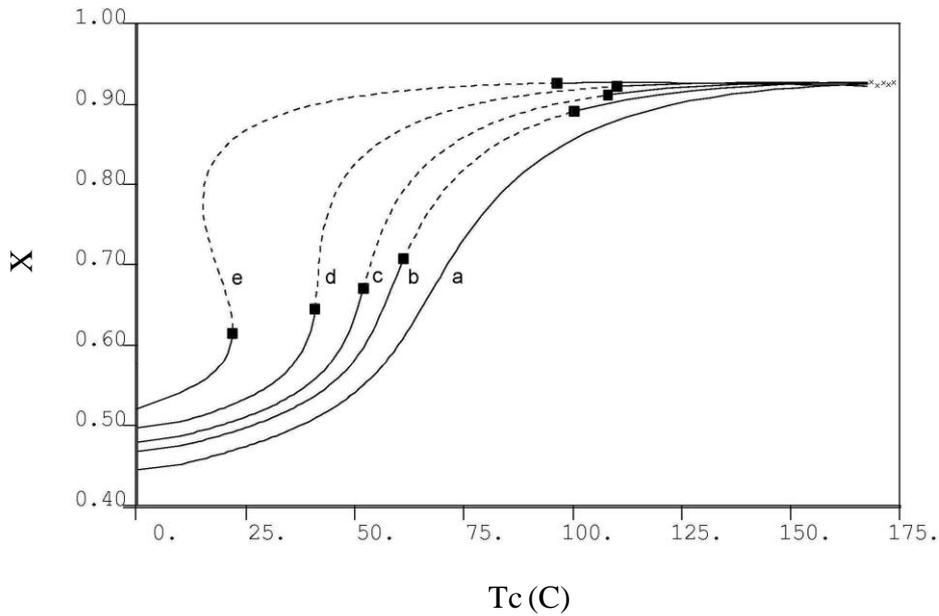


Figura 5.53: Continuação

- Efeito da Razão de Reciclo (Rec).

Os efeitos da razão de reciclo nos diagramas de bifurcação do reator *loop* são apresentados na Figura 5.54. Os resultados mostram uma ampla faixa de soluções intermediárias instáveis para as quais até três estados estacionários são possíveis. Contudo, esses resultados só são observados quando as razões de reciclo são suficientemente pequenas.

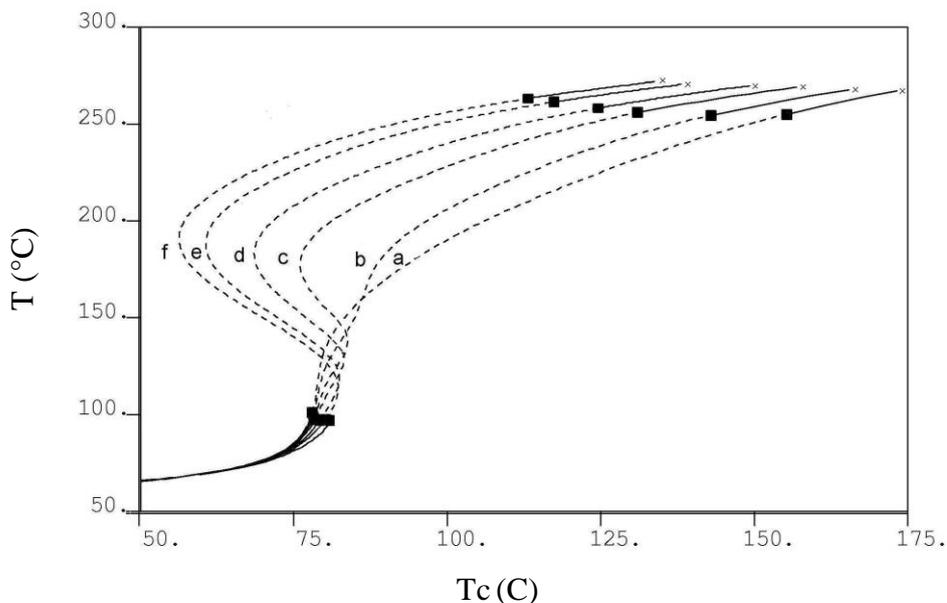


Figura 5.54: Ramos de soluções estacionárias – efeito da razão de reciclo (a: Rec = 5,00; b: Rec = 3,00; c: Rec = 2,00; d: Rec = 1,50; e: Rec = 1,00 f: Rec = 0,75).

(2)

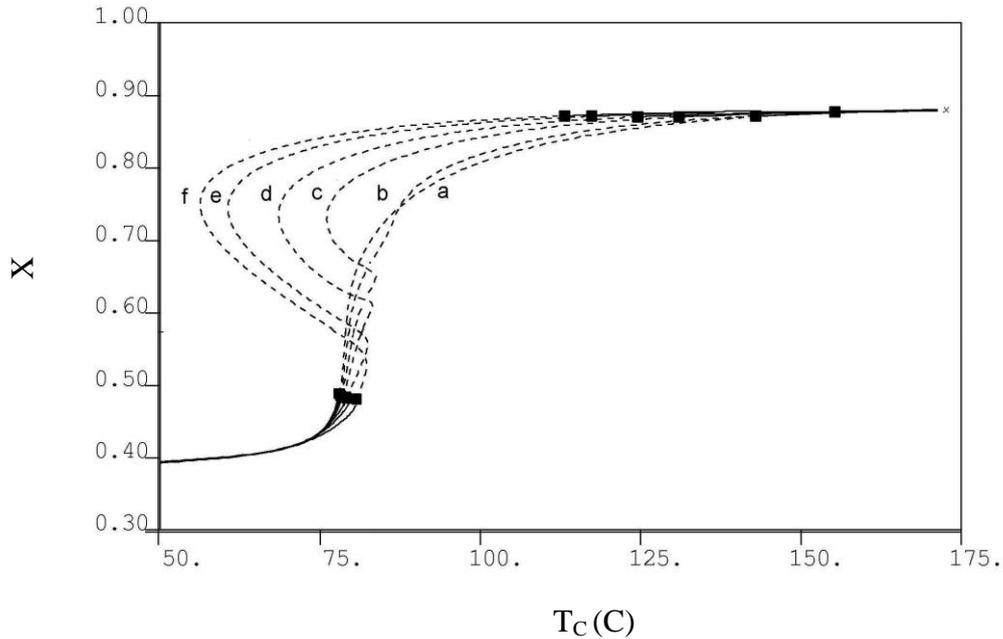


Figura 5.54: Continuação.

5.2.3 Considerações

Por tudo o que foi visto, conclui-se que os reatores tubulares do tipo *loop* podem apresentar comportamento dinâmico complexo e multiplicidade de estados estacionários. Contudo, esses efeitos são pouco prováveis em plantas industriais reais, porque podem ser associados às condições de troca térmica muito inferior às condições nominais normalmente praticadas. Nesta condição é razoável admitir que fenômenos dinâmicos complexos possam ser observados apenas em condições de falhas operacionais do sistema de resfriamento ou de incrustação de polímeros nas paredes do reator.

5.2.4 Parte 3 – Malha Multidimensional no Espaço dos Parâmetros do Modelo

A princípio a implementação desta técnica tem como objetivo complementar e corroborar com as análises realizadas no AUTO. As Tabelas 5.4 e 5.5 exibem a malha de variação dos vinte e um parâmetros do modelo, sendo nove parâmetros associados ao primeiro reator, e seis parâmetros estão associados a cada um dos dois reatores da série, visto que as vazões de catalisador, cocatalisador e doador de elétrons são manipulados apenas no R1. O objetivo perseguido foi o de mapear o espaço dos parâmetros, com o finalidade de identificar regiões de comportamento oscilatório complexo nos reatores. Inicialmente será simulado apenas o conjunto de parâmetros relacionados ao R1 (Tabela

5.5). A próxima simulação será feita com o conjunto de parâmetros apenas do R2 (Tabela 5.6). E por último o R3 será simulado com o mesmo conjunto de parâmetros listado na Tabela 5.6. A última análise desta seção compreende de uma simulação simultânea de cada parâmetro do R1, R2 e R3.

Tabela 5.5: Malha multidimensional no espaço de parâmetros do modelo no R1.

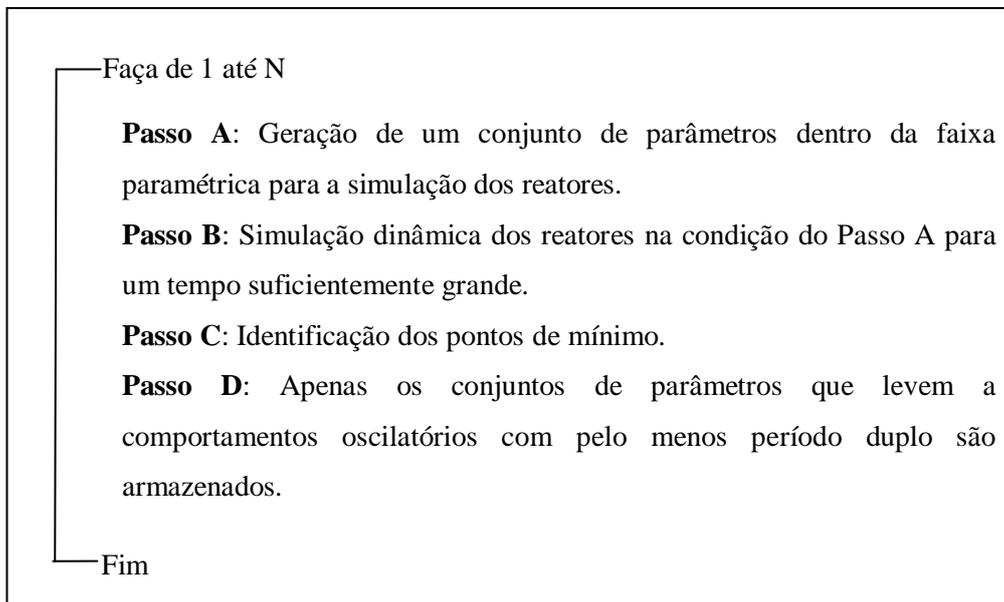
	Parâmetros	Faixa dos parâmetros	Unidade
1	Rec	$0-1,50 \times 10^{02}$	-
2	τ	$0-3,60 \times 10^{03}$	s
3	U_{tubos}	$0-8,00 \times 10^{-02}$	cal/cm ² /s/K
4	$(UA)_B$	$0-2,52 \times 10^{+03}$	cal/s/K
5	ε_R	$0-1,00 \times 10^{+01}$	-
6	ε_B	$0-1,00 \times 10^{+02}$	-
7	C_{CAT}	$2,60 \times 10^{-05} - 2,60 \times 10^{-03}$	gcat/cm ³
8	C_{COC}	$1,05 \times 10^{-05} - 1,05 \times 10^{-03}$	gmol/cm ³
9	C_{DE}	$1,90 \times 10^{-04} - 1,90 \times 10^{-02}$	gmol/cm ³

Tabela 5.6: Malha multidimensional no espaço de parâmetros do modelo no R2 e R3.

	Parâmetros	Faixa dos parâmetros	Unidade
1	Rec	$0-1,50 \times 10^{02}$	-
2	τ	$0-3,60 \times 10^{03}$	s
3	U_{tubos}	$0-8,00 \times 10^{-02}$	cal/cm ² /s/K
4	$(UA)_B$	$0-2,52 \times 10^{+03}$	cal/s/K
5	ε_R	$0-1,00 \times 10^{+01}$	-
6	ε_B	$0-1,00 \times 10^{+02}$	-

A Caixa 5.1 apresenta o algoritmo básico usado nas simulações. O programa gera um determinado conjunto de parâmetros a partir de perturbações provocadas pelos números aleatórios. Este procedimento deve ser realizado um número de vezes suficientemente grande, a fim de explorar ao máximo o espaço paramétrico. Contudo, apenas os conjuntos de parâmetros que levem a comportamento oscilatório com período maior ou igual a dois devem ser armazenados e posteriormente simulados no modelo, já que o objetivo principal desta tese de doutorado é investigar dinâmicas complexas num

modelo dinâmico distribuído em reatores tubulares do tipo *loop* no processo de produção do polipropileno e tendo em vista que dinâmicas triviais já foram observadas por outros autores. Esta estratégia foi inicialmente proposta por OURIQUE *et al.* (2002), e foi depois adaptada por RODRIGUES (2011) com o objetivo de identificar comportamento caótico em reatores contínuos de polimerização em solução via radicais livres. Para a identificação de período duplo, faz-se inicialmente detecção dos pontos de mínimo da trajetória, comparando-se cada ponto com os seus vizinhos imediatamente anterior e posterior da trajetória. Em seguida, verifica-se se pontos de mínimo imediatamente separados apresentam diferença maior que um valor mínimo estipulado.



Caixa 5.1: Investigação de dinâmicas complexas nos reatores de polimerização em Fortran[®].

Vale ressaltar que os cem primeiros valores mínimos de temperatura registrados no Passo C do programa são sempre desprezados, a fim de que a dinâmica inicial do sistema não venha interferir nos resultados das simulações. As temperaturas mínimas armazenadas na saída do programa são então registradas como função dos valores de parâmetros de simulação. Neste trabalho, o número de simulações realizadas na etapa de busca foi de $N = 10^6$. Os pontos de mínimo foram considerados diferentes se a diferença entre eles foi de pelo menos 1°C. A justificativa para a escolha da utilização dos valores mínimos de temperatura se baseou no trabalho de RODRIGUES (2011), que verificou através de um estudo mais apurado da dinâmica em um reator contínuo do tipo tanque

de mistura perfeita que a precisão dos resultados era melhor neste caso e que os cálculos baseados nos valores máximos de temperatura exibiam frequentemente grandes erros de amostragem. Isso ocorreu, por causa da forma abrupta com que muitas vezes as temperaturas se aproximam de seus valores máximos durante a trajetória dinâmica.

A simulação da malha multidimensional no espaço de parâmetros do modelo no R1 ocorreu num período de tempo de 72 horas de CPU. Não foi detectado nenhum caso de dinâmica oscilatória com período maior ou igual a dois. A Figura 5.55 mostra que a exploração em busca de dinâmicas oscilatórias complexas ocorreu de forma uniforme dando uma maior confiabilidade ao resultado. As mesmas investigações foram feitas para o R2 e R3 e os resultados obtidos foram similares ao encontrado no R1, como observado nas Figuras 5.56 a 5.59. Não foi encontrado nenhum caso de dinâmica complexa com período maior ou igual a dois. Este fato pode ser justificado pela ampla faixa de exploração do espaço de parâmetros do modelo e, conseqüentemente, uma baixa probabilidade de se encontrar fenômenos oscilatórios complexos. Contudo, é mais provável que esse fato reflita o confinamento de soluções oscilatórias complexas a regiões muito pequenas do espaço de parâmetros. Como exemplo, RODRIGUES (2011) estudou um modelo dinâmico concentrado e gerou 1.000.000 de combinações paramétricas que resultaram em apenas 23 casos com dinâmica oscilatória com período maior que dois. OECHSLER (2012) estudou um sistema distribuído e observou apenas um caso em um milhão que apresentou dinâmica oscilatória com pelo menos período dois. Verificaram-se por meio das simulações apenas casos em que, após vencer a dinâmica inicial, as trajetórias dinâmicas convergem para o regime estacionário.

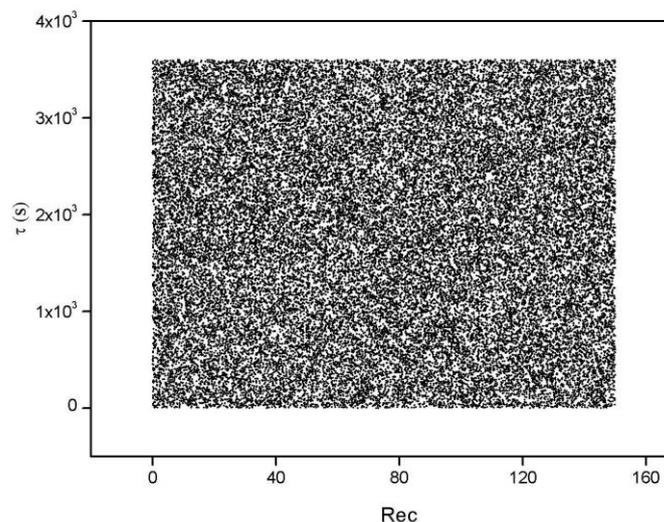


Figura 5.55: Faixa dos parâmetros explorados no R1.

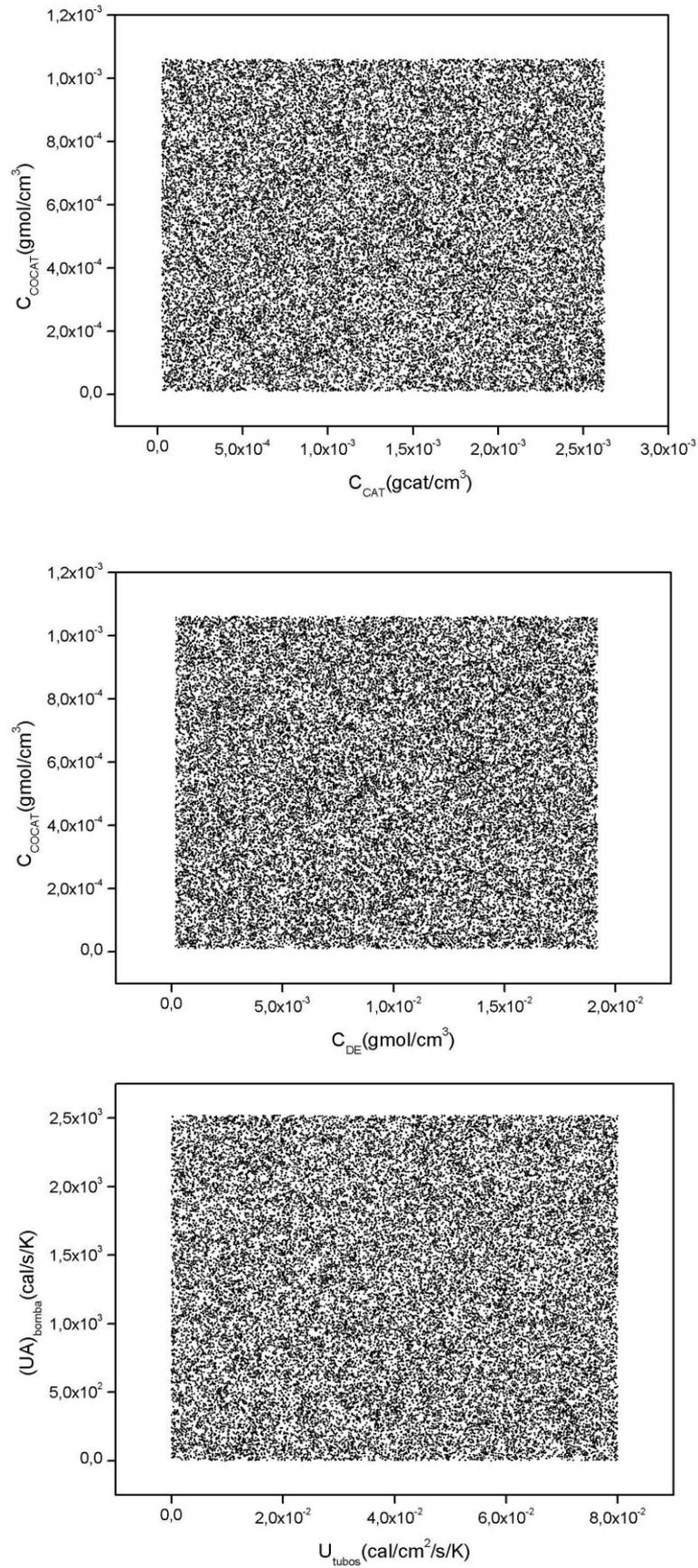


Figura 5.55: Continuação

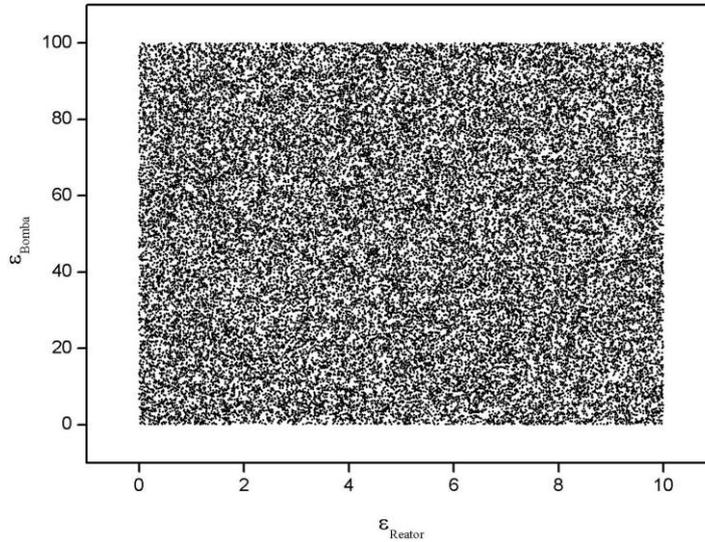


Figura 5.55: Continuação

A simulação da malha multidimensional no espaço de parâmetros do modelo no R2 ocorreu num período de tempo de 72 horas de CPU. Os parâmetros analisados são os listados na Tabela 5.5.

As Tabelas 5.7 e 5.8 mostram os valores das combinações paramétricas que exemplificam os fenômenos dinâmicos encontrados no R2 que foram desprezados por se tratarem de dinâmicas simples (Figuras 5.57 e 5.58).

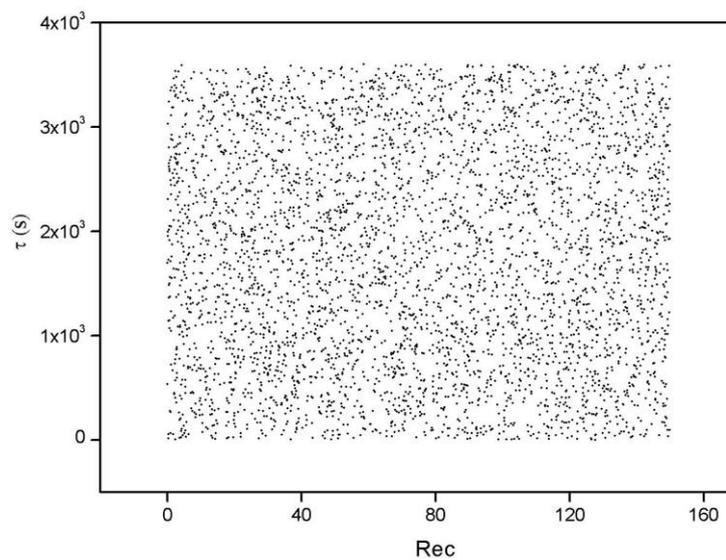


Figura 5.56: Faixa dos parâmetros explorados no R2.

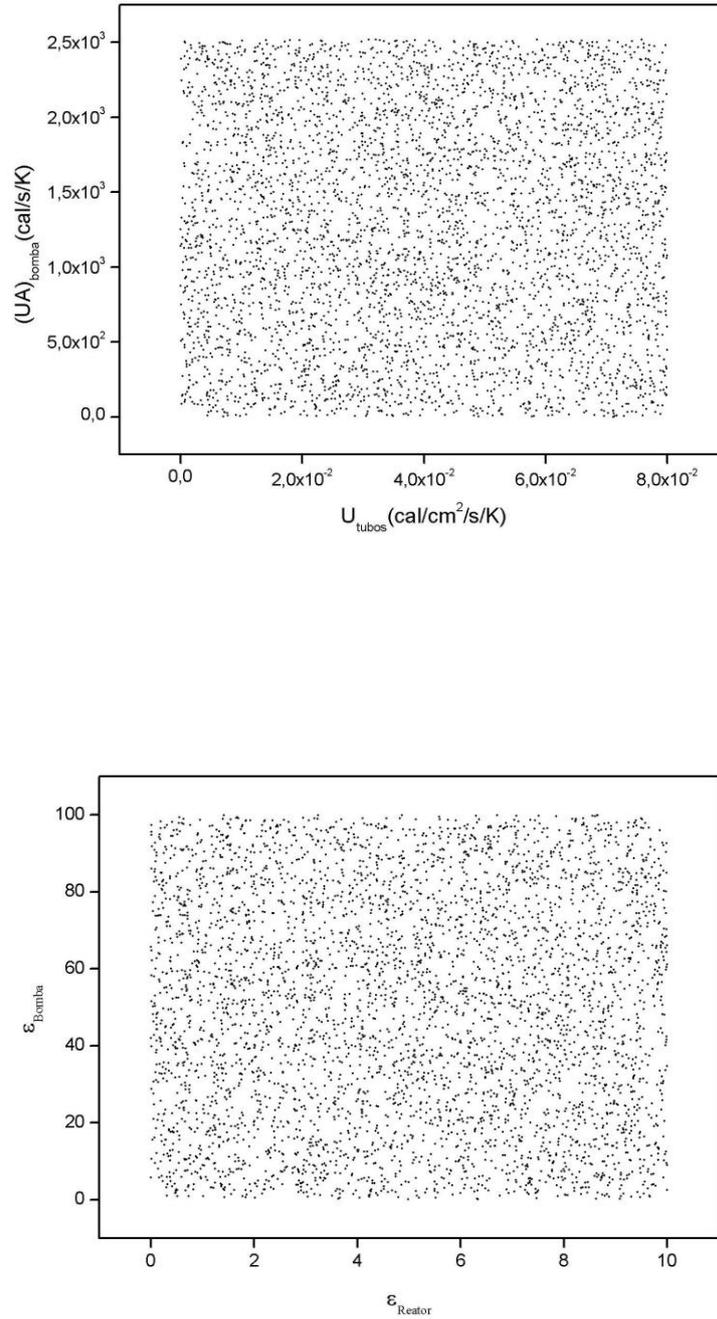


Figura 5.56: Continuação

Tabela 5.7: Parâmetros do modelo no R2 (Caso 1).

	Parâmetros	Valores simulados	Unidade
1	Rec	$1,212855 \times 10^{+02}$	-
2	τ	$3,278282 \times 10^{+03}$	s
3	U_{tubos}	$3,46 \times 10^{-03}$	$\text{cal/cm}^2/\text{s/K}$
4	$(UA)_B$	$5,611212 \times 10^{+02}$	cal/s/K
5	ε_R	$2,988260 \times 10^{+00}$	-
6	ε_B	$5,12150 \times 10^{+00}$	-

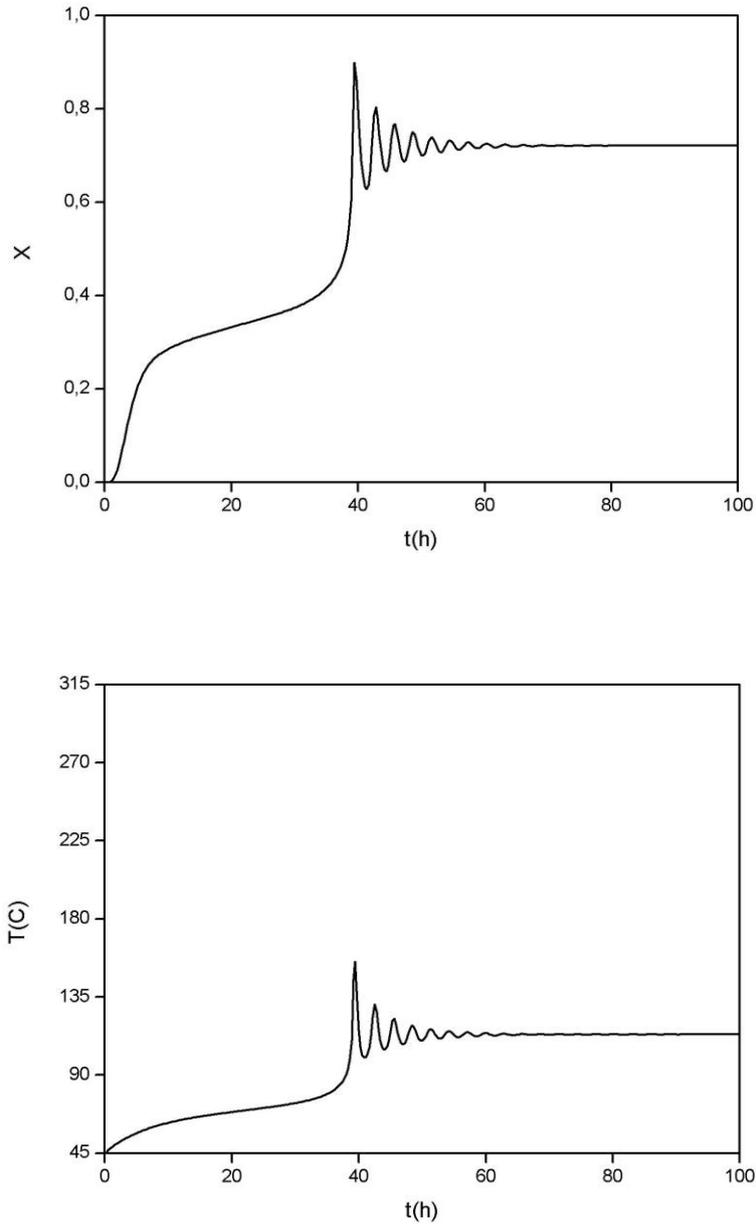


Figura 5.57: Perfis dinâmicos de conversão e de temperatura (R2).

Tabela 5.8: Parâmetros simulados do modelo no R2 (Caso 2).

	Parâmetros	Valores simulados	Unidade
1	Rec	$4,986215 \times 10^{+01}$	-
2	τ	$3,3881663 \times 10^{+03}$	s
3	U_{tubos}	$3,723 \times 10^{-03}$	cal/cm ² /s/K
4	$(UA)_B$	$1,600438 \times 10^{+03}$	cal/s/K
5	ϵ_R	$1,33093 \times 10^{+00}$	-
6	ϵ_B	$2,232865 \times 10^{+01}$	-

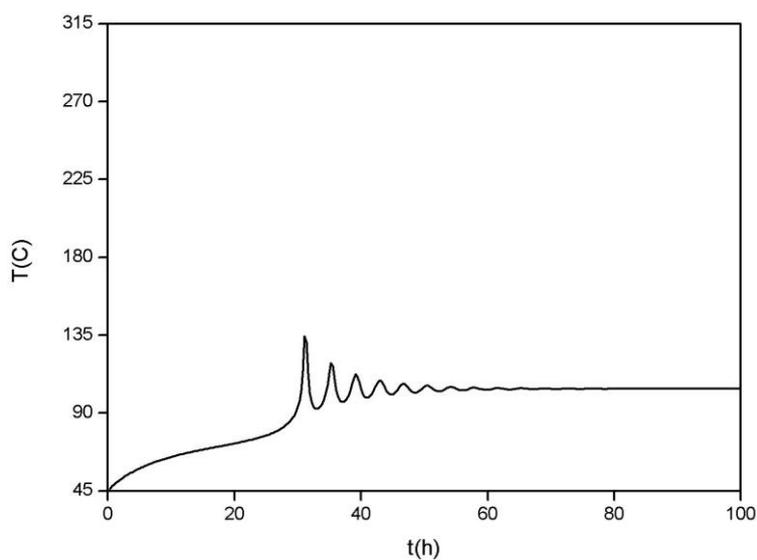
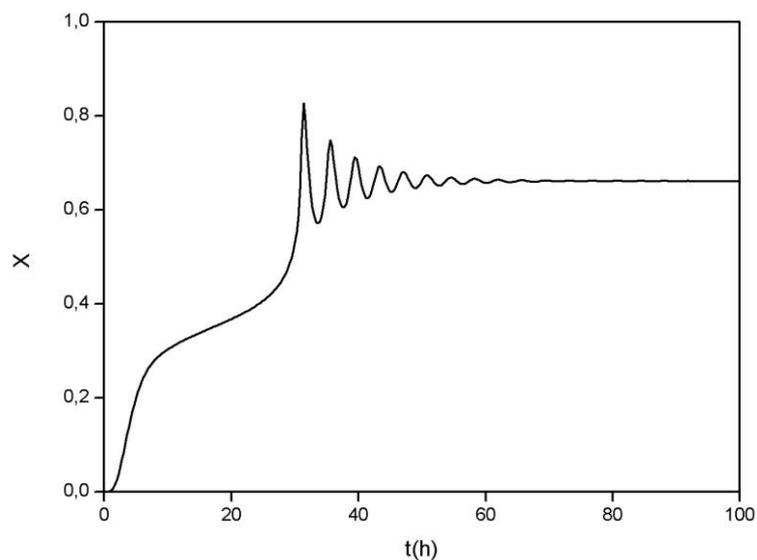


Figura 5.58: Perfis dinâmicos de conversão e de temperatura (R2).

A simulação da malha multidimensional no espaço de parâmetros do modelo no R3 ocorreu também num período de tempo de 72 horas de CPU. Os parâmetros analisados são os mesmos listados na Tabela 5.5.

As Figuras 5.60 a 5.64 mostram a simulação da malha multidimensional no espaço de parâmetros do modelo no R1, R2 e R3 num período de tempo de 72 horas de CPU. Cada parâmetro foi simulado simultâneamente nos três reatores da série. A Tabela 5.9 mostra os parâmetros e as faixas analisadas.

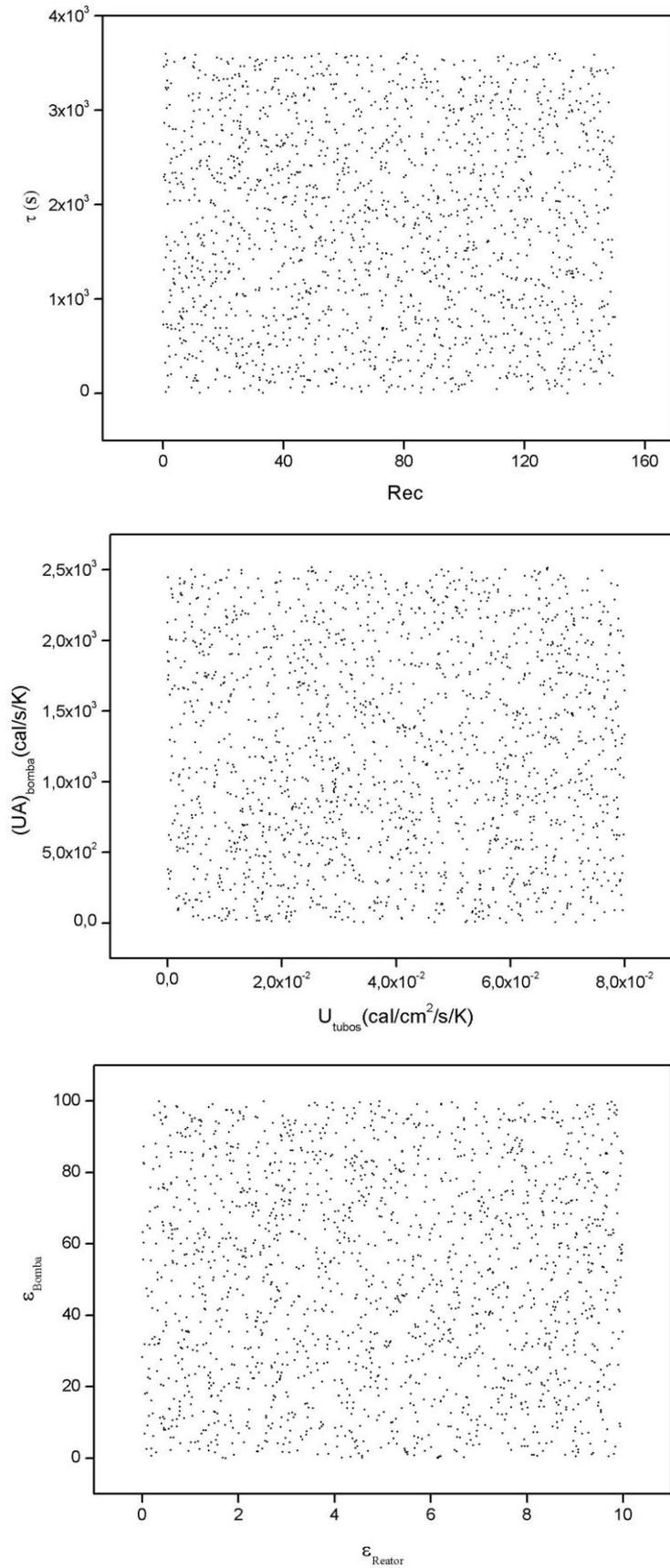


Figura 5.59: Faixa dos parâmetros explorados no R3.

Tabela 5.9: Parâmetros explorados simultaneamente no R1, R2 e R3.

	Parâmetro	R1	R2	R3	Unidade
1	Rec	0 – 150	0 – 150	0 – 150	-
2	τ	0 – $3,6 \times 10^{+03}$	0 – $3,6 \times 10^{+03}$	0 – $3,6 \times 10^{+03}$	s
3	U_{tubos}	0 – $1,0 \times 10^{-02}$	0 – $1,0 \times 10^{-02}$	0 – $1,0 \times 10^{-02}$	cal/cm ² /s/K
4	$(UA)_B$	0 – $2,5 \times 10^{+02}$	0 – $2,5 \times 10^{+02}$	0 – $2,5 \times 10^{+02}$	cal/s/K
5	ϵ_R	0 - 10	0 – 10	0 – 10	-
6	ϵ_B	0 – 100	0 – 100	0 – 100	-

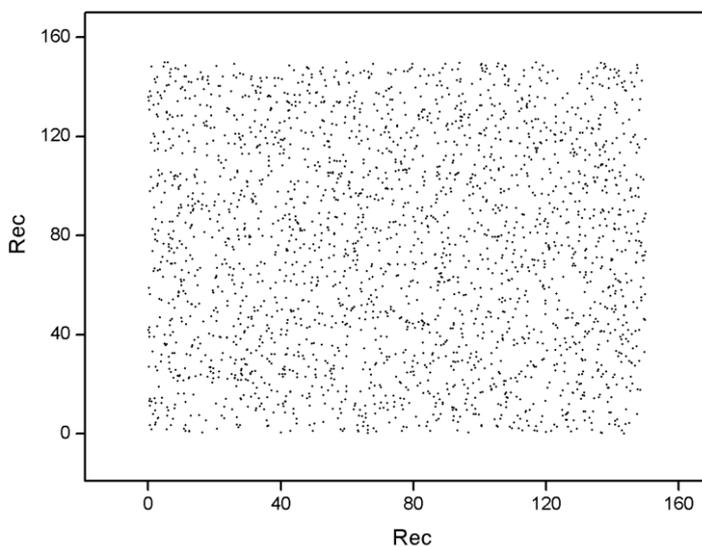
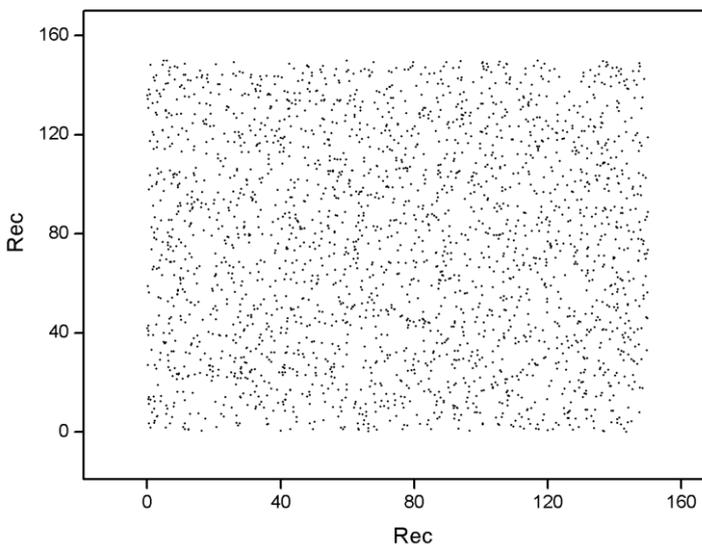
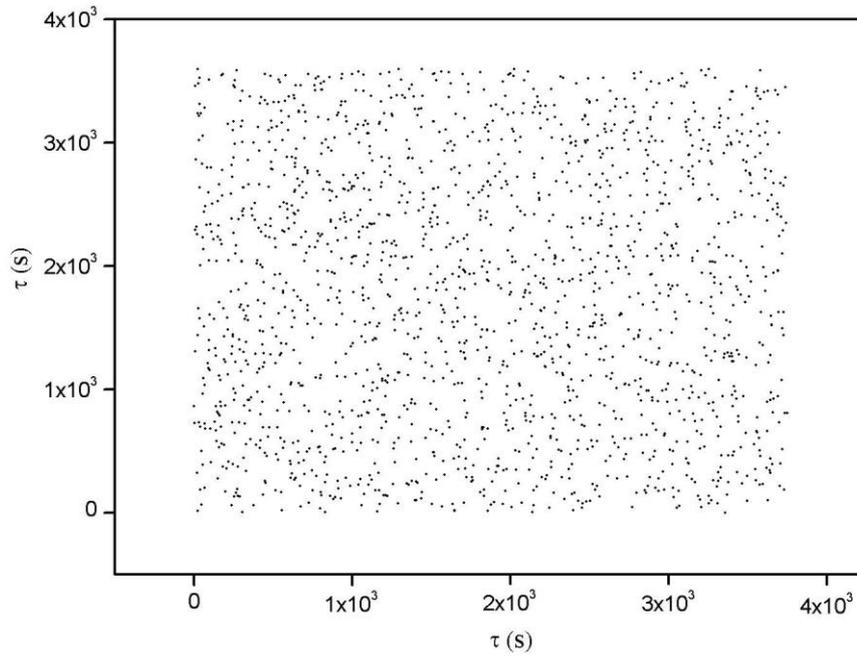
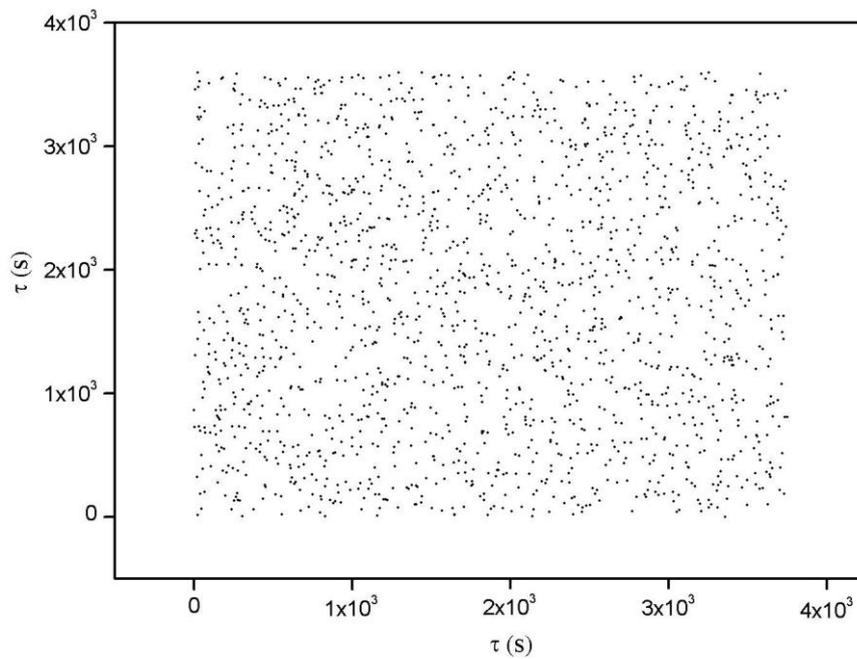
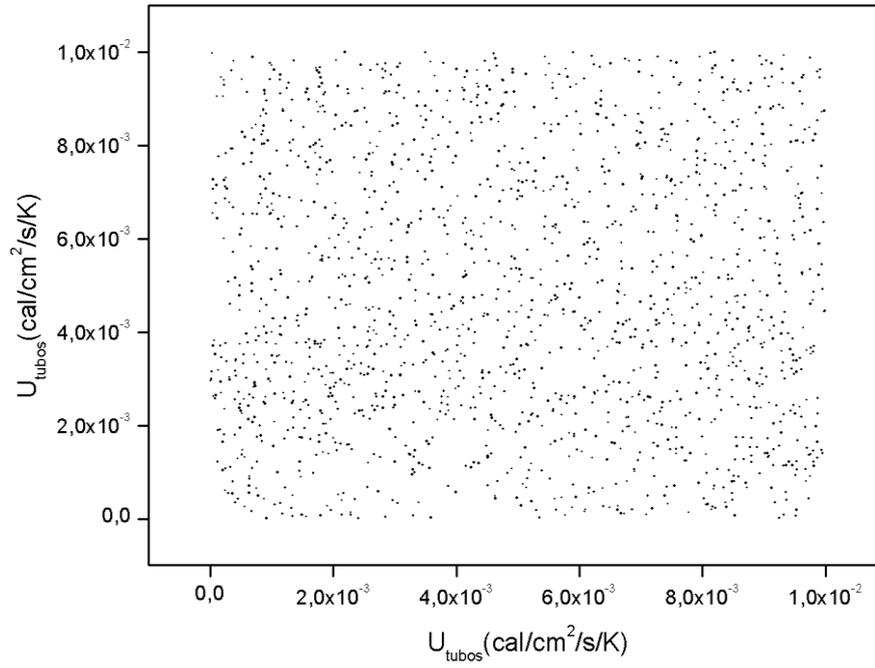
a) R1 \times R2b) R2 \times R3

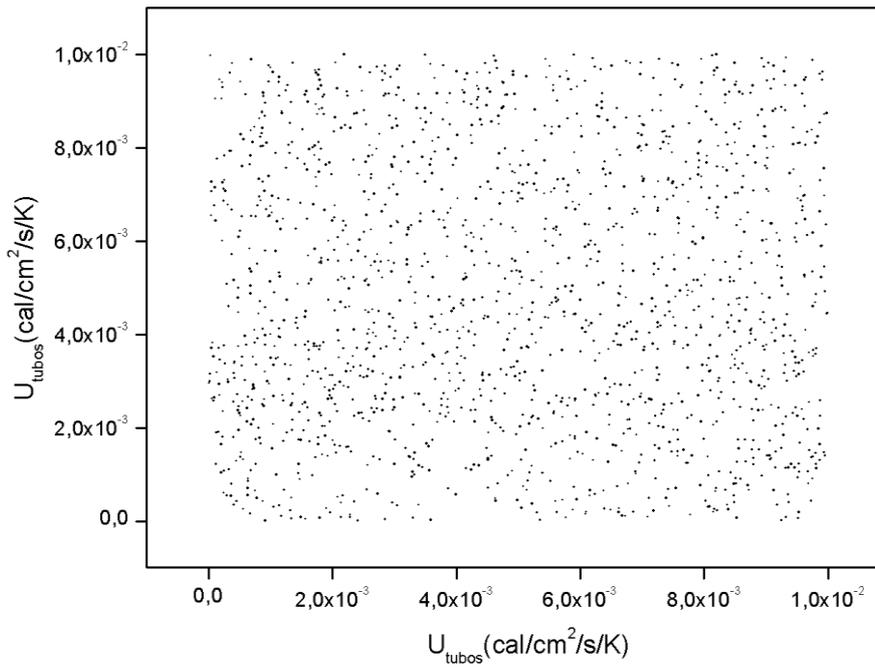
Figura 5.60: Faixa do parâmetro Rec explorado no R1, R2 e R3.

a) $R1 \times R2$ b) $R2 \times R3$ Figura 5.61: Faixa do parâmetro τ explorado no R1, R2 e R3.

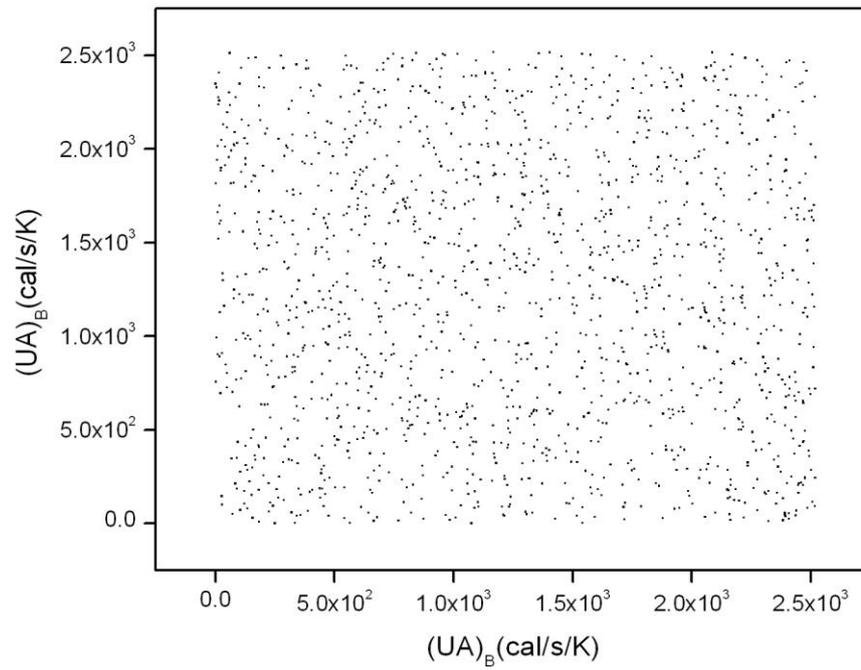
a) R1×R2



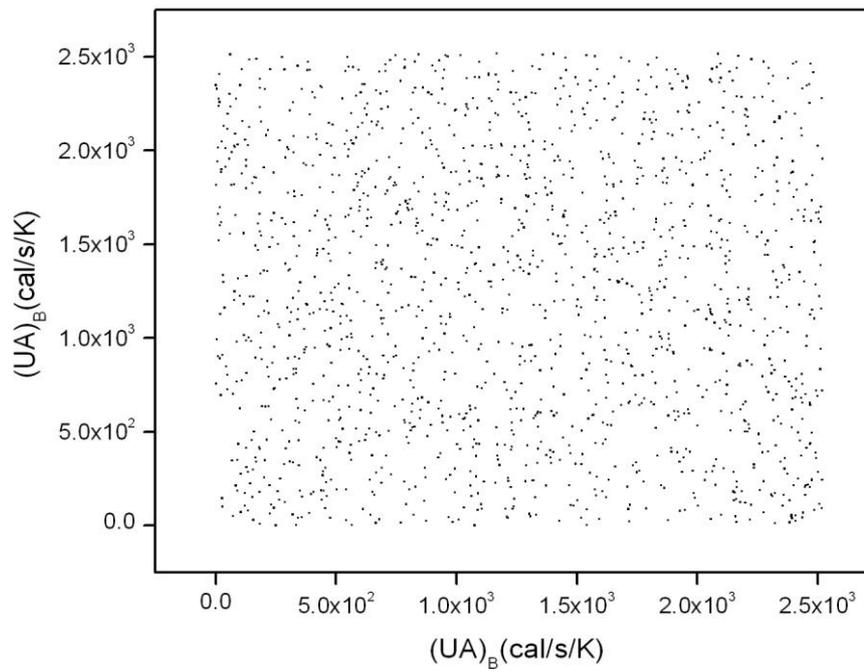
b) R2×R3

Figura 5.61: Faixa do parâmetro U_{tubos} explorado no R1, R2 e R3

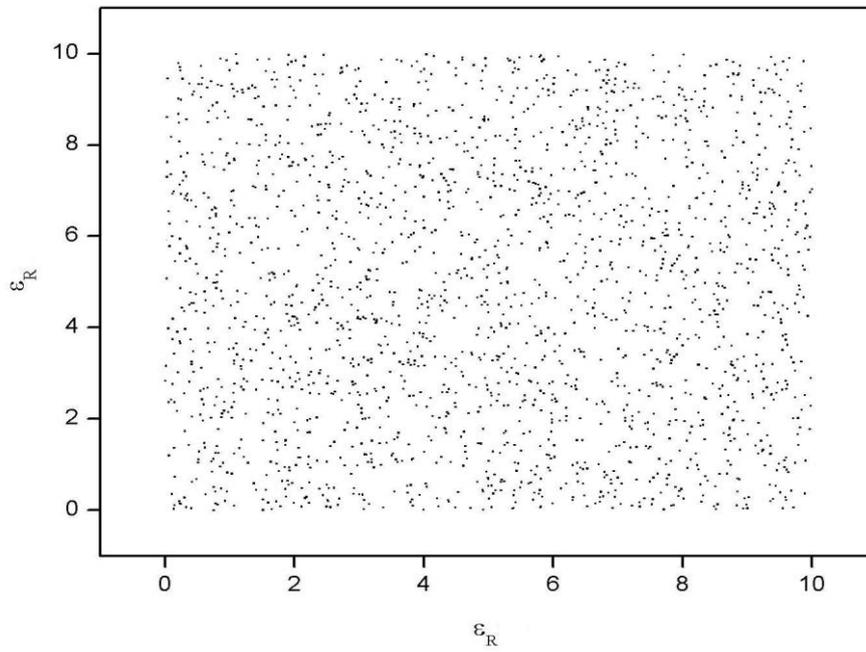
a) R1×R2



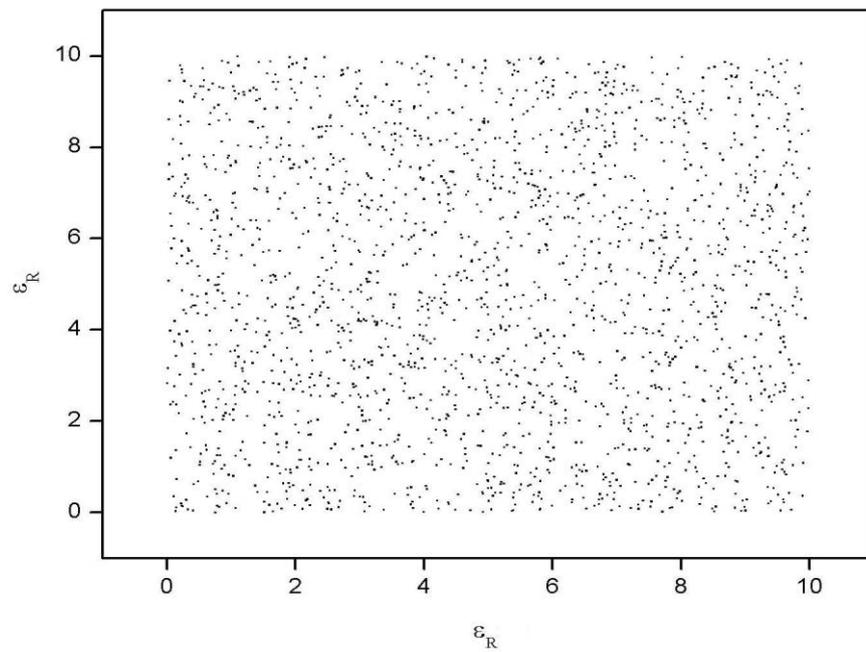
b) R2×R3

5.62: Faixa do parâmetro $(UA)_B$ explorado no R1, R2 e R3.

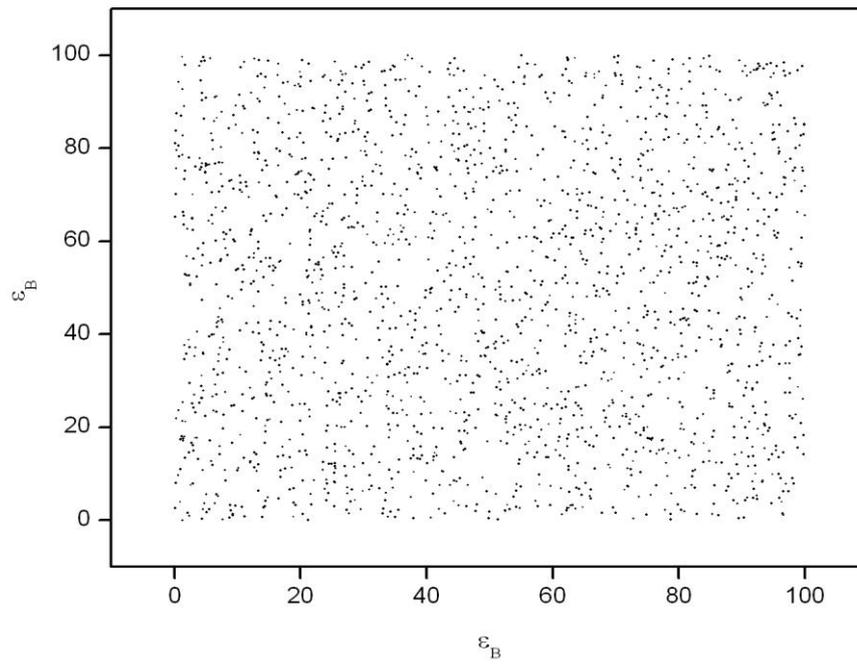
a) R1×R2



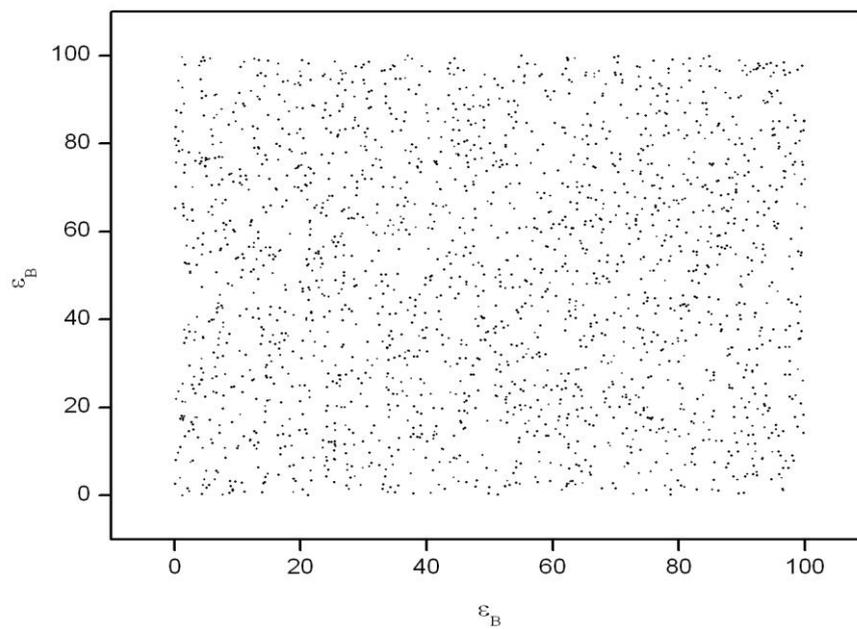
b) R2×R3

Figura 5.63: Faixa do parâmetro ε_R explorado no R1, R2 e R3.

a) R1×R2



b) R2×R3

Figura 5.64: Faixa do parâmetro ε_B explorado no R1, R2 e R3.

5.3 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O modelo matemático de um sistema distribuído para a produção do polipropileno em reatores tubulares de polimerização em massa do tipo *loop* apresentado no Capítulo 4 foi capaz de descrever satisfatoriamente a trajetória dinâmica das variáveis, temperatura, concentração de monômero e conversão nos três reatores em série. Simulações preliminares mostraram que a razão de reciclo e os números de Péclet térmico e de massa desempenham papéis fundamentais na mistura macroscópica. As simulações confirmaram a hipótese do reator *loop* se comportar como um reator CSTR quando a razão de reciclo é aumentada. Em seguida o modelo foi implementado com sucesso a uma versão do pacote computacional AUTO e mostrou a importância de alguns parâmetros, dos quais, dentro de algumas faixas, podem induzir o reator a comportamentos oscilatórios caracterizados por bifurcações de Hopf (HB) e fenômenos de ignição/extinção caracterizados por pontos limites. Em seguida, para ampliar as investigações foram estudados os três reatores em série. Realizou-se o mapeamento de soluções dinâmicas a partir de sucessivas perturbações no espaço multidimensional de parâmetros na tentativa de se encontrar dinâmicas complexas. Apesar dos resultados mostrarem uma uniformidade na exploração da malha multidimensional no espaço de parâmetros, não foi encontrado nenhum resultado de dinâmica complexa com período maior ou igual a dois. A grande quantidade de parâmetros simulados e a ampla faixa no espaço de parâmetros analisado dificultaram a obtenção do resultado aguardado. As simulações mostram que fenômenos complexos não devem ser esperados nas condições usuais de operação de plantas industriais. As simulações mostram ainda que o comportamento complexo desses sistemas é fortemente controlado pelos coeficientes de transferência de calor. Nas condições reais espera-se comportamento estacionário estável na planta industrial.

5.4 REFERÊNCIAS

- DOEDEL, E.J., OLDEMAN B.E., CHAMPNEYS, DERCOLE, F., FAIRGRIEVE, T., KUZNETSOV, Y., PAFFENROTH, R., SANDSTEDE, B., WANG, X., ZHANG, C., 2009, AUTO-07p: *Continuation and Bifurcation Software for Ordinary Differential Equations*. Concordia University, Montreal, Canada.
- FROMENT, G e BISCHOFF, K.B., 1990, *Chemical Reactor Analysis and Design*, 2 ed., New York, John Wiley and Sons.

- LEVENSPIEL, O., 1972, *Chemical Reaction Engineering*. 2 ed. New York John Wiley and Sons.
- LUCCA, 2007, *Modelagem e simulação de reatores industriais em fase líquida do tipo loop para polimerização de propileno*, Dissertação de mestrado, UNICAMP, Campinas, SP, Brasil.
- LUO, Z.H., SU, P.L., WU, W., 2010, “Industrial Loop Reactor for Catalytic Propylene Polymerization: Dynamic Modeling of Emergency Accidents”, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 49, pp. 11232–11243.
- MELO JR., P.A., 2000, *Dinâmica e Estabilidade de Reatores Tubulares de Polimerização com Reciclo*. Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- MELO, P.A., BISCAIA JR, E.C., PINTO, J.C., 2001a, “Thermal effects in loop polymerization reactors”, *Chemical Engineering Science*, v. 56, pp. 6793-6800.
- OECHSLER, B.F., 2012, *Análise de bifurcações de problemas de micromistura em reatores de polimerização em solução*. Dissertação de Mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- OLIVEIRA, G.A., CANDREVA, P.M., MELO, P.A., PINTO, J.C., 2003, “Steady-State Behavior of Slurry and Bulk Propylene Polymerizations”, *Polymer Reaction Engineering*, v.11, n.2, pp. 155-176.
- PETZOLD, L.R., 1989. DASSL Code, Version 1989, Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, CA.
- PINTO, J.C., 1991, *Análise do Comportamento Dinâmico de Sistemas de Polimerização pela Teoria de Bifurcações*. Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- PINTO, J.C., RAY, W.H., 1995b “The Dynamic Behavior of Continuous Polymerization Reactors – VII. A Full Bifurcation Analysis of Lab-Scale Copolymerization Reactor”, *Chemical Engineering Science*, v. 50, n. 6 pp. 1041-1056.

- RODRIGUES, K.K, 2011, *Comportamento caótico em reatores contínuos de polimerização em solução via radicais livres*. Dissertação de Mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- TEYMOR, F., RAY, W.H., 1989 “The Dynamic Behavior of Continuous Polymerization Reactors – IV. Dynamic Stability and Bifurcation Analysis of an Experimental Reactor”, *Chemical Engineering Science*, v. 44, n. 9 pp. 1967-1982.
- UPPAL, A., RAY, W.H., POORE, A.B., 1976 “The classification of Dynamic Behavior of Continuous Stirred Tank Reactors – Influence of Reactor Residence Time”, *Chemical Engineering Science*, v. 31, n.3c, pp. 205-214.
- ZACCA, J.J, RAY, W.H., 1993, “Modeling of the Liquid Phase Polymerization of Olefins in Loop Reactors”, *Chemical Engineering Science*, v. 48, n. 22, pp. 3743- 3765.
- ZACCA, J.J., 1995, *Distributed Parameter Modeling of the Polymerization of Olefins in Chemical Reactors*. Ph.D. Dissertation, University of Wisconsin at Madison, Madison, Wisconsin, USA.

CAPÍTULO 6

UM ESTUDO DA POLIMERIZAÇÃO DO PROPENO USANDO A TECNOLOGIA LIPP

Resumo: Neste capítulo é feito o desenvolvimento das equações do modelo dinâmico simplificado do processo de polimerização industrial do propeno via catálise Ziegler-Natta. A tecnologia LIPP (*Liquid Pool Polymerization*) estudada neste capítulo está baseada em um reator tanque agitado com correntes de reciclo e purga. Três abordagens são usadas para o estudo deste sistema. A princípio, admite-se que o processo opera isotermicamente e o modelo é constituído pelos balanços de massa do monômero, propano, polímero e catalisador. A seguir, acrescenta-se ao modelo um termo de desativação catalítica. A justificativa se baseia na sensibilidade dos catalisadores Ziegler-Natta a contaminantes. As experiências na planta mostram frequentes flutuações dos níveis de atividade, que perturbam a qualidade da resina produzida (PRATA, 2009). Por último, admite-se que o processo está sujeito a variações de temperatura. Para avaliar os efeitos das variações de temperatura no processo, acoplou-se ao modelo uma equação de balanço de energia. A justificativa para a inclusão dos efeitos térmicos é que as flutuações de temperatura impactam diretamente a qualidade do produto final (MATTOS NETO e PINTO, 2001; LUCCA *et al.*, 2008). As equações foram satisfatoriamente implementadas no pacote computacional de continuação paramétrica AUTO-07p (DOEDEL *et al.*, 2009).

6.1 – INTRODUÇÃO

O objetivo deste capítulo é desenvolver as bases para a realização do estudo de bifurcações do processo de produção do polipropileno a partir de um modelo concentrado. A relação desse capítulo com os anteriores está no fato de que o reator de mistura perfeita (usado no processo LIPP) pode ser entendido como um caso limite do reator tubular do tipo *loop*, analisado nos capítulos anteriores. No entanto, ao contrário do que foi observado antes, os coeficientes de troca de calor no processo LIPP são

muito menores que no processo baseado em reatores tubulares, por causa das menores áreas de troca disponíveis.

Muitos fenômenos intrigantes já foram observados em processos de polimerização conduzidos em reatores do tipo tanque agitado, incluindo múltiplos estados estacionários, oscilações autossustentadas e toroidais e comportamento caótico. Em particular, respostas oscilatórias periódicas foram encontradas em algumas faixas de condições operacionais e observadas tanto em escala de laboratório quanto em escala industrial. Entretanto, comportamento oscilatório mais complexo (como oscilações caóticas e toroidais) foi observado em regiões bem restritas do espaço dos parâmetros de operação (PINTO e RAY, 1995a).

OLIVEIRA *et al.* (2003) e MATTOS NETO e PINTO (2001) estudaram o processo de produção de polipropileno utilizando a tecnologia LIPP (*Liquid Pool Polymerization*), baseada em um único reator do tipo tanque de mistura, onde a reação de polimerização é conduzida em massa (suspensão de polímero em propeno líquido), com uma corrente de reciclo e uma corrente de purga. Não há alimentação de diluente no reator e o polímero sólido é suspenso na fase líquida do monômero. O processo em massa é um caso particular do processo em lama, em que o diluente é o próprio monômero. A vantagem principal da polimerização em massa consiste na não utilização de um diluente para a suspensão do polímero. O calor de polimerização é removido pela condensação do monômero evaporado e pela corrente de reciclo externo. A distribuição de massas molares é controlada com alimentação de hidrogênio (agente de transferência de cadeia) e as pressões de operação são maiores que na tecnologia em fase lama. É muito importante nesta tecnologia o controle do teor de sólidos (que define as condições de escoamento e troca térmica da lama), da concentração de propano (que define o teor de inerte no meio reacional) e da quantidade total de solúveis no produto (que define algumas propriedades finais da resina). Variações na concentração líquida de propano podem prejudicar a produtividade do polímero e causar modificações na qualidade da resina produzida (MATTOS NETO e PINTO, 2001). Como já mencionado, este processo pode ser considerado o caso limite do reator tubular do tipo *loop*, quando se admite a hipótese de mistura perfeita.

PRATA (2005) e PRATA *et al.* (2009) realizaram estudos com esta tecnologia LIPP para a aplicação do procedimento de reconciliação de dados. A Figura 6.1 ilustra o

sistema estudado. Usando dados de uma planta industrial, a estratégia foi satisfatoriamente aplicada para a estimação em tempo real da atividade do catalisador e de parâmetros relacionados à qualidade do produto.

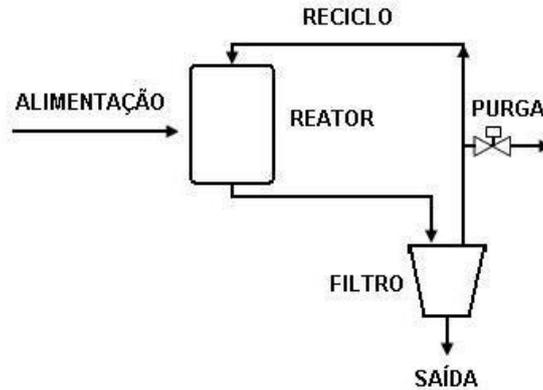


Figura 6.1: Esquema simplificado do processo LIPP.

Como reportado no Capítulo 4, CLAUSBRUCH (2005) realizou um estudo desse processo, utilizando o programa computacional AUTO_DAE. Esse trabalho teve como objetivo analisar a estabilidade do reator e testar uma versão modificada do AUTO.

6.2 – ROTAS DE INSTABILIDADE DO PROCESSO

No mundo existem aproximadamente 20 plantas produtoras de polipropileno que usam a tecnologia LIPP. A capacidade de uma planta que utiliza esse processo gira em torno de 150.000 a 300.000 toneladas por ano (MATTOS NETO e PINTO, 2000 e 2001). OLIVEIRA *et al.* (2003) desenvolveram um modelo dinâmico e realizaram simulações com o objetivo de verificar o comportamento do processo. Em suas investigações, observaram algumas rotas de instabilidade de operação, como ilustrado na Figura 6.2. Admitindo-se uma suposta falha na válvula de alimentação do catalisador, em que uma quantidade superior à vazão nominal é alimentada, provoca-se um aumento na taxa de reação e no rendimento em polímero. Para uma operação a volume constante (massa total presente no sistema pode variar com o tempo), essa mudança implica em um aumento no tempo de residência; conseqüentemente, mais polímero é produzido, gerando um comportamento instável no reator (reações de ignição ou extinção). Fenômenos similares ocorrem quando são feitas perturbações nas vazões de hidrogênio e catalisador e na temperatura de reação, que também alteram a

atividade do catalisador. Portanto o estudo de estabilidade desse processo é de grande interesse científico e tecnológico.

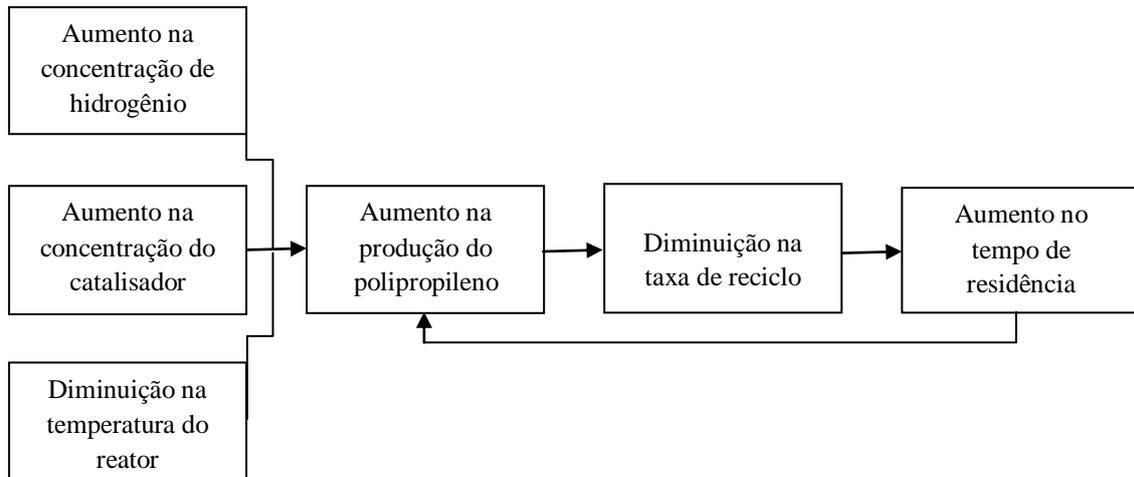


Figura 6.2: Rotas de instabilidade do processo LIPP (OLIVEIRA *et al.*, 2003).

A Figura 6.3 mostra um diagrama simplificado do processo de polimerização em massa. Uma combinação de propeno novo (grau-polímero), de propeno recirculado e de uma mistura de catalisador contendo $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2 + \text{TEA} + \text{PEEB}$ ($\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2$ é o catalisador, trietilalumínio (TEA) é o cocatalisador e o paraetoxietilbenzoato (PEEB) é o doador de elétrons) são introduzidos no reator mediante uma corrente de alimentação na fase líquida. A corrente de saída é composta de propano, propeno não reagido e uma massa de polipropileno impregnada de catalisador e aditivos sólidos. A separação do polipropileno dos demais componentes é feita por um sistema de separação por meio de uma redução súbita da pressão de operação em uma tubulação de *flash*. O propano e o propeno gasosos são então comprimidos e recirculados para o reator. O propano (inerte), apesar de não participar da reação, diminui a concentração de propeno no reator, levando à queda da velocidade da reação e do rendimento em polímero. Por isso, é necessário remover o propano do meio reacional para preservar o rendimento do sistema catalítico. Desta forma, a concentração de propano na corrente de reciclo é mantida em torno de 10%, por meio da manipulação da vazão de purga (PRATA *et al.*, 2009).

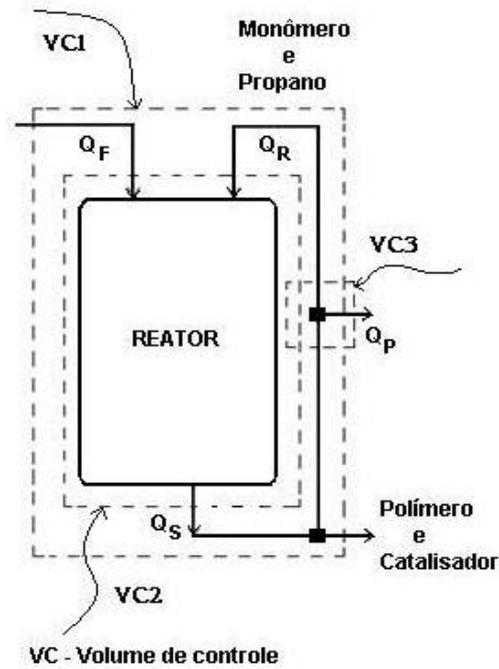


Figura 6.3: Diagrama simplificado do reator CSTR de polimerização de propeno com correntes de reciclo e purga.

6.3 MODELAGEM E SIMULAÇÃO

Os balanços transientes de massa para o monômero, propano, polímero e catalisador podem ser representados pelas seguintes equações, respectivamente:

$$\frac{dM_M}{dt} = Q_F \cdot \phi_{MF} + Q_R \cdot \phi_{MR} - Q_S \cdot \phi_M(t) - K_P \cdot \phi_M(t) \cdot M_{CAT}(t), \quad (6.1)$$

$$\frac{dM_P}{dt} = Q_F \cdot (1 - \phi_{MF} - \phi_{CATF}) + Q_R \cdot (1 - \phi_{MR}) - Q_S \cdot \phi_P(t), \quad (6.2)$$

$$\frac{dM_{PP}}{dt} = -Q_S \cdot \phi_{PP}(t) + K_P \cdot \phi_M(t) \cdot M_{CAT}(t), \quad (6.3)$$

$$\frac{dM_{CAT}}{dt} = Q_F \cdot \phi_{CATF} - Q_S \cdot \phi_{CAT}(t), \quad (6.4)$$

onde M_M , M_P , M_{PP} e M_{CAT} são as massas do monômero, propano, polipropileno e catalisador no interior do reator; Q_F , Q_R , Q_S e Q_P , são as vazões de alimentação, reciclo, saída e purga; $\phi_M(t)$, $\phi_P(t)$, $\phi_{PP}(t)$ e $\phi_{CAT}(t)$ são as frações mássicas de monômero, propano, polipropileno e catalisador no interior do reator; ϕ_{MF} e ϕ_{CATF} , são

as frações mássicas de monômero e catalisador na alimentação; e ϕ_{MR} é a fração mássica de monômero no reciclo.

Fazendo um balanço de massa global na corrente de reciclo (VC3), obtém-se:

$$Q_S(1 - \phi_{PP}(t) - \phi_{CAT}(t)) = Q_P + Q_R \quad (6.5)$$

Lembrando que:

$$M_M + M_P + M_{PP} + M_{CAT} = M_T \quad (6.6)$$

e que,

$$\phi_M + \phi_P + \phi_{PP} + \phi_{CAT} = 1 \quad (6.7)$$

após dividir a Equação 6.5 pela massa total (M_T), obtém-se:

$$\frac{1}{\tau_S} \cdot (1 - \phi_{PP}(t) - \phi_{CAT}(t)) = \frac{1}{\tau_P} + \frac{1}{\tau_R} \quad (6.8)$$

Fazendo um balanço de massa no reator (VC2) na condição de massa total constante, obtém-se:

$$Q_F + Q_R = Q_S \quad (6.9)$$

Após dividir a Equação 6.9 pela massa total (M_T), obtém-se:

$$\frac{1}{\tau_F} + \frac{1}{\tau_R} = \frac{1}{\tau_S} \quad (6.10)$$

sendo $\tau_F = M_T/Q_F$, $\tau_R = M_T/Q_R$ e $\tau_S = M_T/Q_S$, os tempos de residência relacionados à alimentação, reciclo e saída.

Substituindo a Equação 6.10 na Equação 6.8, obtém-se:

$$\left(\frac{1}{\tau_F} + \frac{1}{\tau_R} \right) \cdot (1 - \phi_{PP}(t) - \phi_{CAT}(t)) = \frac{1}{\tau_P} + \frac{1}{\tau_R} \quad (6.11)$$

e a substituição da Equação 6.7 na Equação 6.11 fornece:

$$\left(\frac{1}{\tau_F} + \frac{1}{\tau_R} \right) \cdot (\phi_M(t) + \phi_P(t)) = \frac{1}{\tau_P} + \frac{1}{\tau_R} \quad (6.12)$$

Multiplicando a Equação 6.12 por $\frac{\phi_M(t) + \phi_P(t)}{\phi_M(t) + \phi_P(t)}$, obtém-se:

$$\frac{1}{\tau_R} = \left[\frac{1}{\tau_F} - \frac{1}{\tau_P} \cdot \left(\frac{1}{\phi_M(t) + \phi_P(t)} \right) \right] \cdot \left(\frac{\phi_M(t) + \phi_P(t)}{1 - \phi_M(t) - \phi_P(t)} \right) \quad (6.13)$$

Dividindo a Equação 6.1 pela massa total (M_T), obtém-se:

$$\frac{d\phi_M}{dt} = \frac{1}{\tau_F} \cdot \phi_{MF} + \frac{1}{\tau_R} \cdot \phi_{MR} - \frac{1}{\tau_S} \cdot \phi_M(t) - K_P \cdot \phi_M(t) \cdot \phi_{CAT}(t), \quad (6.14)$$

Fazendo um balanço de massa para o monômero na corrente de reciclo (VC3), obtém-se:

$$Q_S \cdot \phi_M(t) - Q_P \cdot \phi_{MP} = Q_R \cdot \phi_{MR} \quad (6.15)$$

Dividindo a Equação 6.15 pela massa total (M_T), obtém-se:

$$\frac{1}{\tau_S} \cdot \phi_M(t) - \frac{1}{\tau_P} \cdot \phi_{MP} = \frac{1}{\tau_R} \cdot \phi_{MR}, \quad (6.16)$$

e admitindo que a fração de monômero no reciclo é igual à fração de monômero na purga,

$$\phi_{MR} = \phi_{MP} = \left(\frac{\phi_M(t)}{\phi_M(t) + \phi_P(t)} \right). \quad (6.17)$$

A substituição da Equação 6.17 na Equação 6.16 fornece:

$$-\frac{1}{\tau_P} \cdot \left(\frac{\phi_M(t)}{\phi_M(t) + \phi_P(t)} \right) = \frac{1}{\tau_R} \cdot \left(\frac{\phi_M(t)}{\phi_M(t) + \phi_P(t)} \right) - \frac{1}{\tau_S} \cdot \phi_M(t). \quad (6.18)$$

Substituindo a Equação 6.18 na Equação 6.14, obtém-se o balanço de massa transiente para o monômero:

$$\frac{d\phi_M}{dt} = \frac{1}{\tau_F} \cdot \phi_{MF} - \frac{1}{\tau_P} \cdot \left(\frac{\phi_M(t)}{\phi_M(t) + \phi_P(t)} \right) - K_P \cdot \phi_M(t) \cdot \phi_{CAT}(t), \quad (6.19)$$

Dividindo a Equação 6.2 pela massa total (M_T), obtém-se:

$$\frac{d\phi_P}{dt} = \frac{1}{\tau_F} \cdot (1 - \phi_{MF} - \phi_{CATF}) + \frac{1}{\tau_R} \cdot (1 - \phi_{MR}) - \frac{1}{\tau_S} \cdot \phi_P(t), \quad (6.20)$$

Fazendo um balanço de massa para o propano na corrente de reciclo (VC3), obtém-se:

$$Q_S \cdot \phi_P(t) - Q_P \cdot (1 - \phi_{MP}) = Q_R \cdot (1 - \phi_{MR}). \quad (6.21)$$

Dividindo a Equação 6.21 pela massa total (M_T), obtém-se:

$$\frac{1}{\tau_S} \cdot \phi_P(t) - \frac{1}{\tau_P} \cdot (1 - \phi_{MP}) = \frac{1}{\tau_R} \cdot (1 - \phi_{MR}), \quad (6.22)$$

e admitindo que a fração de propano no reciclo é igual à fração de propano na purga,

$$(1 - \phi_{MR}) = (1 - \phi_{MP}) = \left(\frac{\phi_P(t)}{\phi_M(t) + \phi_P(t)} \right). \quad (6.23)$$

A substituição da Equação 6.23 na Equação 6.22 fornece:

$$-\frac{1}{\tau_P} \cdot \left(\frac{\phi_P(t)}{\phi_M(t) + \phi_P(t)} \right) = \frac{1}{\tau_R} \cdot \left(\frac{\phi_P(t)}{\phi_M(t) + \phi_P(t)} \right) - \frac{1}{\tau_S} \cdot \phi_P(t), \quad (6.24)$$

Substituindo a Equação 6.24 na Equação 6.20, obtém-se o balanço de massa transiente para o propano:

$$\frac{d\phi_P}{dt} = \frac{1}{\tau_F} \cdot (1 - \phi_{MF} - \phi_{CATF}) - \frac{1}{\tau_P} \cdot \left(\frac{\phi_P(t)}{\phi_M(t) + \phi_P(t)} \right), \quad (6.25)$$

Dividindo a Equação 6.3 pela massa total (M_T), obtém-se:

$$\frac{d\phi_{PP}}{dt} = -\frac{1}{\tau_S} \cdot \phi_{PP}(t) + K_P \cdot \phi_M(t) \cdot \phi_{CAT}(t), \quad (6.26)$$

Substituindo a Equação 6.8 na Equação 6.26, obtém-se o balanço de massa transiente para o polipropileno:

$$\frac{d\phi_{PP}}{dt} = -\left(\frac{1}{\tau_R} + \frac{1}{\tau_P}\right) \cdot \left(\frac{\phi_{PP}(t)}{\phi_M(t) + \phi_P(t)}\right) + K_P \cdot \phi_M(t) \cdot \phi_{CAT}(t). \quad (6.27)$$

Dividindo a Equação 6.4 pela massa total (M_T) e substituindo a Equação 6.8, obtém-se o balanço de massa para o catalisador:

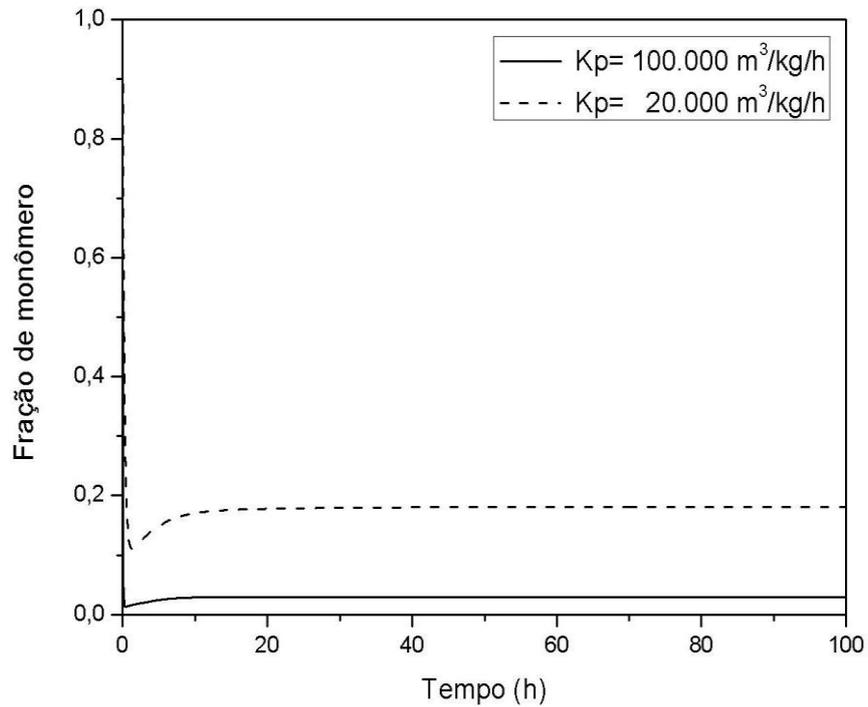
$$\frac{d\phi_{CAT}}{dt} = \frac{1}{\tau_F} \cdot \phi_{CATF}(t) - \left(\frac{1}{\tau_R} + \frac{1}{\tau_P}\right) \cdot \left(\frac{\phi_{CAT}(t)}{\phi_M(t) + \phi_P(t)}\right), \quad (6.28)$$

As simulações dinâmicas apresentadas na Figura 6.4 mostram os perfis das frações de monômero, propano, polipropileno e catalisador para dois valores da constante de propagação. As condições de operação, os parâmetros físicos e as condições iniciais da simulação são apresentadas na Tabela 6.1. Nesta tabela são apresentados dois valores para a constante de propagação (K_p) que representam dois catalisadores com diferentes atividades. Os resultados mostram que, quando a constante de propagação é maior, maior quantidade de polipropileno é formado, como esperado. Pode ser observado também que, para o maior valor da constante de propagação, o reator atinge mais rapidamente o estado estacionário. Porém, como reportado no trabalho de OLIVEIRA *et al.* (2003), aumento da produção de polipropileno pode gerar rotas de instabilidade no reator e levar a fenômenos de ignição e extinção da reação.

Tabela 6.1 – Dados usados para simulação (OLIVEIRA *et al.*, 2003).

Parâmetro	Símbolo	Valor	Unidade
Fração mássica do monômero	ϕ_{MF}	$9,960 \times 10^{-01}$	-
Fração mássica do catalisador	ϕ_{CATF}	$1,306 \times 10^{-04}$	-
Fração mássica do propano	ϕ_{PF}	$4,189 \times 10^{-03}$	-
Tempo de residência da purga	τ_P	80,99	h
Temperatura	T	340	K
Volume	V	95	m ³
Constante cinética de propagação (a)	K_p	$1,00 \times 10^{+05}$	m ³ /kg/h
Constante cinética de propagação (b)	K_p	$2,00 \times 10^{+04}$	m ³ /kg/h
Calor específico da mistura	C_p	$2,931 \times 10^{+03}$	J/kg/K
Entalpia	ΔH	$-1,994 \times 10^{+06}$	J/kg

(a)



(b)

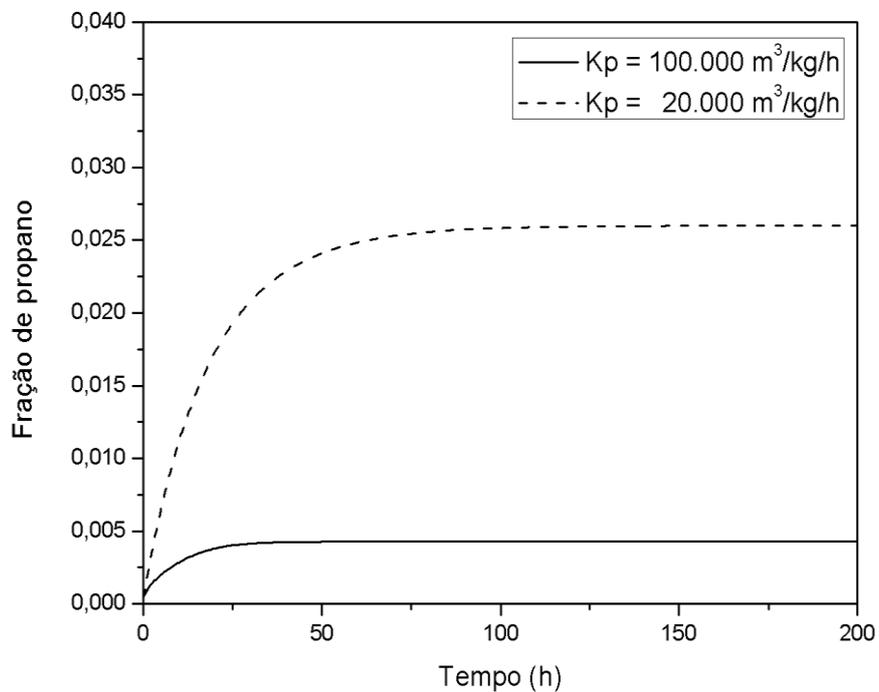
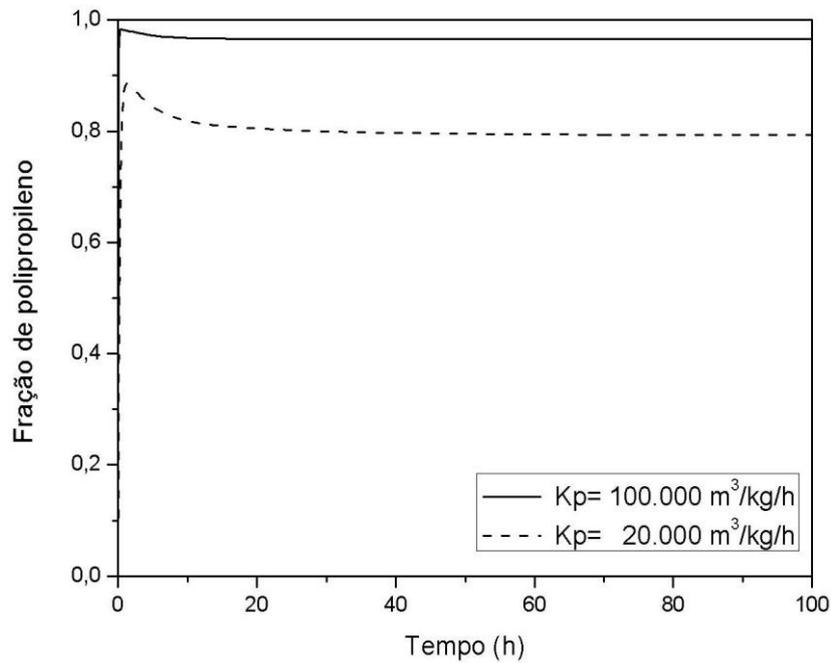


Figura 6.4: Perfis das frações de monômero, propano, polipropileno e catalisador na saída do reator: efeito da constante de propagação (K_p) ($V = 95 \text{ m}^3$, $Q_F = 23.066 \text{ kg}/\text{h}$, $Q_P = 712 \text{ kg}/\text{h}$, $T_F = 340 \text{ K}$, $\phi_{PF} = 4,189 \times 10^{-03}$, $\phi_{MF} = 0,996$, $\phi_{CATF} = 1,306 \times 10^{-04}$).

(c)



(d)

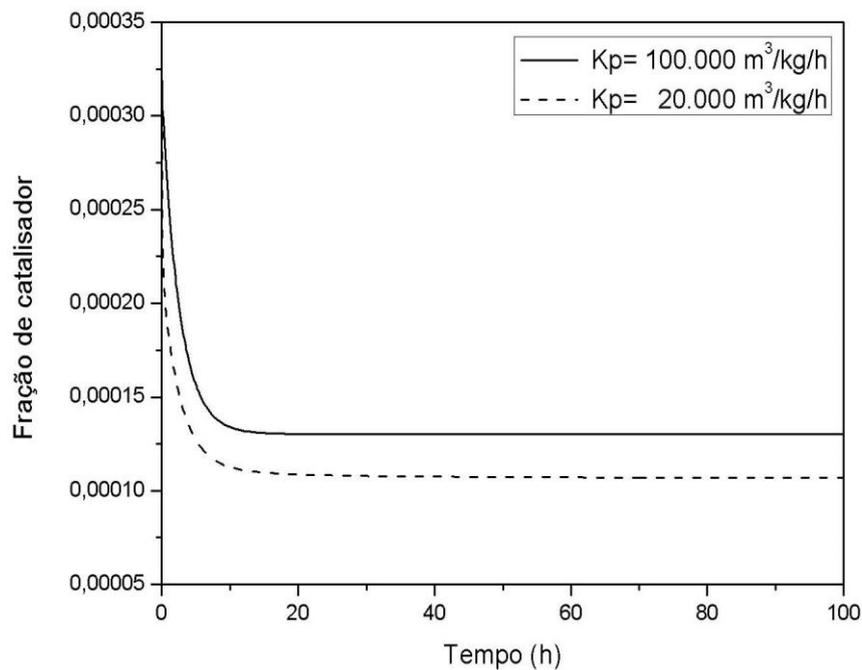


Figura 6.4: Continuação.

As equações do modelo foram implementadas no pacote AUTO (DOEDEL *et al.*, 2009) com o objetivo de analisar a estabilidade do reator. Desde o trabalho clássico de UPPAL e RAY (1976), o tempo de residência médio do reator tem sido utilizado como o parâmetro principal para a realização de continuação paramétrica em problemas envolvendo reatores químicos. A razão principal desta escolha baseia-se na facilidade

de manipulação deste parâmetro em reatores reais, por intermédio da manipulação da vazão da corrente de alimentação, por exemplo. A Figura 6.5 mostra, como reportado por OLIVEIRA *et al.* (2003), que as instabilidades existem em amplas faixas de condição de operação, para dois valores de constante de propagação (K_p). Observa-se para os dois casos analisados a existência de múltiplos estados estacionários para uma ampla faixa de tempos de residência. No entanto, para uma constante de propagação menor, o ponto limite se desloca para tempos de residência maiores. Quando se imagina que a concentração de polímero no reator flutua ao redor de 60%, percebe-se que a condição nominal de operação estacionária é instável e extremamente sensível a variações das condições de operação do reator, só sendo possível com o auxílio de esquemas de controle. Por essa razão, os pesquisadores avaliaram também os efeitos causados pelas mudanças dos parâmetros de ajuste dos controladores de nível e de temperatura sobre o comportamento dinâmico do processo.

(a)

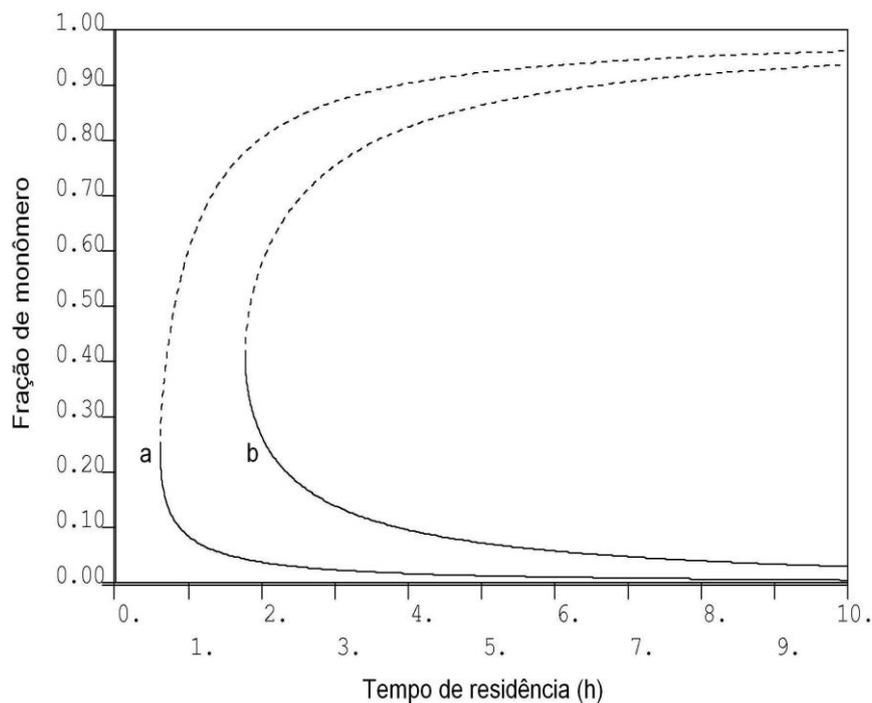
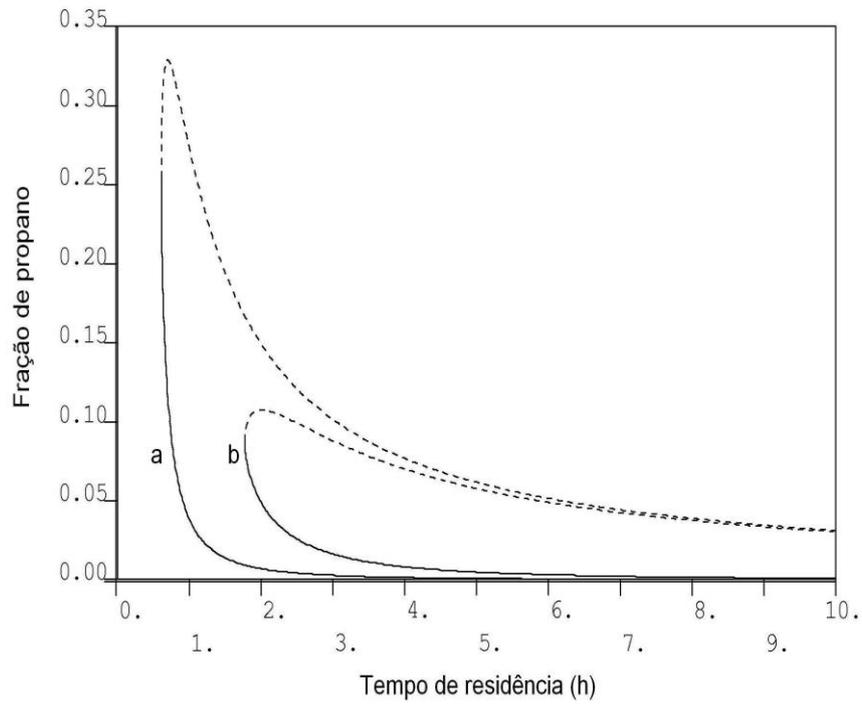


Figura 6.5: Ramos de soluções estacionárias: efeito da constante de propagação nas frações de monômero, propano, polipropileno e catalisador ($V = 95 \text{ m}^3$, $Q_F = 23.066 \text{ kg/h}$, $Q_p = 712 \text{ kg/h}$, $T_F = 340 \text{ K}$, $\phi_{PF} = 4,189 \times 10^{-03}$, $\phi_{MF} = 0,996$, $\phi_{CATF} = 1,306 \times 10^{-04}$, a: $K_p = 100.000 \text{ m}^3/\text{kg/h}$, b: $K_p = 20.000 \text{ m}^3/\text{kg/h}$).

(b)



(c)

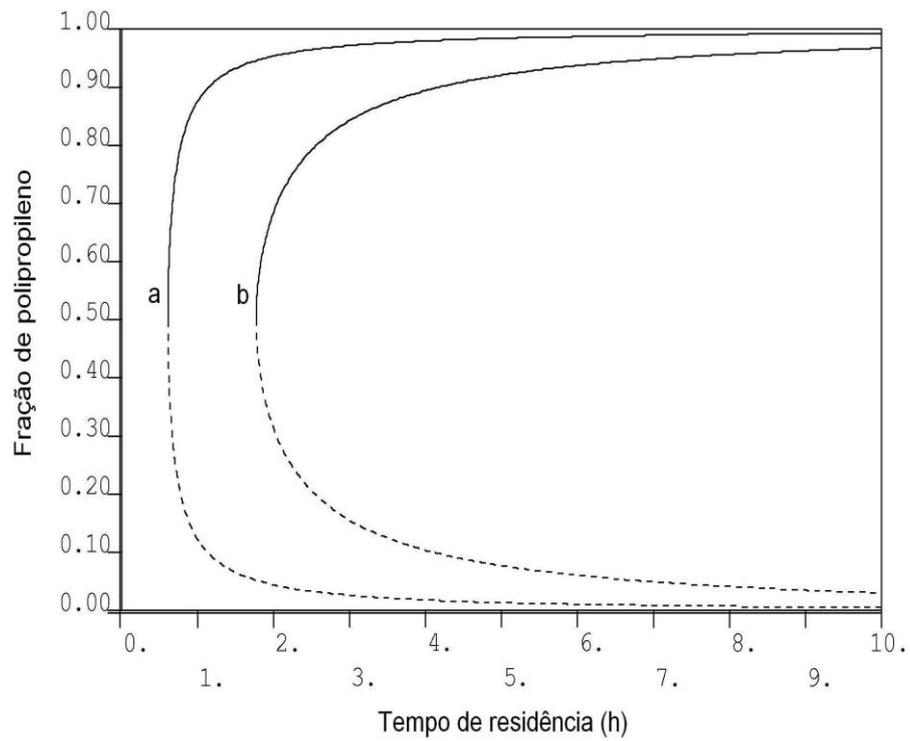


Figura 6.5: Continuação.

(d)

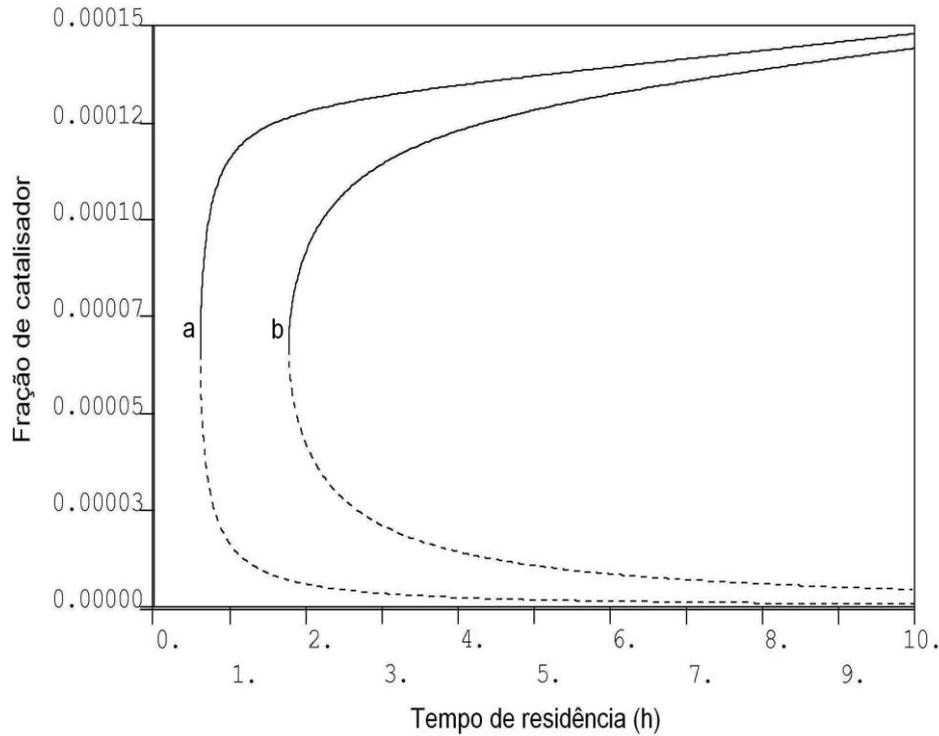


Figura 6.5: Ramos de soluções estacionárias: efeito da constante de propagação nas frações de monômero, propano, polipropileno e catalisador ($V = 95 \text{ m}^3$, $Q_F = 23.066 \text{ kg/h}$, $Q_P = 712 \text{ kg/h}$, $T_F = 340 \text{ K}$, $\phi_{PF} = 4,189 \times 10^{-03}$, $\phi_{MF} = 0,996$, $\phi_{CATF} = 1,306 \times 10^{-04}$, a: $K_p = 100.000 \text{ m}^3/\text{kg/h}$, b: $K_p = 20.000 \text{ m}^3/\text{kg/h}$).

Os pontos limites mostrados na Figura 6.5 foram continuados a dois parâmetros (tempo de residência do reator (τ_F) *versus* tempo de residência da purga (τ_P)), com a finalidade de analisar efeitos causados pelas mudanças das constantes de propagação sobre o comportamento dinâmico do processo, localizando as soluções no espaço $\tau_F \times \tau_P$. A Figura 6.6 mostra que a diminuição de K_p provoca o deslocamento das soluções dinâmicas complexas para regiões com maiores valores de τ_F . Nota-se que τ_F está relacionado ao tempo útil de reação e aos termos de geração de calor pela reação. Portanto, quando a velocidade de reação diminui, é necessário um tempo maior de reação para que os comportamentos dinâmicos complexos apareçam.

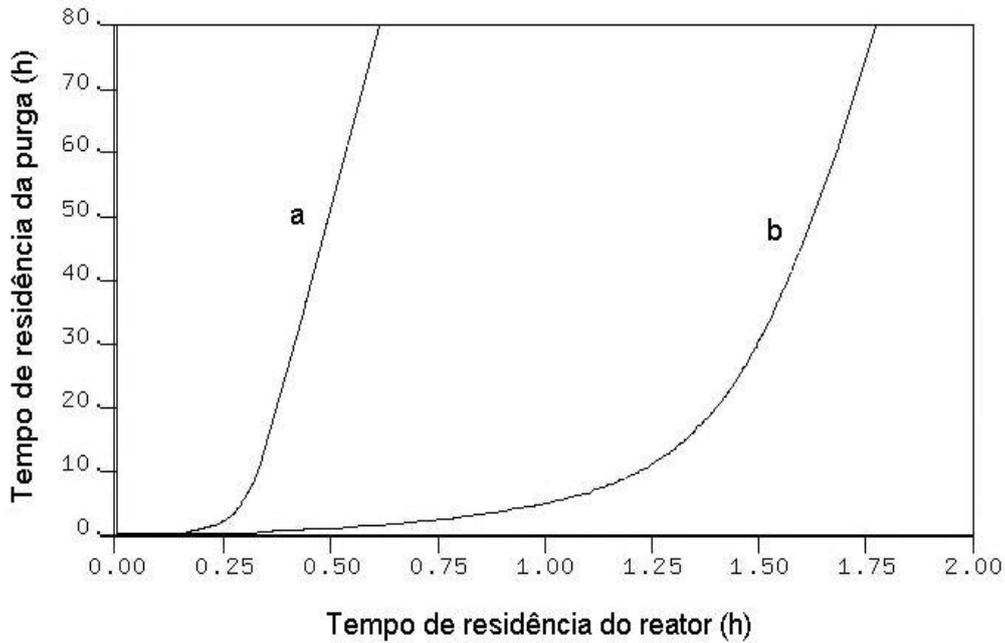


Figura 6.6: Ramos de continuação a dois parâmetros a partir dos pontos limites: tempo de residência do reator *versus* tempo de residência da purga ($V = 95 \text{ m}^3$, $Q_F = 23.066 \text{ kg/h}$, $T_F = 340 \text{ K}$, $\phi_{PF} = 4,189 \times 10^{-03}$, $\phi_{MF} = 0,996$, $\phi_{CATF} = 1,306 \times 10^{-04}$, a: $K_p = 100.000 \text{ m}^3/\text{kg/h}$, b: $K_p = 20.000 \text{ m}^3/\text{kg/h}$).

6.3.1 Modelagem e simulação do reator com um termo de desativação catalítica

Admite-se que o processo opera isotermicamente (ou seja, que o controlador de temperatura é eficiente). Contudo, catalisadores Ziegler-Natta são frequentemente instáveis e perdem atividade com relativa facilidade mesmo em condições isotérmicas de forma espontânea ou sob ação de compostos inibidores, de tal maneira que a atividade média do sistema catalítico tende a diminuir com o aumento do tempo de residência. Para avaliar os efeitos da desativação catalítica sobre o comportamento dinâmico e a estabilidade do sistema, acoplou-se ao modelo simplificado proposto por OLIVEIRA *et al.* (2003) um termo de desativação catalítica (K_d). A Equação 6.28 pode ser reescrita da seguinte forma:

$$\frac{d\phi_{CAT}(t)}{dt} = \frac{1}{\tau_F} \cdot \phi_{CATF} - \left(\frac{1}{\tau_R} + \frac{1}{\tau_P} \right) \cdot \left(\frac{\phi_{CAT}(t)}{\phi_M(t) + \phi_P(t)} \right) - K_d \cdot \phi_{CAT}(t) \quad (6.29)$$

Os resultados das simulações com $K_p = 100.000 \text{ m}^3/\text{kg/h}$ são mostrados na Figura 6.7 com os respectivos perfis das frações mássicas do monômero, propano, polipropileno e catalisador. As condições de operação, os parâmetros físicos e as condições iniciais da simulação são apresentadas na Tabela 6.1. Percebe-se que, à medida que a desativação catalítica aumenta, provoca um aumento da fração de monômero e propano no sistema e a redução da quantidade de polímero formada, como esperado. Com o catalisador menos reativo ocorre um acúmulo da fração de propano na corrente de reciclo que precisa ser retirado do meio reacional para preservar o rendimento do sistema catalítico.

(a)

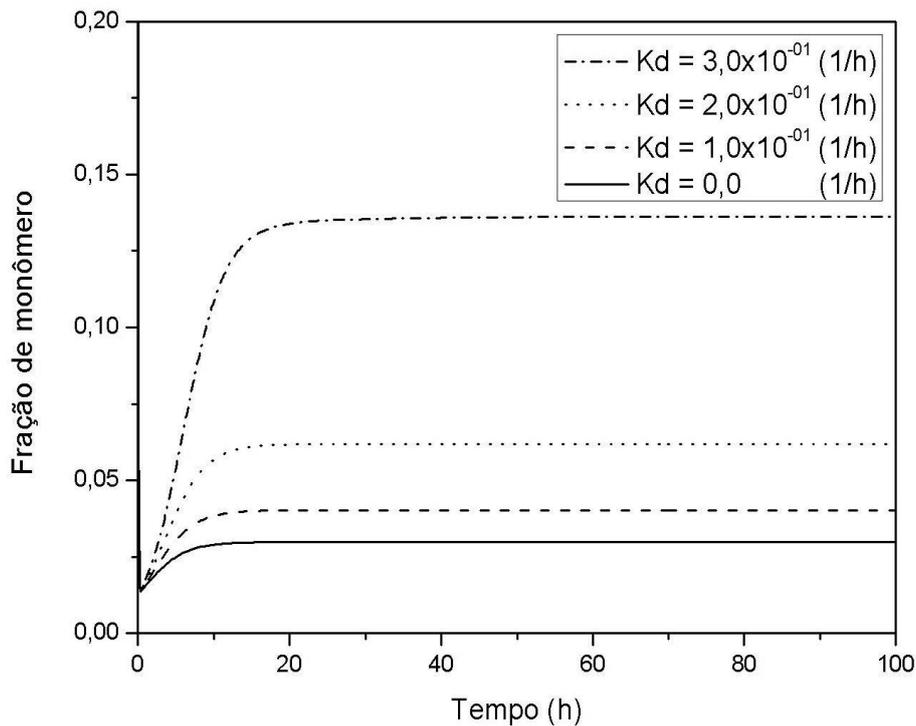
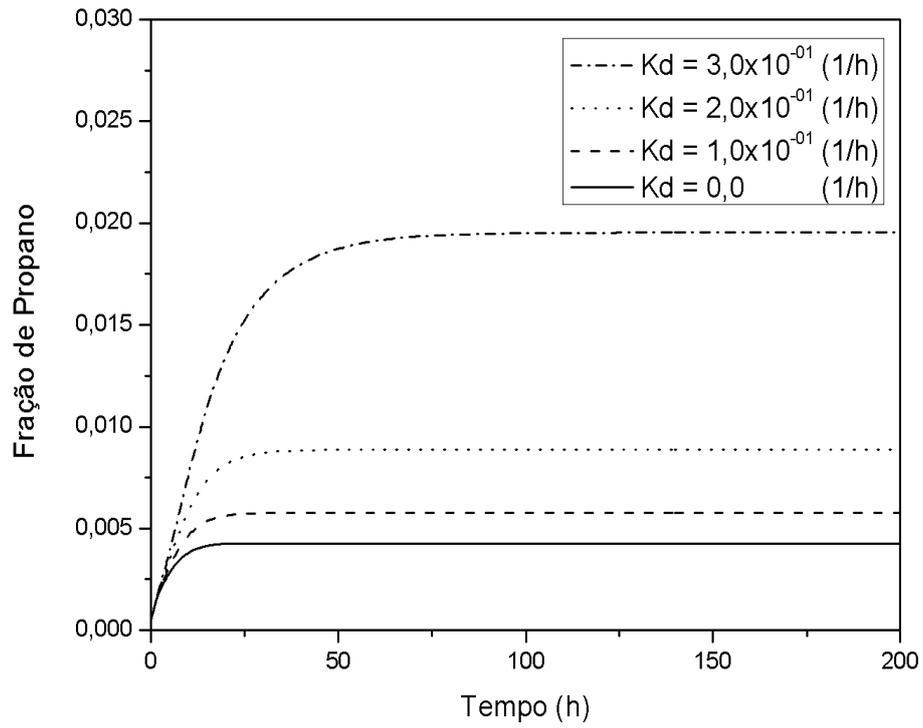


Figura 6.7: Perfis das frações de monômero, propano, polipropileno e catalisador na saída do reator: efeito da desativação catalítica (K_d) ($K_p = 100.000 \text{ m}^3/\text{kg/h}$, $V = 95 \text{ m}^3$, $Q_F = 23.066 \text{ kg/h}$, $Q_P = 712 \text{ kg/h}$, $T_F = 340 \text{ K}$, $\phi_{PF} = 4,189 \times 10^{-03}$, $\phi_{MF} = 0,996$, $\phi_{CATF} = 1,306 \times 10^{-04}$).

(b)



(c)

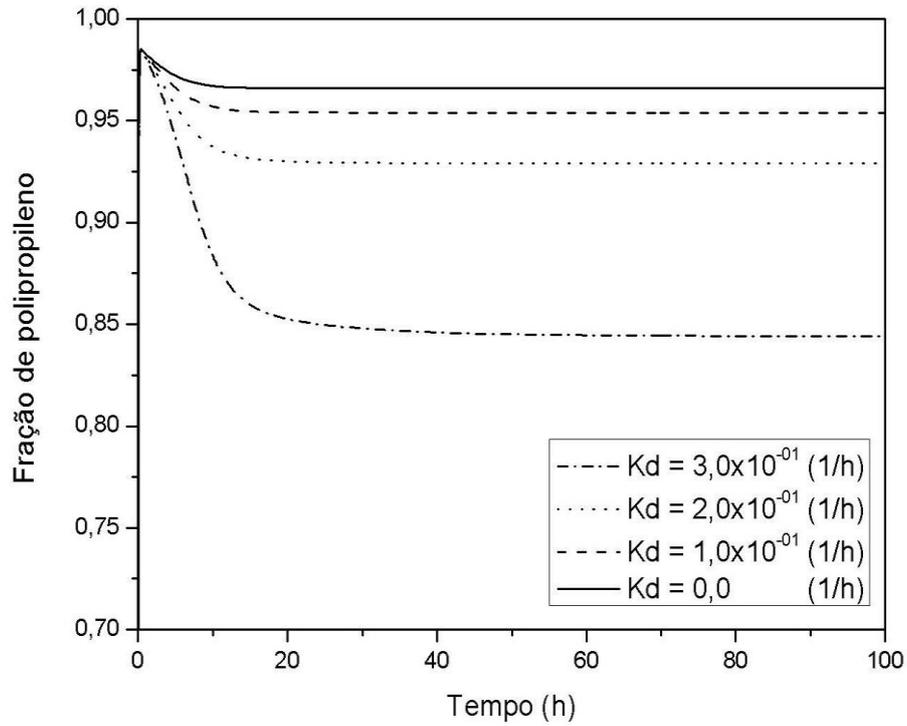


Figura 6.7: Continuação.

(d)

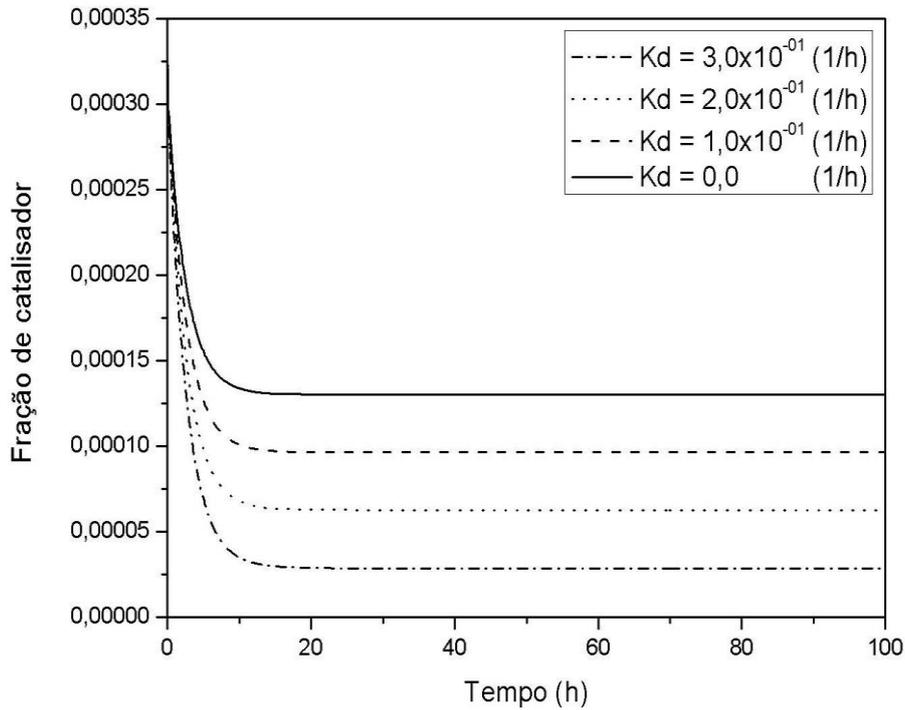
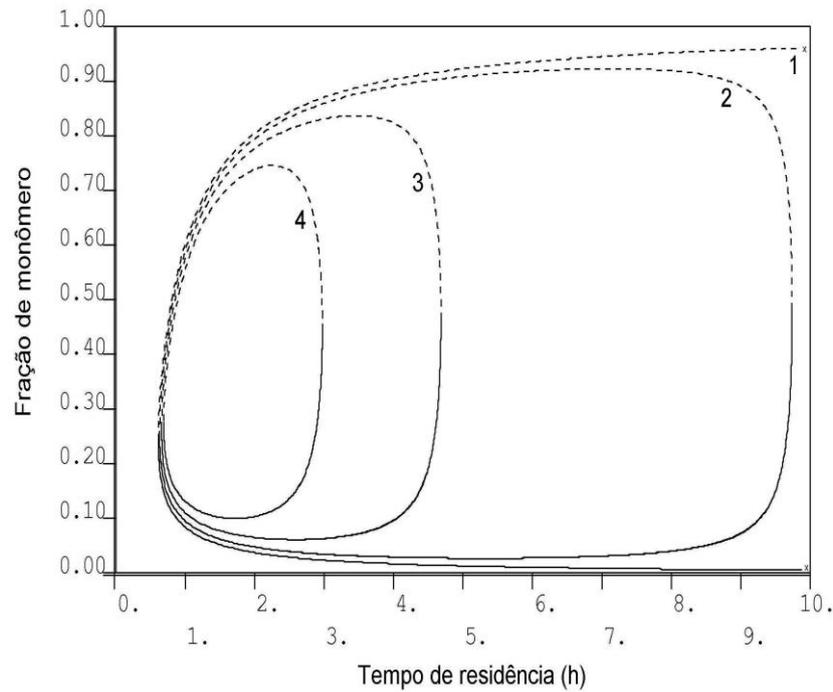


Figura 6.7: Perfis das frações de monômero, propano, polipropileno e catalisador na saída do reator: efeito da desativação catalítica (K_d) ($K_p = 100.000 \text{ m}^3/\text{kg/h}$, $V = 95 \text{ m}^3$, $Q_F = 23.066 \text{ kg/h}$, $Q_P = 712 \text{ kg/h}$, $T_F = 340 \text{ K}$, $\phi_{PF} = 4,189 \times 10^{-03}$, $\phi_{MF} = 0,996$, $\phi_{CATF} = 1,306 \times 10^{-04}$).

Os diagramas de bifurcação apresentados na Figura 6.8 mostram para diferentes níveis de atividade catalítica a ocorrência de múltiplos estados estacionários. Observa-se, no entanto, que o aumento da constante de desativação catalítica conduz à diminuição e ao confinamento da região do espaço do parâmetro e das frações mássicas de monômero, propano, polipropileno e catalisador onde ocorrem fenômenos complexos. Portanto, de certa forma, pode-se dizer que a desativação pode contribuir com a estabilização da operação. Contudo, é importante salientar que as regiões paramétricas onde fenômenos complexos ocorrem mudam, de maneira que a mudança dos níveis de atividade do catalisador durante a operação do reator pode causar sérios problemas operacionais, como reportado por JESUS *et al.* (2011).

(a)



(b)

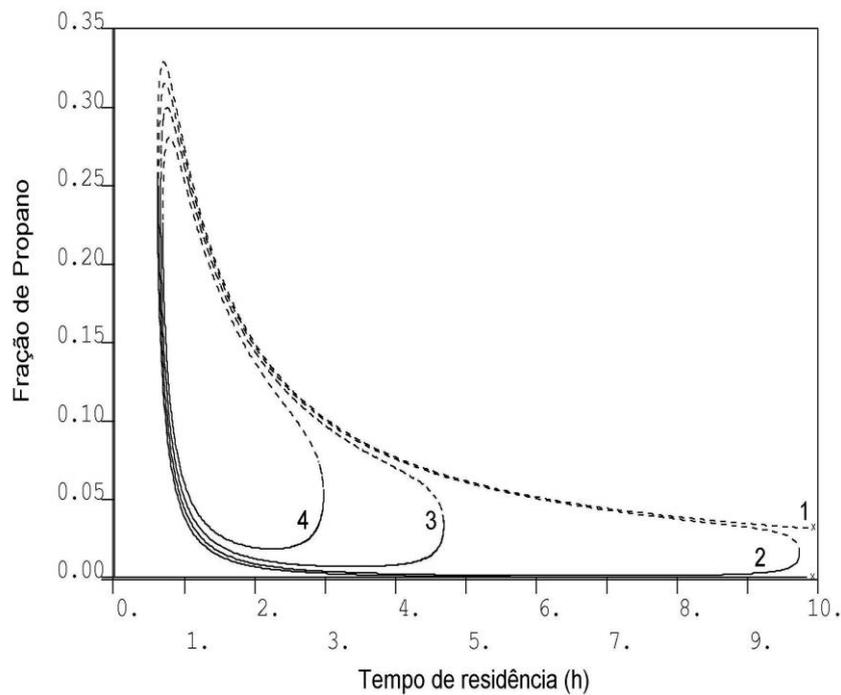
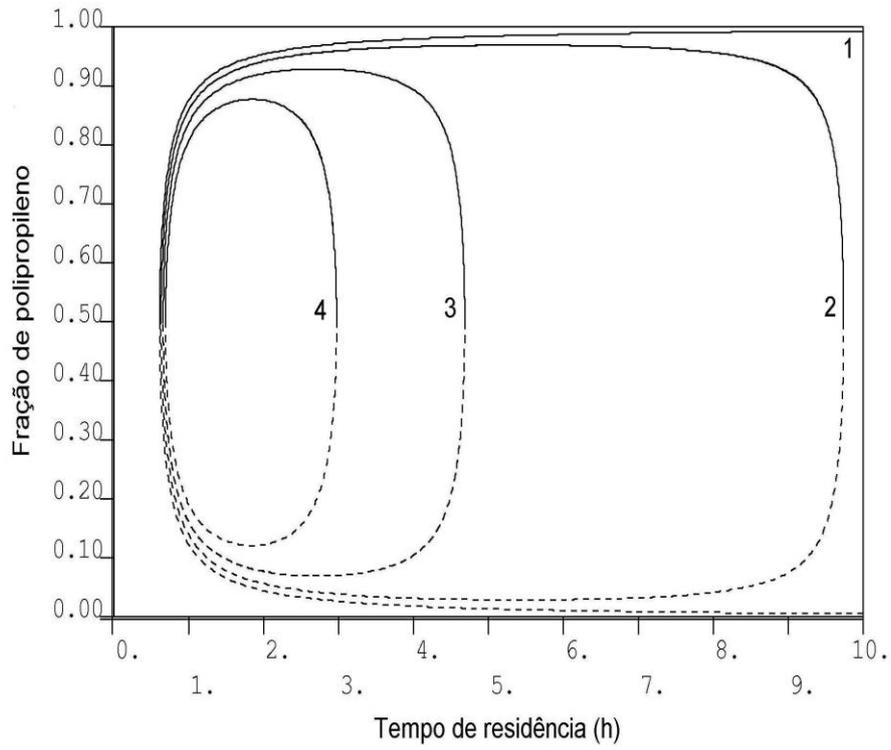


Figura 6.8: Ramos de soluções estacionárias: efeito da desativação catalítica nas frações de monômero, propano, polipropileno e catalisador ($V = 95 \text{ m}^3$, $K_p = 100.000 \text{ m}^3/\text{kg/h}$, $Q_F = 23.066 \text{ kg/h}$, $Q_P = 712 \text{ kg/h}$, $T_F = 67 \text{ }^\circ\text{C}$, $\phi_{PF} = 4,189 \times 10^{-03}$, $\phi_{MF} = 9,96 \times 10^{-01}$, $\phi_{CATF} = 1,306 \times 10^{-04}$, 1) $K_d = 0,0 \text{ (1/h)}$, 2), $K_d = 1,0 \times 10^{-01} \text{ (1/h)}$, 3), $K_d = 2,0 \times 10^{-01} \text{ (1/h)}$, 4), $K_d = 3,0 \times 10^{-01} \text{ (1/h)}$).

(c)



(d)

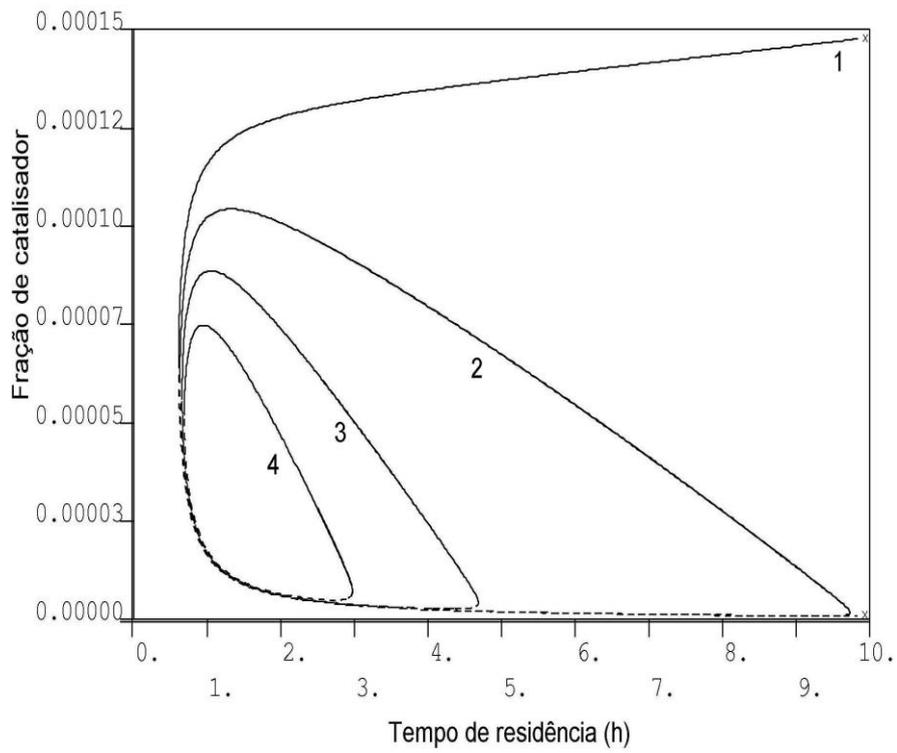


Figura 6.8: Continuação.

A Figura 6.9 apresenta ramos de continuação a dois parâmetros a partir do ponto limite (τ_F). Observa-se que um aumento de K_d provoca o deslocamento da região de fenômenos complexos para maiores valores de τ_F . Como no caso já analisado, o deslocamento para maiores valores de tempo de residência deve-se às menores taxas médias de reação, na medida em que se aumentam os valores de K_d .

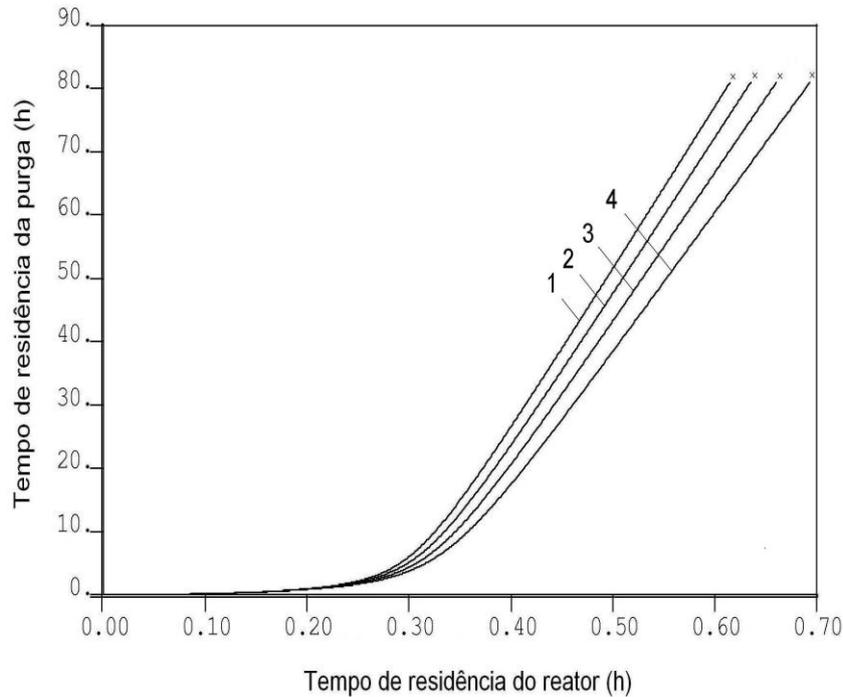
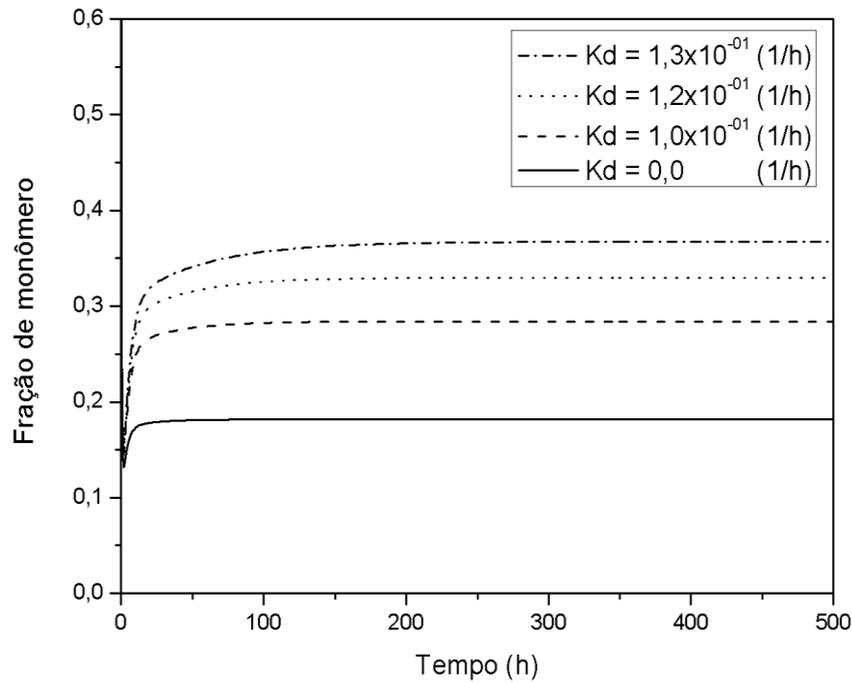


Figura 6.9: Ramos de continuação a dois parâmetros a partir dos pontos limites: tempo de residência do reator *versus* tempo de residência da purga: ($K_p = 100.000 \text{ m}^3/\text{kg/h}$, $V = 95 \text{ m}^3$, $Q_F = 23.066 \text{ kg/h}$, $T_F = 340 \text{ K}$, $\phi_{PF} = 4,189 \times 10^{-03}$, $\phi_{MF} = 9,96 \times 10^{-01}$, $\phi_{CATF} = 1,306 \times 10^{-04}$, 1) $K_d = 0,0 \text{ (1/h)}$, 2), $K_d = 1,0 \times 10^{-01} \text{ (1/h)}$, 3), $K_d = 2,0 \times 10^{-01} \text{ (1/h)}$, 4), $K_d = 3,0 \times 10^{-01} \text{ (1/h)}$).

A Figura 6.10 mostra os perfis dinâmicos das frações mássicas do monômero, propano, polipropileno e do catalisador para o $K_p = 20.000 \text{ m}^3/\text{kg/h}$. As condições de operação, os parâmetros físicos e as condições iniciais da simulação são mesmas apresentadas na Tabela 6.1. De forma análoga, monitoram-se os perfis das frações mássicas do monômero, propano, polipropileno e catalisador levando-se em consideração a atividade do catalisador. Percebe-se que, com o menor valor de K_p , o comportamento do sistema é mais sensível a pequenas perturbações de K_d , como já poderia ser esperado.

(a)



(b)

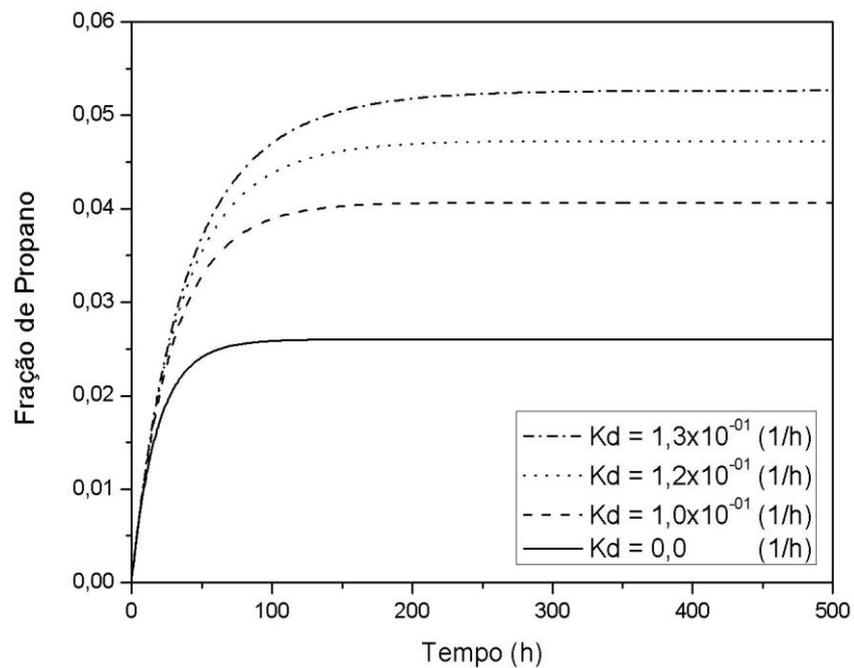
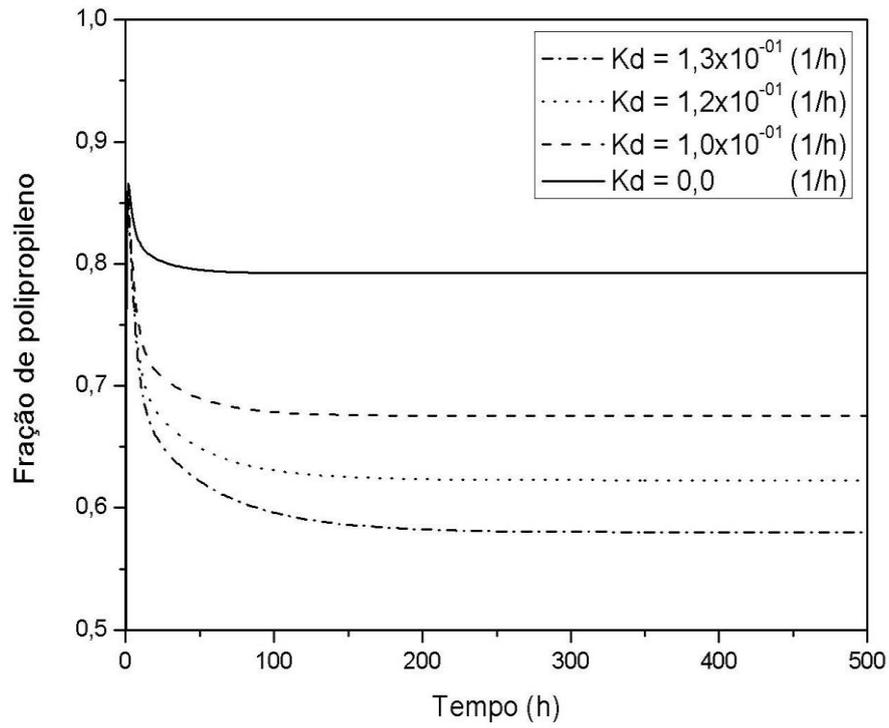


Figura 6.10: Perfis das frações de monômero, propano, e catalisador na saída do reator: efeito da desativação catalítica (K_d): ($K_p = 20.000 \text{ m}^3/\text{kg/h}$, $V = 95 \text{ m}^3$, $Q_F = 23.066 \text{ kg/h}$, $Q_P = 712 \text{ kg/h}$, $T_F = 340 \text{ K}$, $\phi_{PF} = 4,189 \times 10^{-03}$, $\phi_{MF} = 9,96 \times 10^{-01}$, $\phi_{CATF} = 1,306 \times 10^{-04}$, 1) $K_d = 0,0$ (1/h), 2), $K_d = 1,0 \times 10^{-01}$ (1/h), 3), $K_d = 1,2 \times 10^{-01}$ (1/h), 4), $K_d = 1,3 \times 10^{-01}$ (1/h)).

(c)



(d)

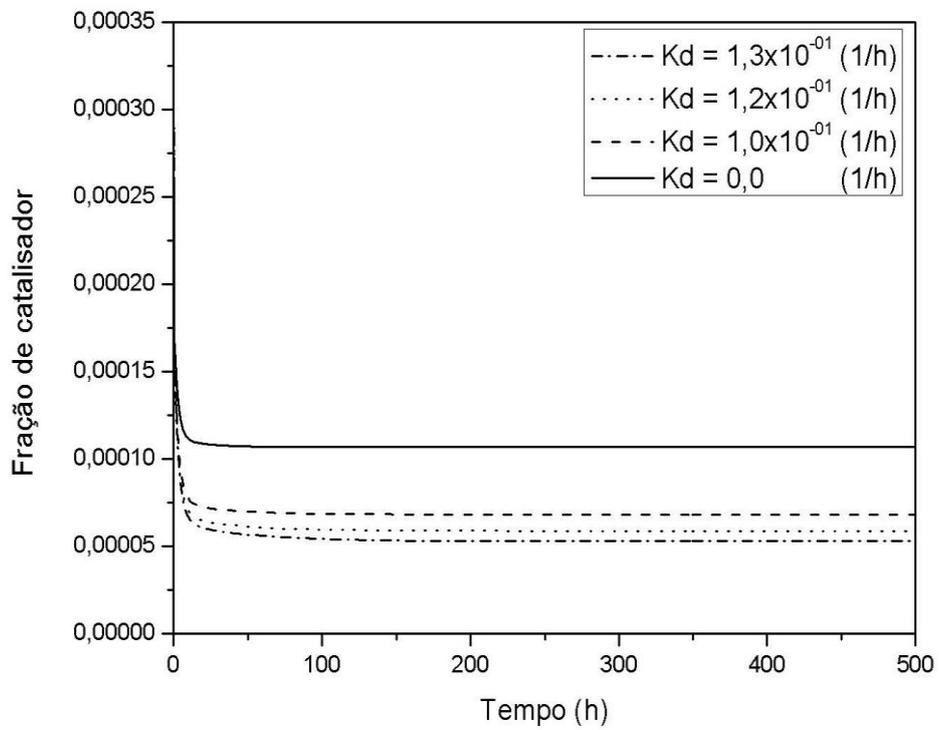


Figura 6.10: Continuação.

A Figura 6.11 mostra os diagramas de bifurcação obtidos com $K_p = 20.000 \text{ m}^3/\text{kg}/\text{h}$. Observa-se que pequenos aumentos dos valores da constante de desativação catalítica (K_d) provoca um deslocamento dos pontos limites para tempos de residência maiores, em virtude das menores taxas médias de reação. Como no caso anterior, observa-se que o aumento da constante de desativação catalítica conduz à diminuição e ao confinamento da região do espaço do parâmetro e das frações mássicas de monômero, propano, polipropileno e catalisador onde ocorrem fenômenos complexos. Portanto, como já observado, pode-se dizer que o termo de desativação pode contribuir com a estabilização da operação. Contudo, uma vez mais é importante salientar que as regiões paramétricas onde fenômenos complexos ocorrem mudam, de maneira que a mudança dos níveis de atividade do catalisador durante a operação do reator pode causar sérios problemas operacionais, como reportado por JESUS *et al.* (2011).

(a)

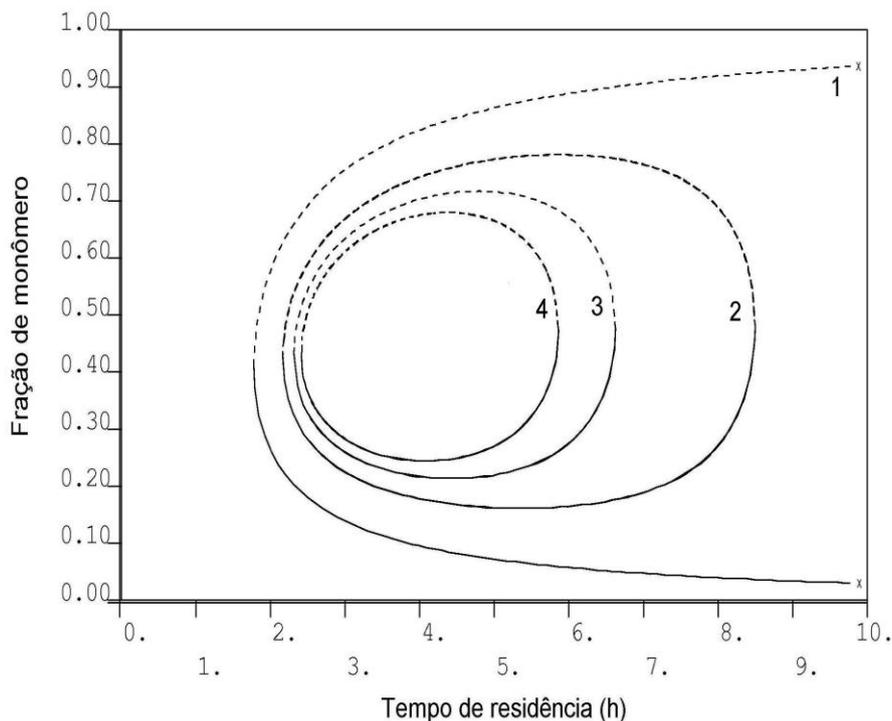
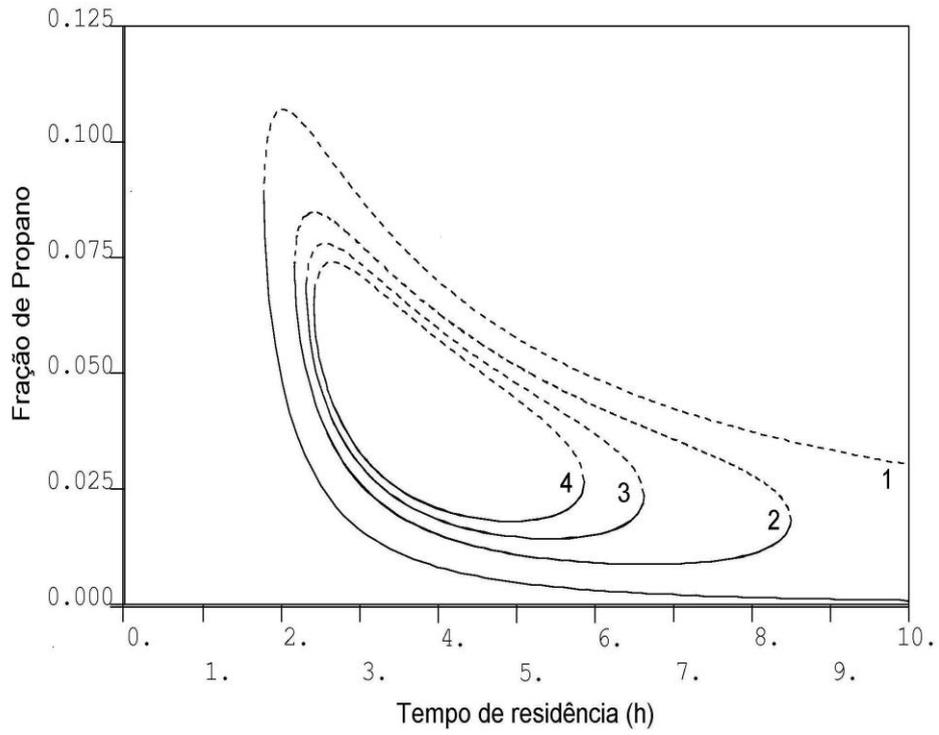


Figura 6.11: Ramos de soluções estacionárias: efeito da desativação catalítica nas frações de monômero, propano, polipropileno e catalisador na saída do reator: ($K_p = 20.000 \text{ m}^3/\text{kg}/\text{h}$, $V = 95 \text{ m}^3$, $Q_F = 23.066 \text{ kg}/\text{h}$, $Q_P = 712 \text{ kg}/\text{h}$, $T_F = 67 \text{ }^\circ\text{C}$, $\phi_{PF} = 4,189 \times 10^{-03}$, $\phi_{MF} = 9,96 \times 10^{-01}$, $\phi_{CATF} = 1,306 \times 10^{-04}$, 1) $K_d = 0,0 \text{ (1/h)}$, 2), $K_d = 1,0 \times 10^{-01} \text{ (1/h)}$, 3), $K_d = 1,2 \times 10^{-01} \text{ (1/h)}$, 4), $K_d = 1,3 \times 10^{-01} \text{ (1/h)}$).

(b)



(c)

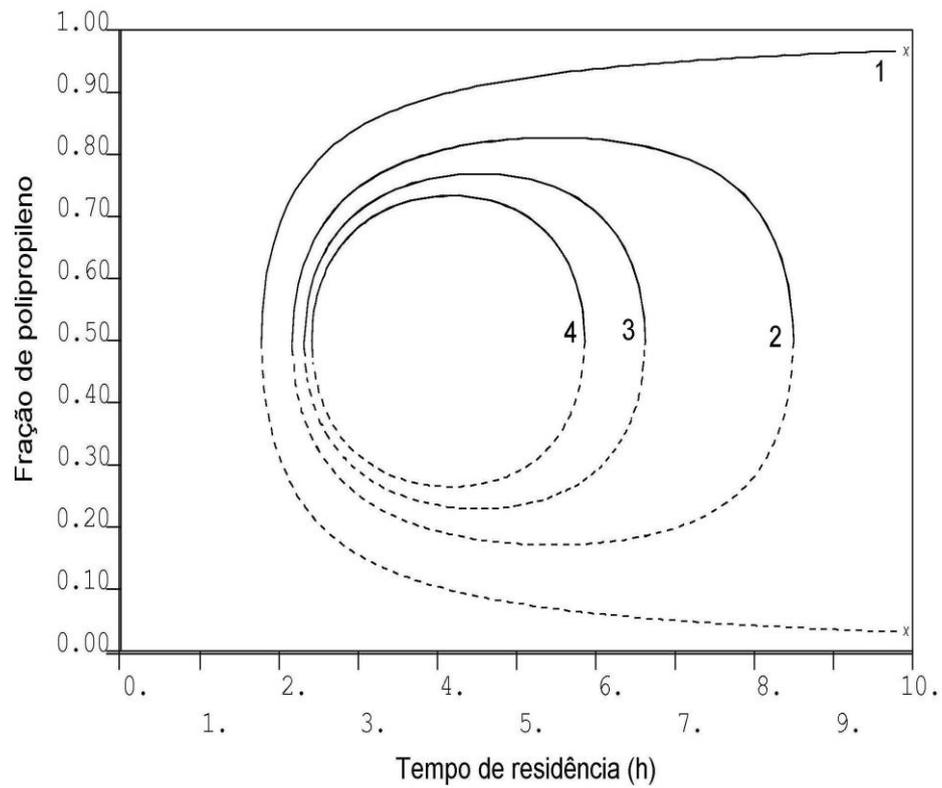


Figura 6.11: Continuação.

(d)

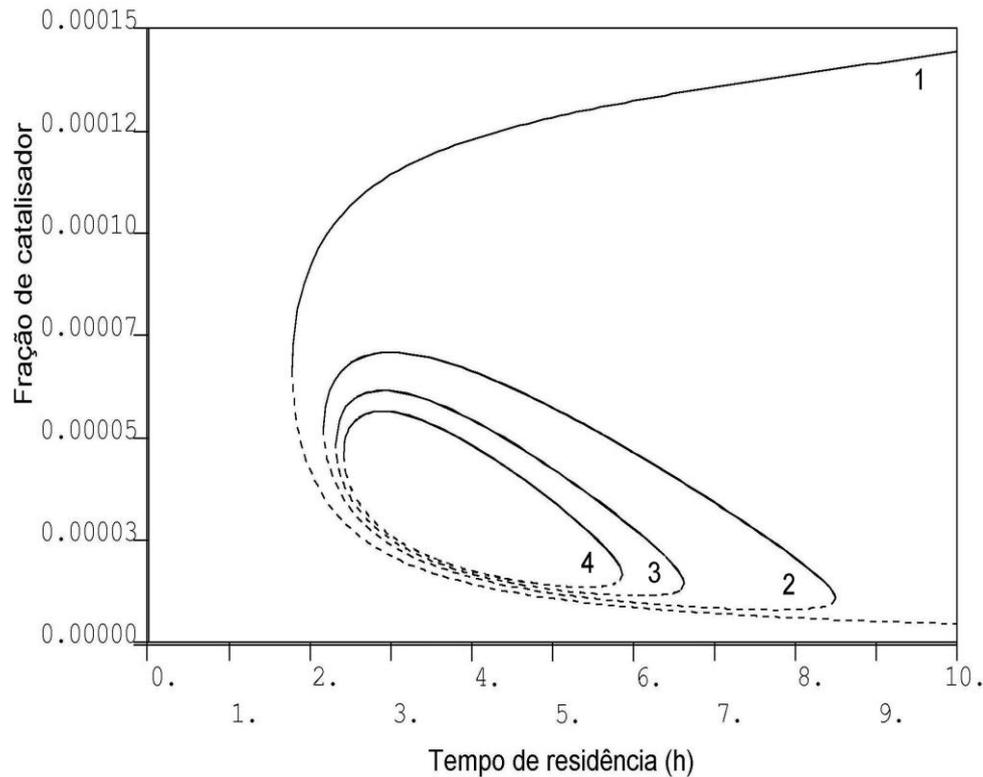


Figura 6.11: Ramos de soluções estacionárias: efeito da desativação catalítica nas frações de monômero, propano, polipropileno e catalisador na saída do reator: ($K_p = 20.000 \text{ m}^3/\text{kg/h}$, $V = 95 \text{ m}^3$, $Q_F = 23.066 \text{ kg/h}$, $Q_P = 712 \text{ kg/h}$, $T_F = 67 \text{ }^\circ\text{C}$, $\phi_{PF} = 4,189 \times 10^{-03}$, $\phi_{MF} = 9,96 \times 10^{-01}$, $\phi_{CATF} = 1,306 \times 10^{-04}$, 1) $K_d = 0,0 \text{ (1/h)}$, 2), $K_d = 1,0 \times 10^{-01} \text{ (1/h)}$, 3), $K_d = 1,2 \times 10^{-01} \text{ (1/h)}$, 4), $K_d = 1,3 \times 10^{-01} \text{ (1/h)}$).

A Figura 6.12 apresenta ramos de continuação a dois parâmetros a partir do ponto limite (τ_F). Observa-se novamente que um aumento de K_d provoca o deslocamento da região de fenômenos complexos para maiores valores de τ_F . Como nos casos já analisados, o deslocamento para maiores valores de tempo de residência deve-se às menores taxas médias de reação, na medida em que se aumentam os valores de K_d .

A Figura 6.13 mostra os ramos de continuação a dois parâmetros do tempo de residência do reator *versus* constante de desativação catalítica. Observa-se para a maior constante de propagação ($K_p = 100.000 \text{ m}^3/\text{kg/h}$) que os fenômenos complexos ocorrem em faixa mais ampla, como já poderia ser esperado.

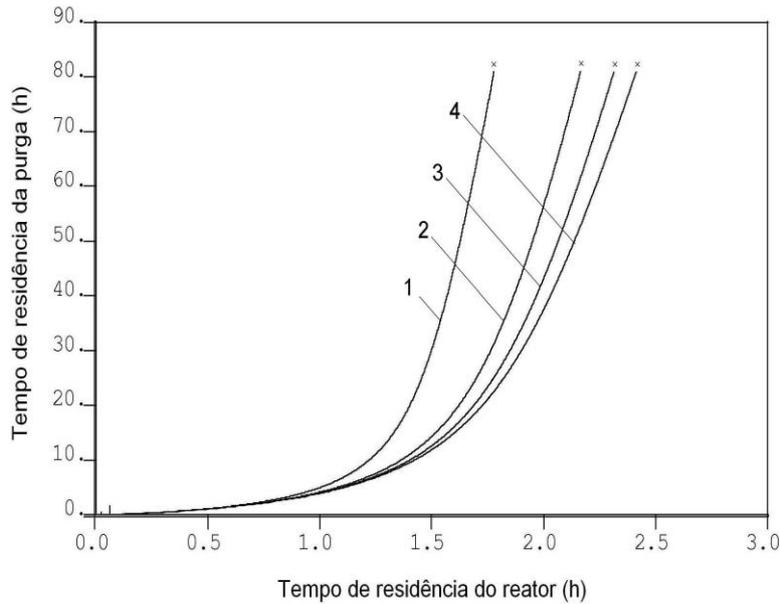


Figura 6.12: Ramos de continuação a dois parâmetros a partir dos pontos limites: tempo de residência do reator *versus* tempo de residência da purga: ($K_p = 20.000 \text{ m}^3/\text{kg/h}$, $V = 95 \text{ m}^3$, $Q_F = 23.066 \text{ kg/h}$, $T_F = 340 \text{ K}$, $\phi_{PF} = 4,189 \times 10^{-03}$, $\phi_{MF} = 9,96 \times 10^{-01}$, $\phi_{CATF} = 1,306 \times 10^{-04}$, 1- $K_d = 0,0 \text{ (1/h)}$, 2- $K_d = 1,0 \times 10^{-01} \text{ (1/h)}$, 3- $K_d = 1,2 \times 10^{-01} \text{ (1/h)}$, 4- $K_d = 1,3 \times 10^{-01} \text{ (1/h)}$).

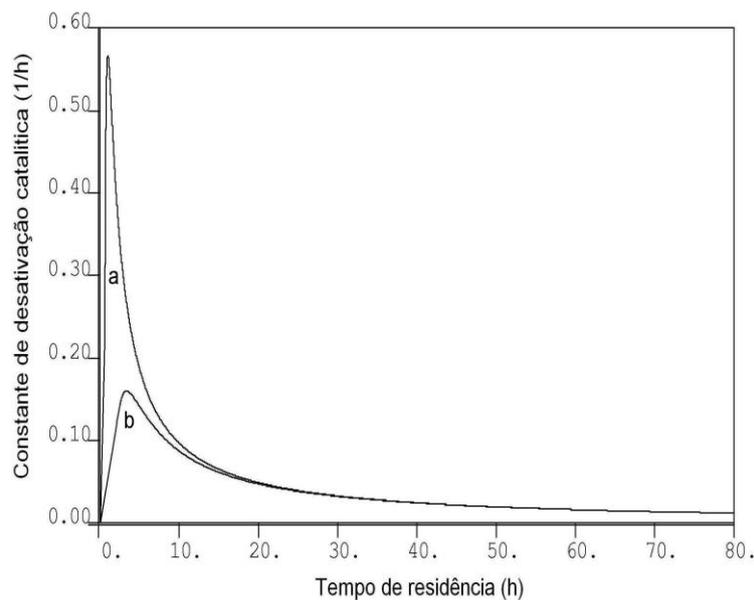


Figura 6.13: Ramos de continuação a dois parâmetros a partir dos pontos limites: tempo de residência *versus* constante de desativação catalítica (a: $K_p = 100.000 \text{ m}^3/\text{kg/h}$, b: $K_p = 20.000 \text{ m}^3/\text{kg/h}$, $V = 95 \text{ m}^3$, $Q_F = 23.066 \text{ kg/h}$, $T_F = 340 \text{ K}$, $\phi_{PF} = 4,189 \times 10^{-03}$, $\phi_{MF} = 0,996$, $\phi_{CATF} = 1,306 \times 10^{-04}$).

6.3.2 Modelagem e simulação do reator com um balanço de energia acoplado

Admite-se neste caso que o processo opera com um sistema de controle real e que o sistema está sujeito a flutuações de temperatura. Embora as flutuações de temperatura admissíveis para o processo devam ser inferiores a 1 °C, é certo que os sistemas de remoção de calor não são ideais e têm capacidade finita. Portanto, o estudo dos efeitos térmicos deve ser considerado. A Figura 6.14 mostra o novo diagrama simplificado do processo para o caso estudado. Para simular condições operacionais em que o desempenho do sistema de controle de temperatura da reação não pode ser considerado perfeito, acoplou-se o balanço de energia ao modelo proposto originalmente por OLIVEIRA *et al.* (2003), além do termo de desativação catalítica (Kd).

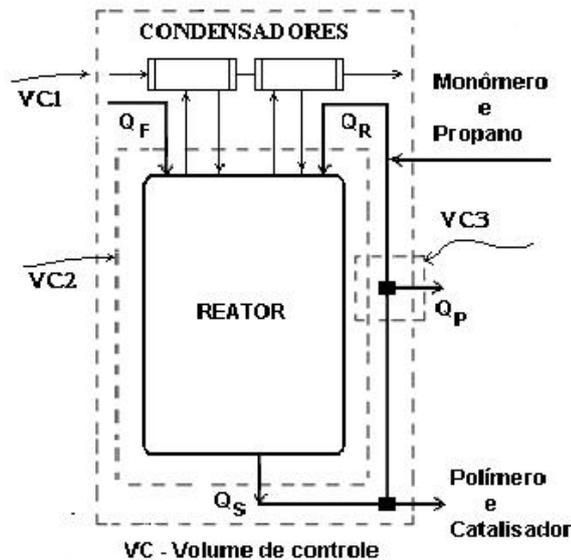


Figura 6.14: Diagrama simplificado do reator CSTR de polimerização de propeno com correntes de reciclo, purga e condensadores de topo.

Desta forma, a equação do balanço de energia é descrita por:

$$\frac{dT(t)}{dt} = \frac{1}{\tau_F} \cdot (T_F - T) + \frac{1}{\tau_R} \cdot (T_R - T) + \frac{(-\Delta H)}{C_p} \cdot K_P \cdot \phi_M(t) \cdot \phi_{CAT}(t) - W \quad (6.30)$$

sendo que W é o termo referente ao calor trocado nos condensadores e ao sub-resfriamento da corrente de propeno recirculado (em parte sub-resfriado nos condensadores, mas na maior parte sub-resfriado por um trocador de calor instalado na corrente de reciclo externo), C_p é o calor específico da mistura nas condições do reator

e $(-\Delta H)$ é o calor de reação. \dot{W} pode ser admitido constante durante a operação se as taxas de recirculação do líquido através dos condensadores são aproximadamente constantes, como de fato são operados os reatores reais, por terem função complementar em relação a principal fonte de remoção do calor do processo, que é o trocador de calor externo. Na prática, muitas vezes isso é verdade porque se controla o nível dos condensadores e as vazões de refluxo. Obviamente, se a temperatura do reator se desvia significativamente do valor de *set-point* desejado, o nível dos condensadores e as vazões de recirculação devem ser alterados. Num primeiro momento, esse laço de controle é desprezado.

6.3.3 Resultados e Discussão

Os dados utilizados para realizar as simulações são apresentados na Tabela 6.2. Os diagramas foram construídos e analisados com seis valores de tempos de residência (τ_F), usando a temperatura do reator como variável de resposta e a constante de desativação catalítica (K_d) como parâmetro principal de continuação.

Tabela 6.2 Dados usados para simulação.

Parâmetros	Símbolo	Valor	Unidade
Fração mássica do monômero	ϕ_{MF}	$9,960 \times 10^{-01}$	-
Fração mássica do catalisador	ϕ_{CATF}	$1,306 \times 10^{-04}$	-
Fração mássica do propano	ϕ_{PF}	$4,189 \times 10^{-03}$	-
Tempo de residência da purga	τ_p	80,99	h
Temperatura de alimentação	T_F	340,15	K
Temperatura do reciclo	T_R	340,15	K
Volume	V	95	m^3
Calor específico da mistura	C_p	$2,931 \times 10^{03}$	J/Kg/K
Entalpia	ΔH	$-1,994 \times 10^{06}$	J/kg
Calor	W	260	K/s

6.3.4. Diagrama de bifurcação

O modelo foi satisfatoriamente implementado no pacote AUTO (DOEDEL *et al.*, 2009). A Figura 6.15 mostra de forma global os ramos de soluções estacionárias estáveis e instáveis, utilizando a constante de desativação catalítica como parâmetro de continuação. Observa-se a partir da Figura 6.15b a existência de uma região operacional em que soluções instáveis podem existir. Foi também manipulado o tempo de residência e observou-se que este parâmetro tem uma forte influência na dinâmica do reator. Neste caso em particular, o aumento do tempo de residência induziu a uma ampliação da região de soluções instáveis levando as temperaturas estacionárias para patamares inferiores.

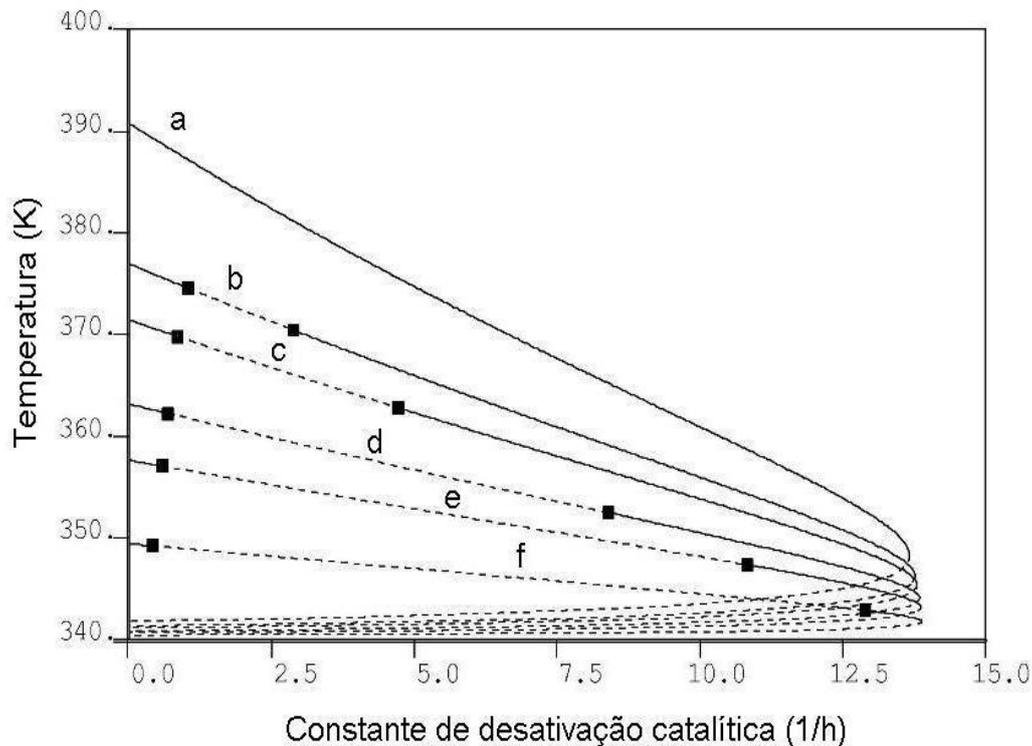


Figura 6.15: Ramos de soluções estacionárias – efeito dos tempos de residência ((a) $\tau_F = 2,35$ h, (b) $\tau_F = 2,40$ h, (c) $\tau_F = 2,42$ h, (d) $\tau_F = 2,45$ h, (e) $\tau_F = 2,47$ h, (f) $\tau_F = 2,50$ h).

Como mostrado na Figura 6.16, múltiplos estados estacionários são observados para diferentes valores de tempos de residência. A curva (a) apresenta fenômenos de ignição e extinção, caracterizados por bifurcação estática com ramos de soluções estáveis (—) e instáveis (----) com a ausência de qualquer tipo de ponto de bifurcação de Hopf. A partir da curva (b), pode-se observar o aparecimento de bifurcações dinâmicas (pontos de bifurcação de Hopf (■), órbitas periódicas estáveis (●●●) e órbitas periódicas instáveis (○○○○)) com o aumento dos tempos de residência. Particularmente, observa-se a existência de larga região operacional em que o aparecimento de soluções periódicas é possível.

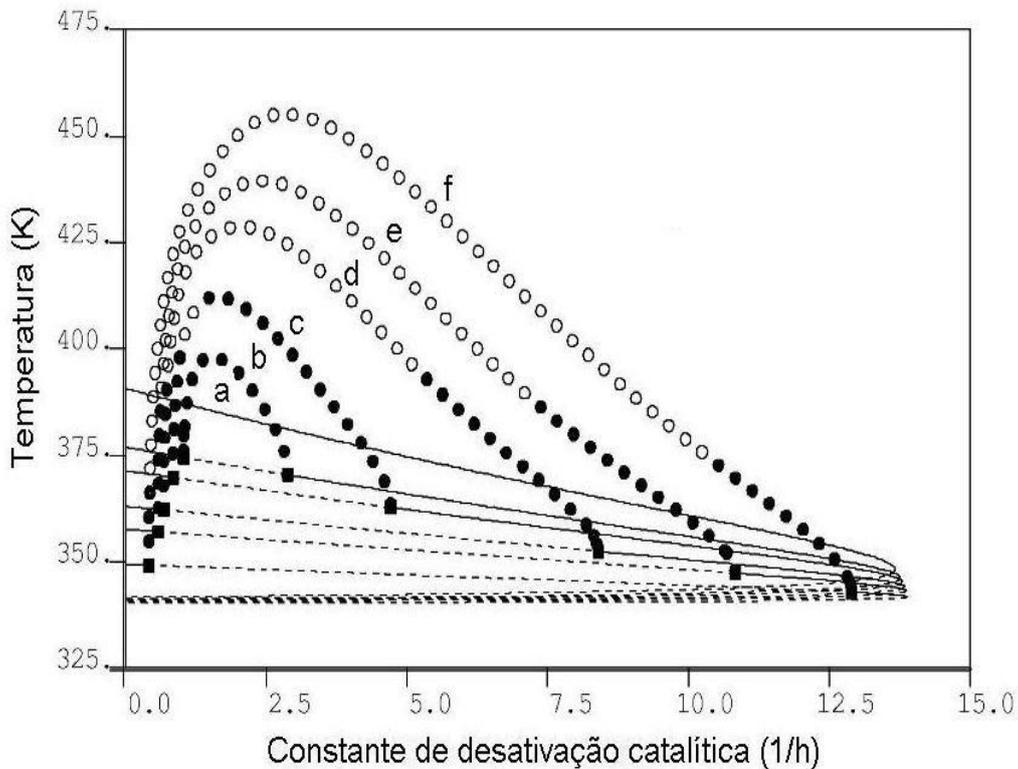


Figura 6.16: Efeito dos tempos de residência sobre as soluções de órbitas periódicas ((a) $\tau_F = 2,35$ h, (b) $\tau_F = 2,40$ h, (c) $\tau_F = 2,42$ h, (d) $\tau_F = 2,45$ h, (e) $\tau_F = 2,47$ h, (f) $\tau_F = 2,50$ h).

A Figura 6.17 mostra individualmente a curva (b) do diagrama de bifurcação da Figura 6.16. Observa-se que a partir do par de pontos de bifurcação de Hopf (HB) detectado emergem ramos de órbitas periódicas estáveis, em que o sistema apresenta soluções oscilatórias com período simples. Soluções semelhantes já foram observadas para muitos conjuntos de sistemas de polimerização (RODRIGUES, 2011; OECHSLER, 2012).

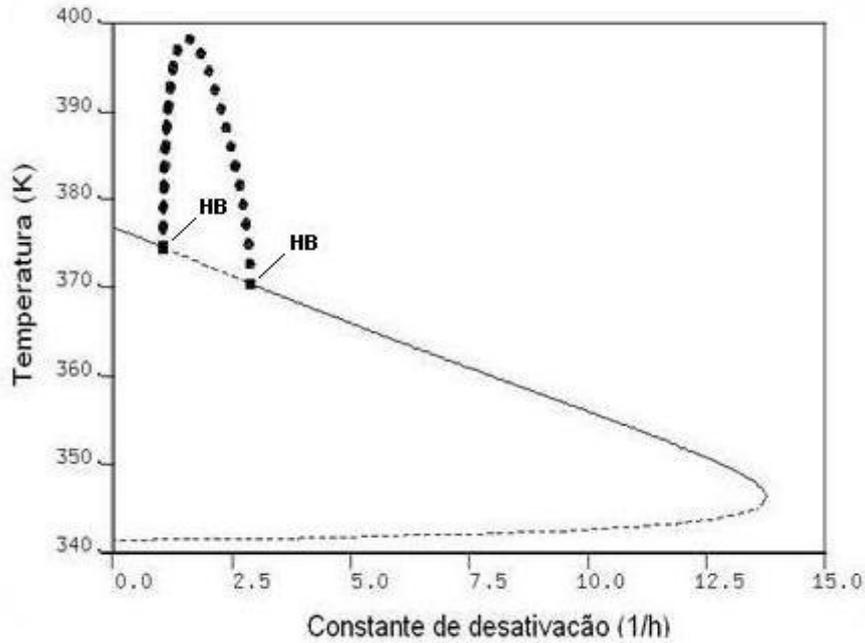


Figura 6.17: Efeito do tempo de residência sobre as soluções de órbitas periódicas ((b) $\tau_F = 2,40$ h).

As Figuras 6.18 a 6.21 mostram os diagramas de bifurcação das curvas (c), (d), (e) e (f). Pode-se observar o aparecimento de soluções das órbitas periódicas instáveis, caracterizado pelos pontos de duplicação de período (PDP) limitados pelo ramo estável de soluções. A existência de pontos de duplicação de período está intimamente relacionada à existência de fenômenos dinâmicos complexos, como caos (SAVI, 2006). É importante ressaltar que soluções similares não foram observadas em nenhum dos casos analisados anteriormente, mostrando que o acoplamento térmico e a existência de limitações às trocas de calor são os fatores que de fato controlam o aparecimento de soluções dinâmicas complexas nesses sistemas de reação. É particularmente importante enfatizar que é a primeira vez em que é reportada a existência de soluções dinâmicas complexas em sistemas de polimerização de propeno. A partir dos pontos de duplicação de período, novas órbitas periódicas foram então calculadas com auxílio do AUTO, sendo identificadas cascatas de duplicação de período (ou seja, novos pontos de duplicação de período) que podem eventualmente levar ao comportamento caótico (RODRIGUES, 2011; OECHSLER, 2012).

(1)

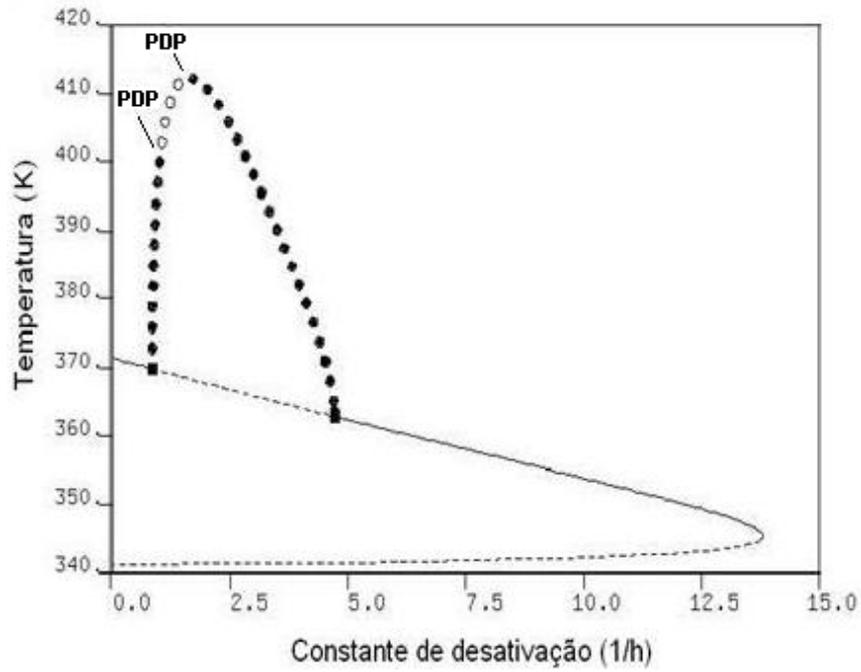


Figura 6.18: Efeito do tempo de residência sobre as soluções de órbitas periódicas ((c) $\tau_F = 2,42$ h).

(2)

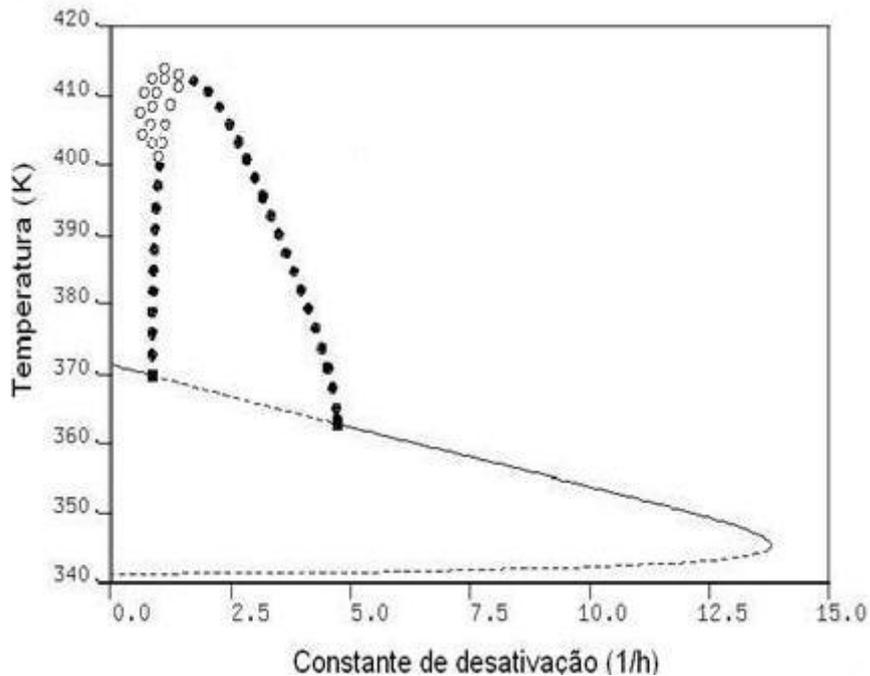


Figura 6.18: Diagrama de bifurcação do tipo duplicação de período ((c) $\tau_F = 2,42$ h).

(1)

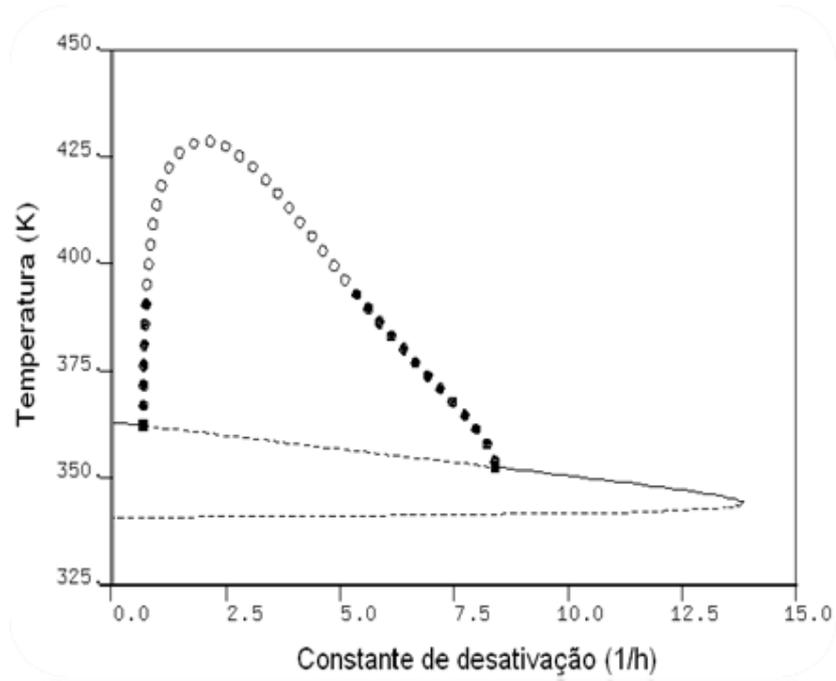


Figura 6.19: Efeito do tempo de residência sobre as soluções de órbitas periódicas ((d) $\tau_F = 2,45$ h).

(2)

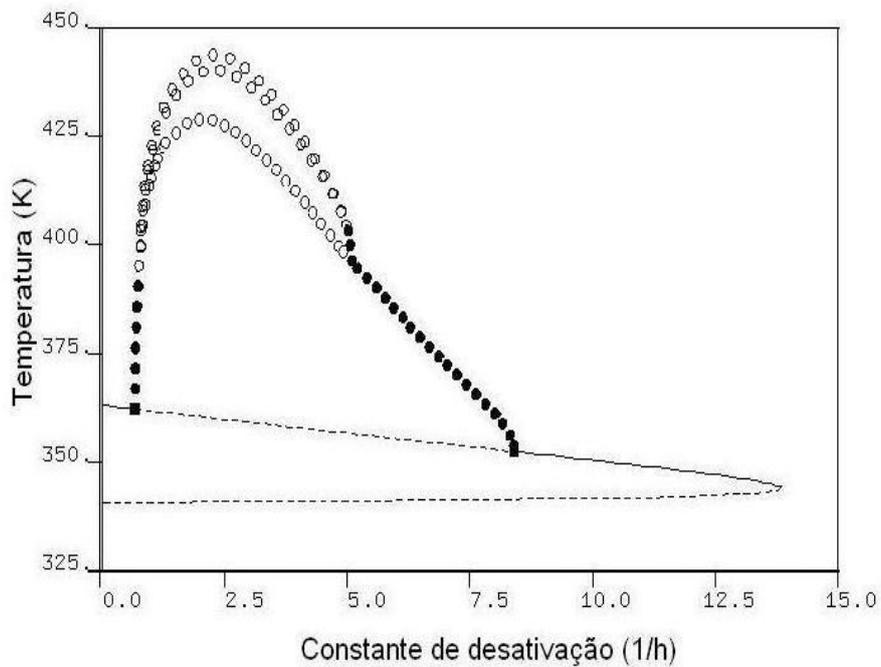


Figura 6.19: Diagrama de bifurcação do tipo duplicação de período ((d) $\tau_F = 2,45$ h).

(1)

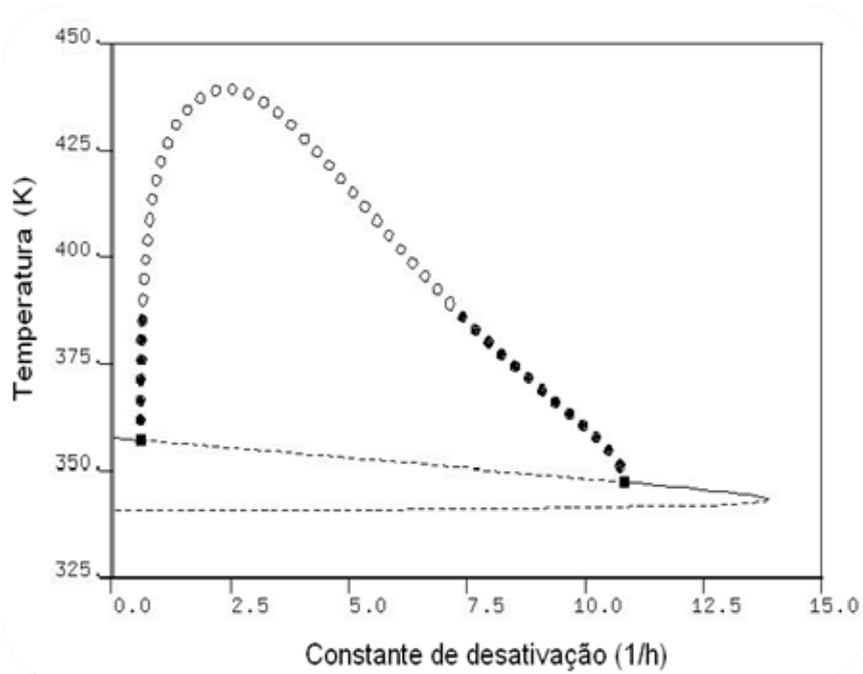


Figura 6.20: Efeito do tempo de residência sobre as soluções de órbitas periódicas ((e) $\tau_F = 2,47$ h).

(2)

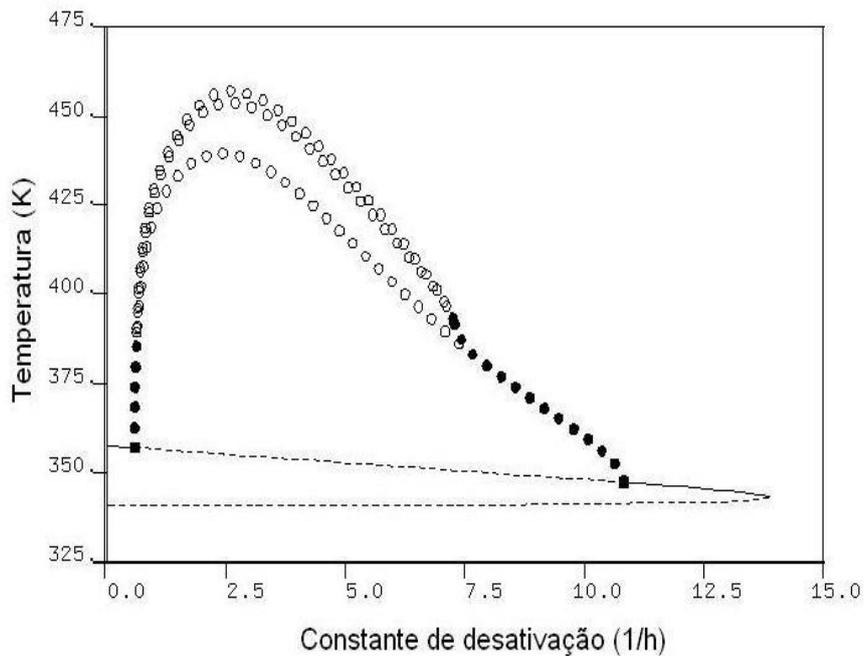


Figura 6.20: Diagrama de bifurcação do tipo duplicação de período ((e) $\tau_F = 2,47$ h).

(1)

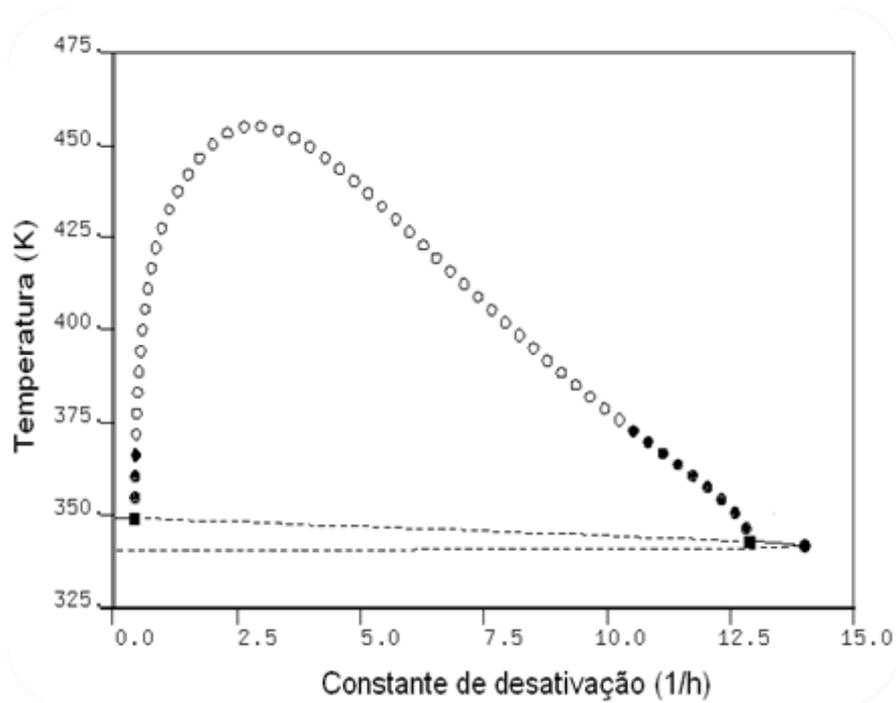


Figura 6.21: Efeito do tempo de residência sobre as soluções de órbitas periódicas ((f) $\tau_F = 2,50$ h).

(2)

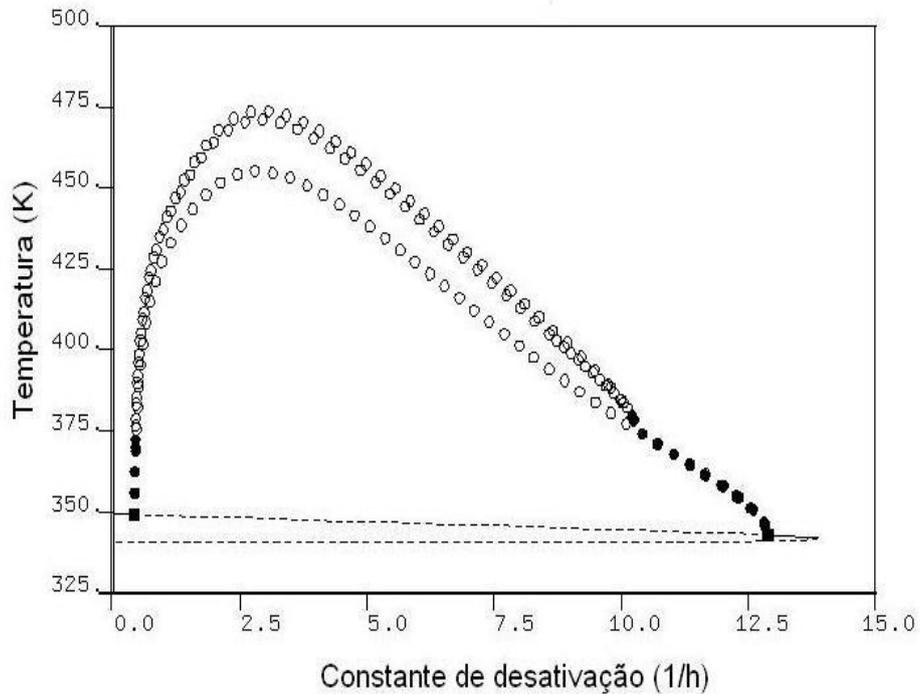


Figura 6.21: Diagrama de bifurcação do tipo duplicação de período ((f) $\tau_F = 2,50$ h).

Como não é possível investigar a existência de oscilações periódicas de período elevado nem de oscilações aperiódicas no AUTO, após a análise de bifurcações conduzida no AUTO, foi feita uma investigação numérica das trajetórias dinâmicas relacionadas aos ramos de soluções de órbitas periódicas estáveis e instáveis apresentadas na Figura 6.16. Os diagramas de bifurcação do tipo árvore foram construídos a partir de um programa escrito em Fortran®, em que foram inseridas perturbações sequenciais na constante de desativação ao longo de toda a faixa de condições operacionais compreendida entre os pontos de bifurcação de Hopf identificados com o AUTO. Para cada condição operacional considerada, foram registrados os diferentes pontos de máximo (ou de máximo e de mínimo) das soluções oscilatórias observados ao longo do tempo a partir de simulações dinâmicas, como discutido no Capítulo 5. Esses diagramas estão mostrados na Figura 6.22 e exibem uma sequência de bifurcações dinâmicas bastante complexa, ilustrando inclusive a rota de duplicação de período que leva ao comportamento caótico no sistema.

(1)

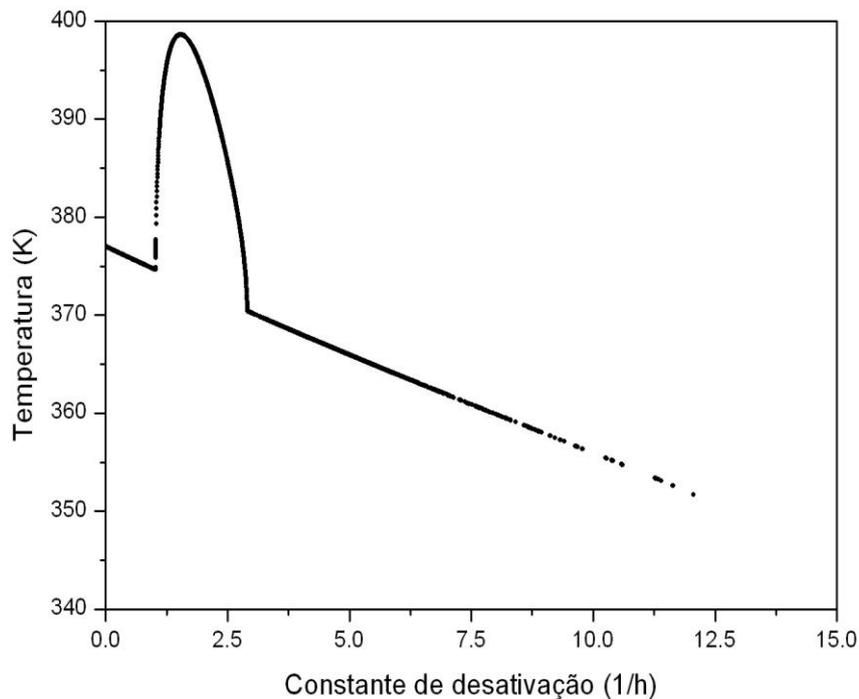


Figura 6.22: Diagrama de bifurcação ilustrando a rota para o caos ((b) $\tau_F = 2,40$ h).

(2)

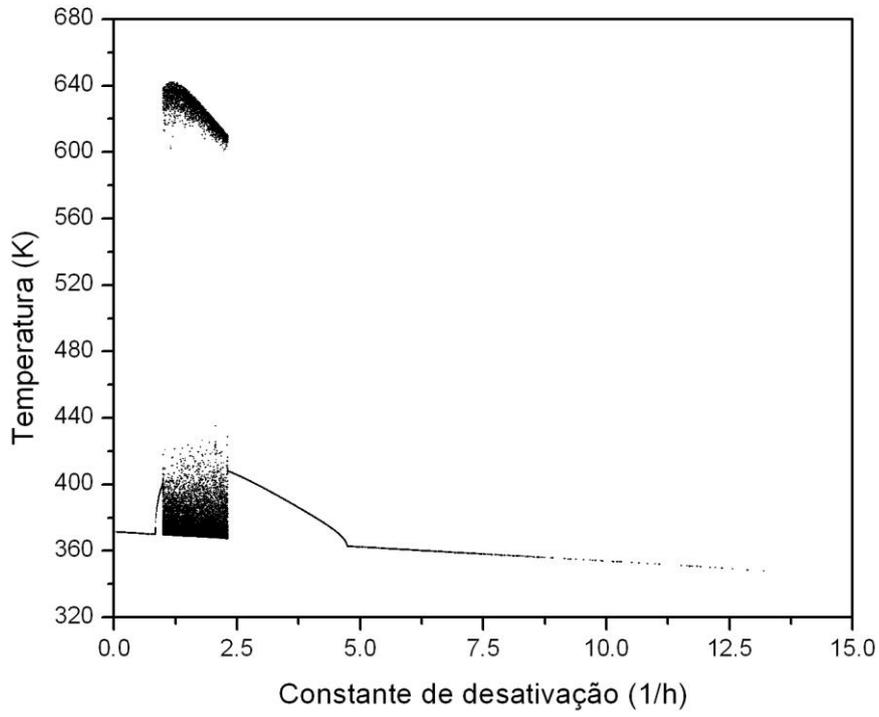


Figura 6.22: Continuação ((c) $\tau_F = 2,42$ h).

(3)

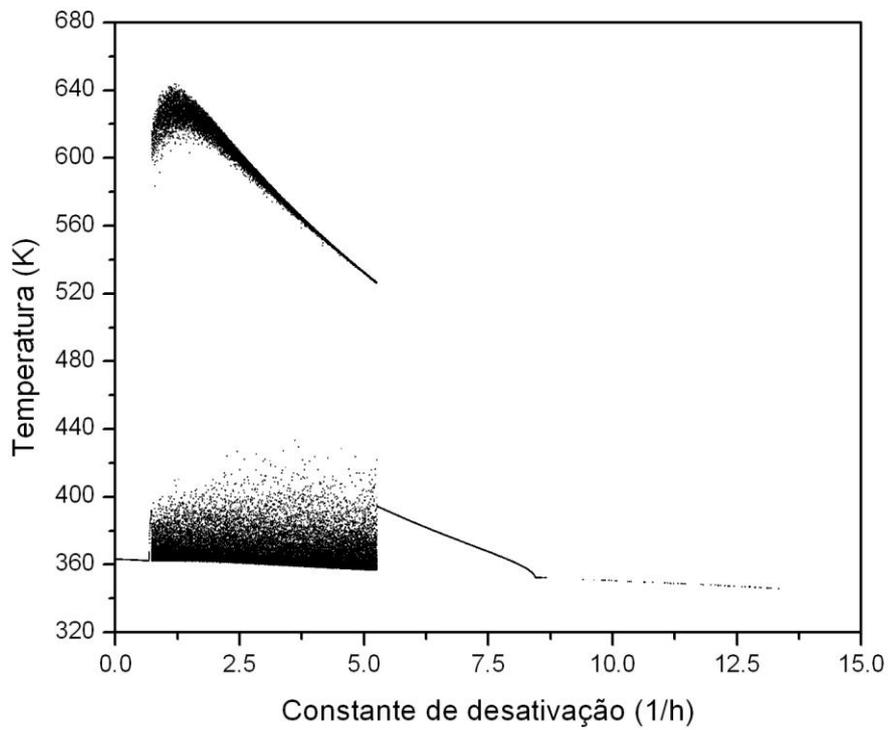


Figura 6.22: Continuação ((d) $\tau_F = 2,45$ h).

(4)

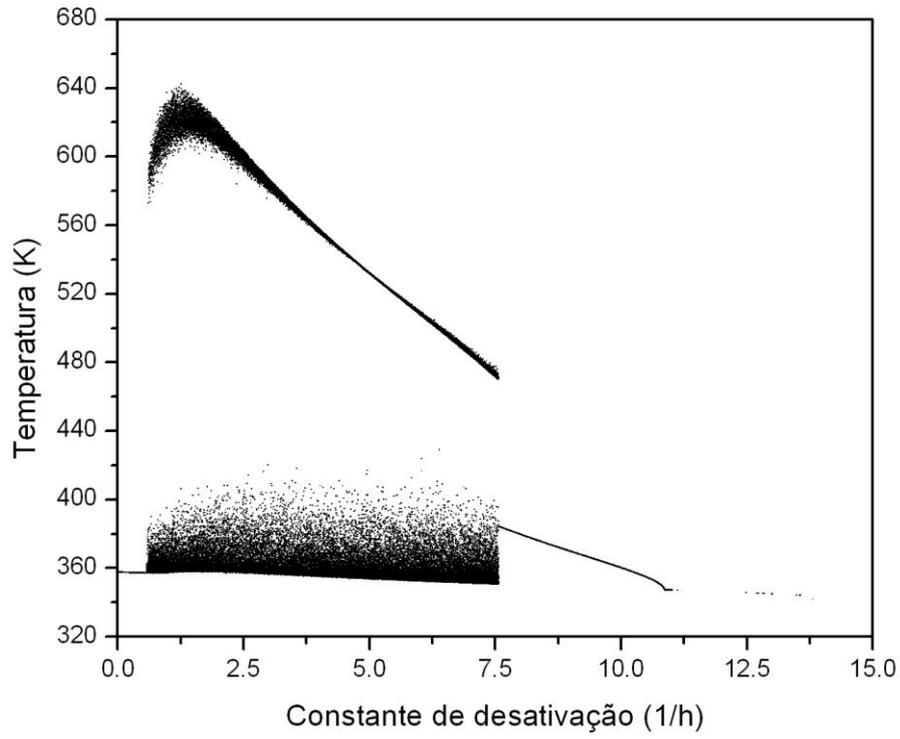


Figura 6.22: Continuação ((e) $\tau_F = 2,47$ h).

(5)

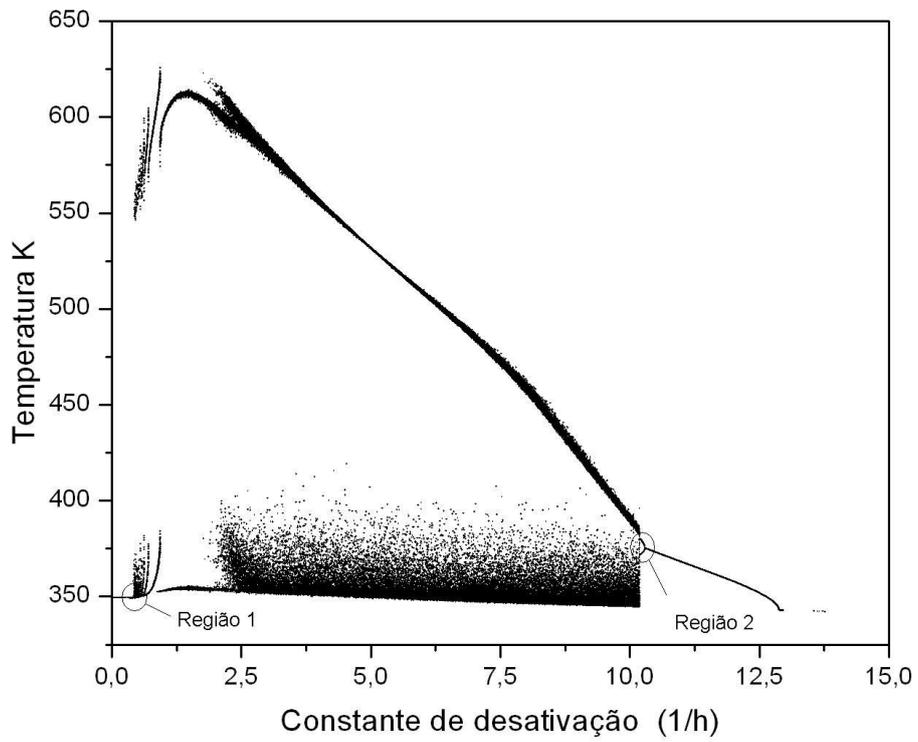


Figura 6.22: Continuação ((f) $\tau_F = 2,50$ h).

Para uma análise mais detalhada, são apresentados os diagramas de bifurcação e para corroborar com os resultados ilustrados são apresentadas as simulações dinâmicas e os respectivos plano de fases. É explorado a região 1 da Figura 6.22 utilizando como referência a curva (f) com $\tau_F = 2,50$ h para confirmar a existência de soluções caóticas. As Figuras 6.23 a 6.25 mostram a ocorrência de oscilações simples com período 1 em uma faixa do parâmetro do sistema. Nota-se a partir da Figura 6.26 a ocorrência de oscilações complexas e que a instabilidade caótica se desenvolve via duplicação de período e que pequenas variações na constante de desativação catalítica tendem a aumentar o número de períodos rumo ao comportamento caótico. Nestes diagramas, são apresentados os valores mínimos de temperatura de oscilação, à medida que se varia a constante de desativação. Dessa forma, é possível visualizar uma bifurcação na temperatura, que é caracterizada pelo aparecimento de dois mínimos (Figuras 6.26 a 6.28), seguida de sucessivas duplicações de período que, ao serem repetidas em cascata, levam ao surgimento do caos (Figuras 6.29 a 6.37).

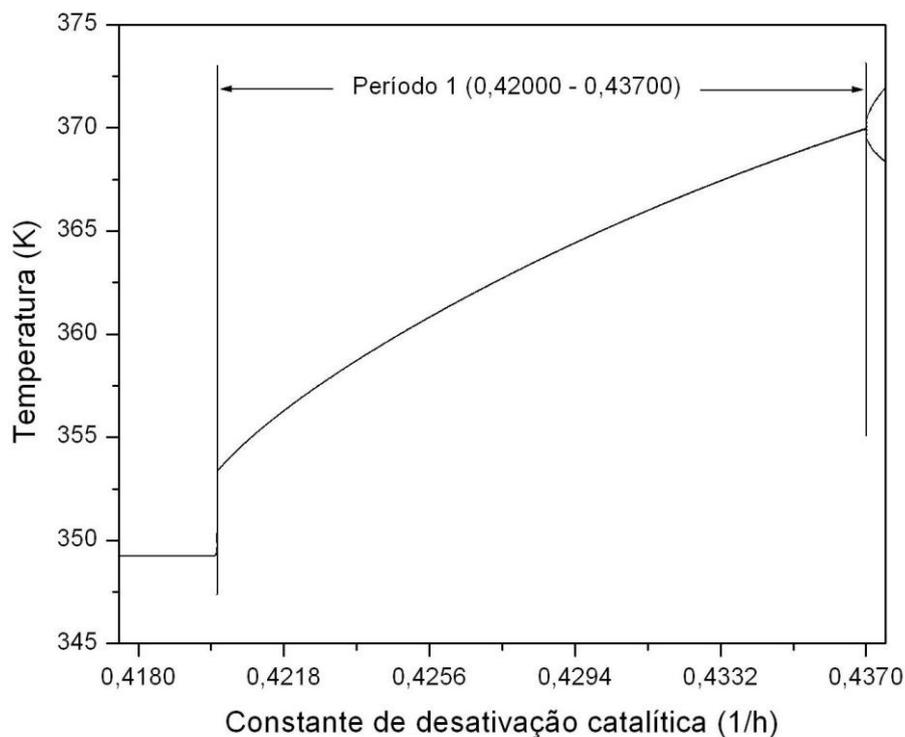


Figura 6.23: Diagrama de bifurcação ilustrando a rota para o caos (Período 1).

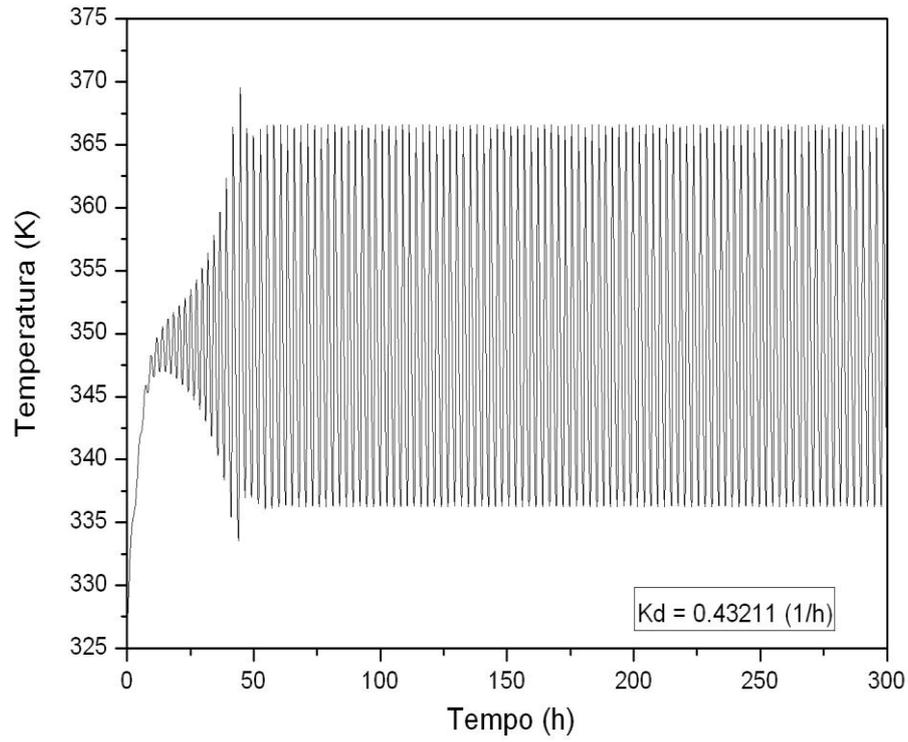
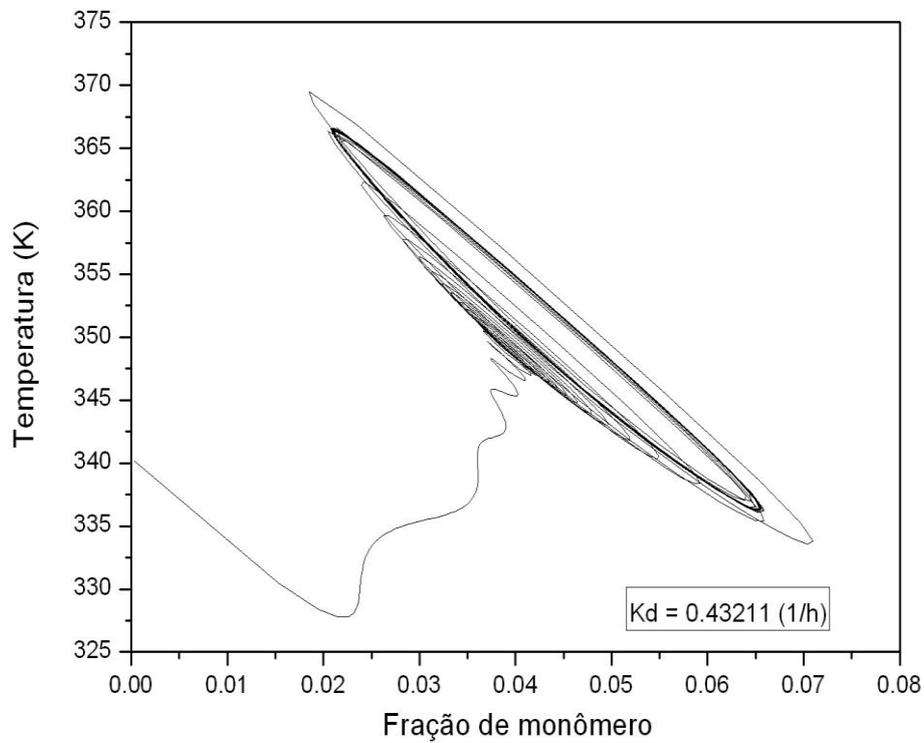


Figura 6.24: Simulação dinâmica do reator.

(1)

Figura 6.25: Plano de fases em relação à temperatura *versus* fração de monômero.

(2)

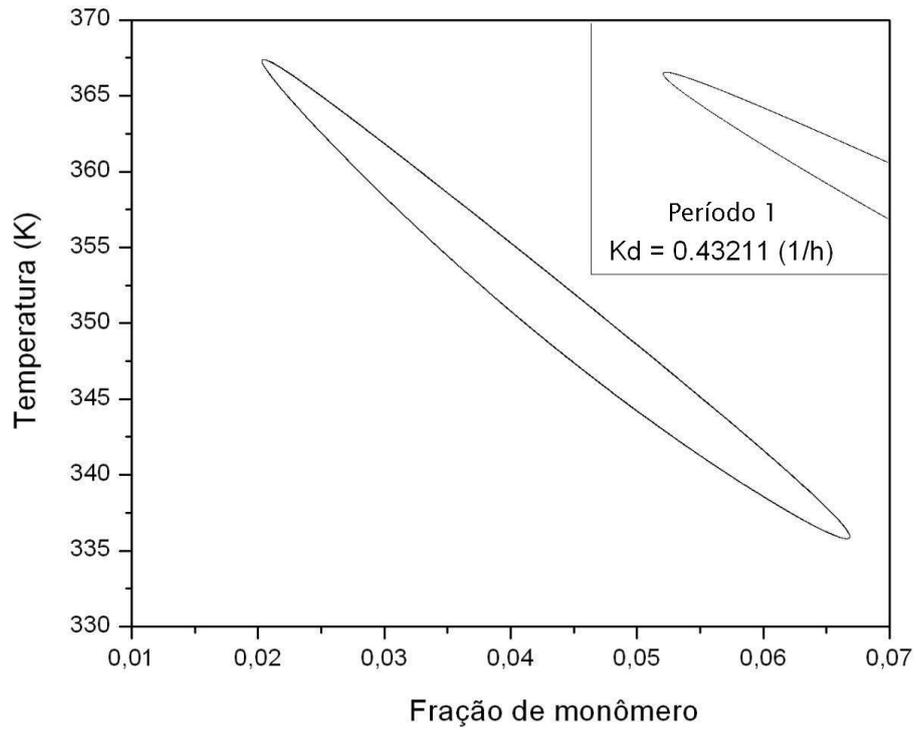


Figura 6.25: Continuação.

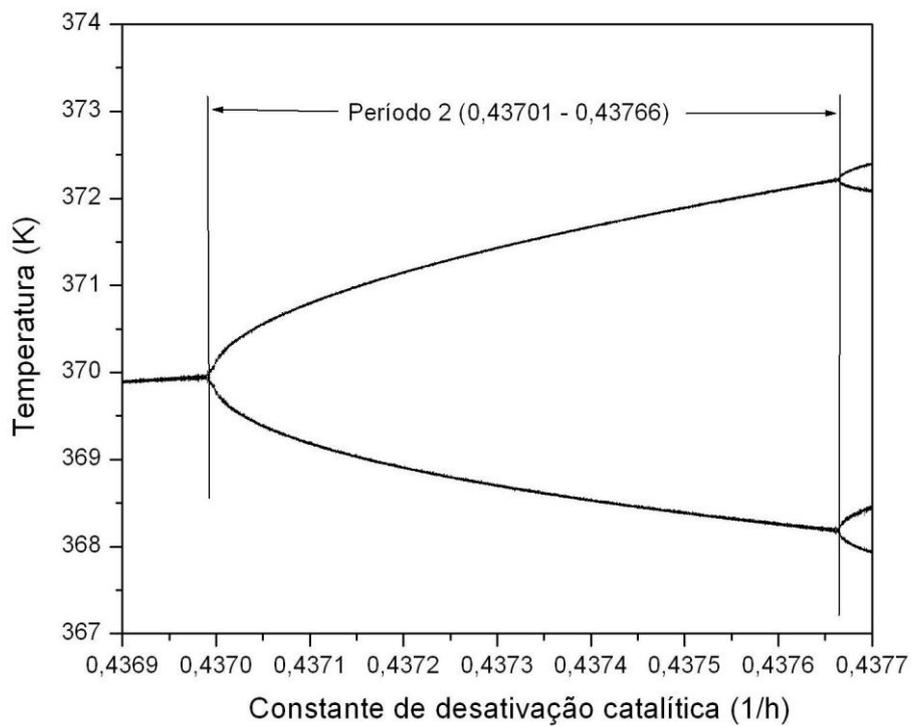


Figura 6.26: Diagrama de bifurcação ilustrando a rota para o caos (Período 2).

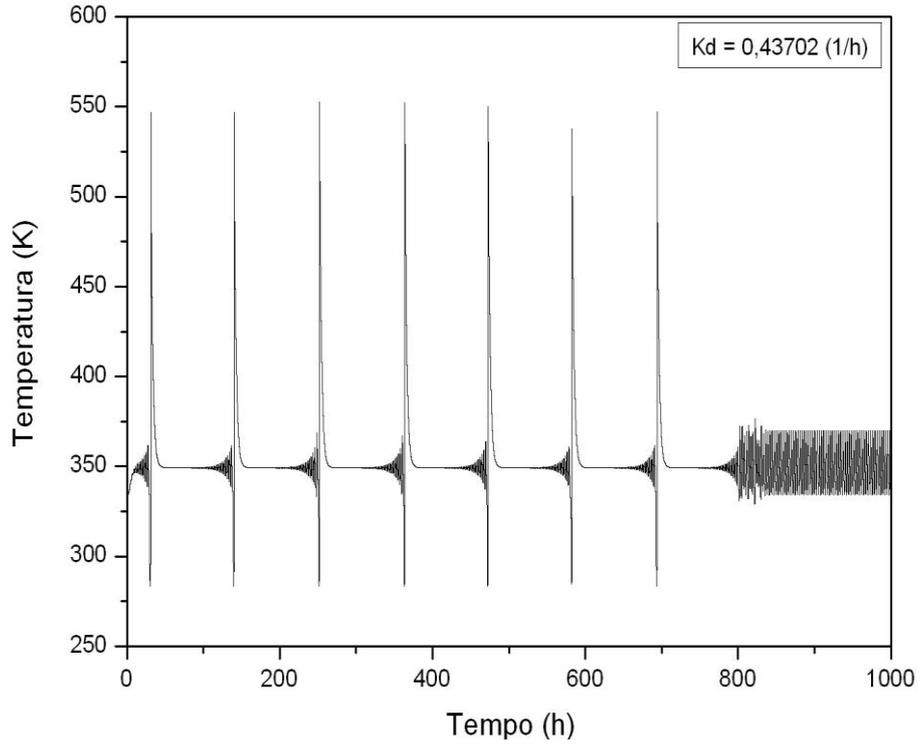


Figura 6.27: Simulação dinâmica do reator.

(1)

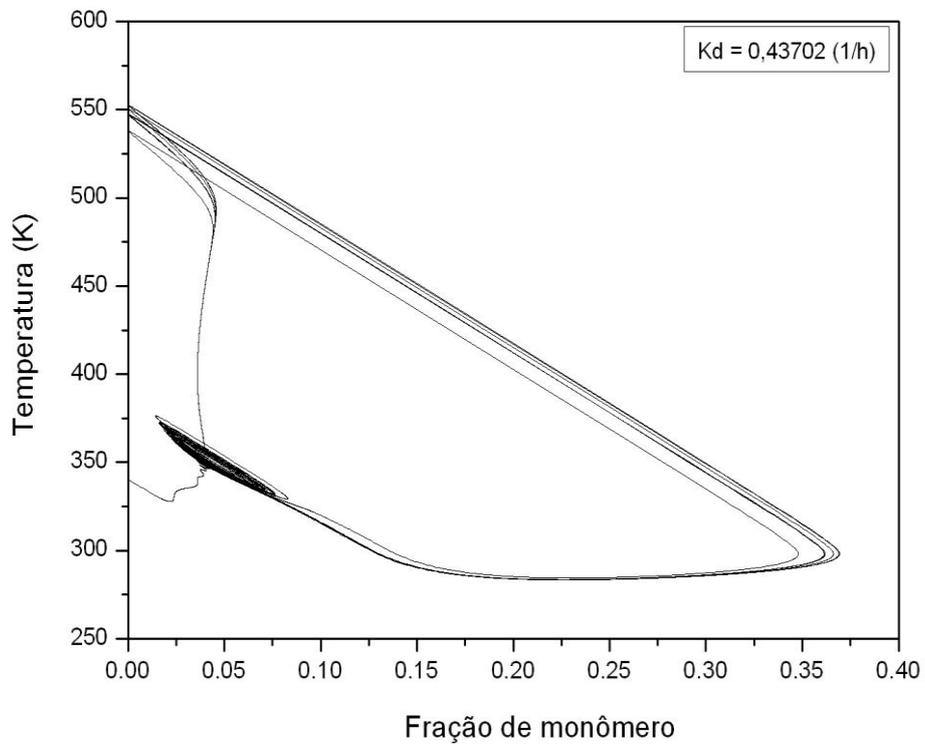


Figura 6.28: Plano de fases em relação à temperatura *versus* fração de monômero.

(2)

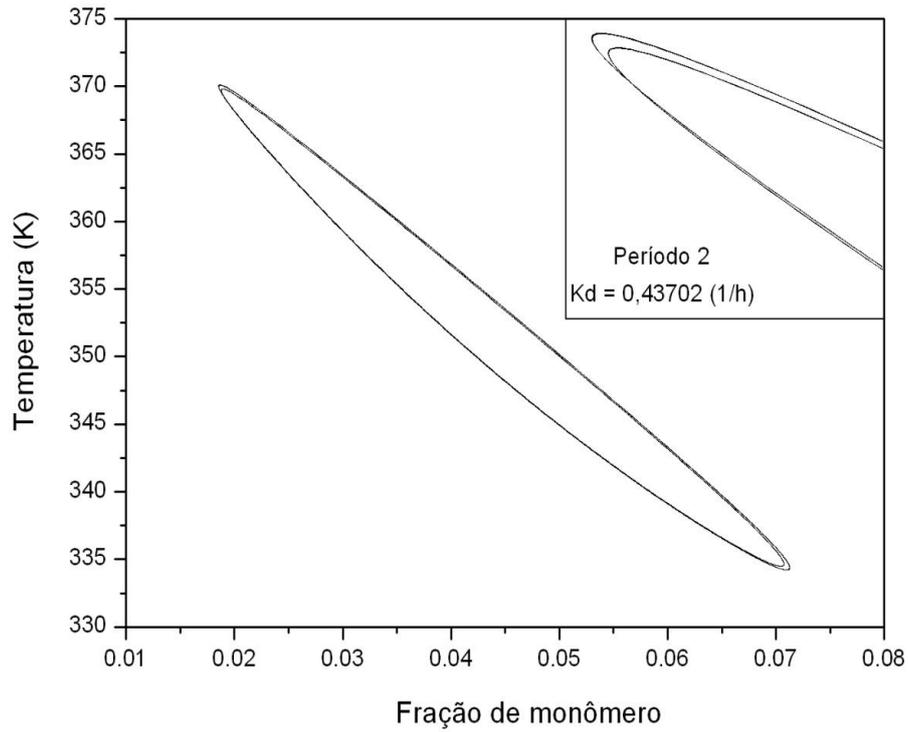


Figura 6.28: Continuação.

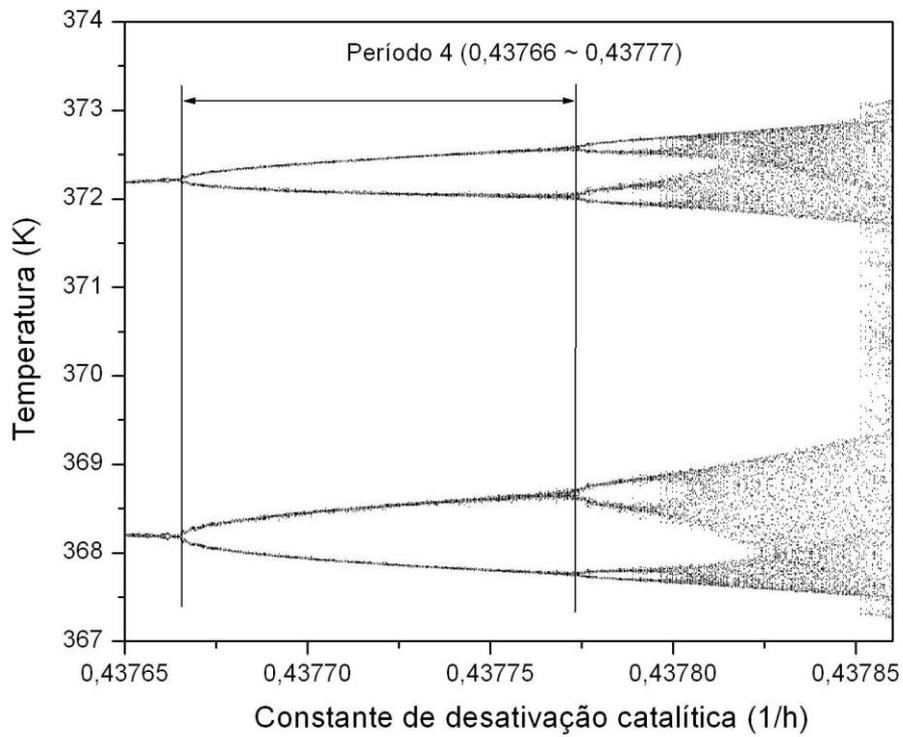


Figura 6.29: Diagrama de bifurcação ilustrando a rota para o caos (Período 4).

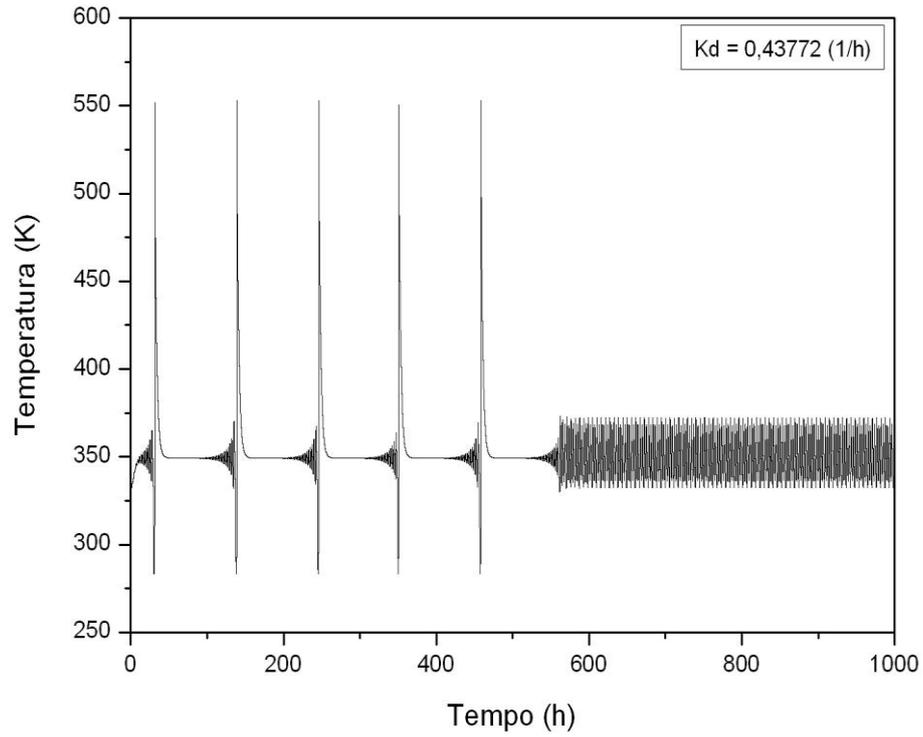


Figura 6.30: Simulação dinâmica do reator.

(1)

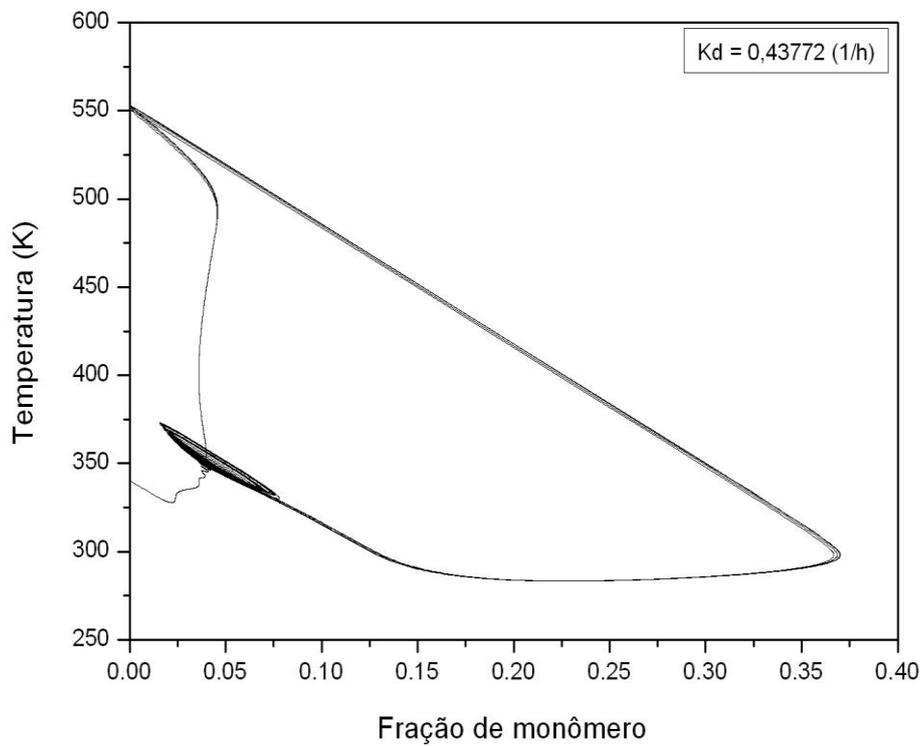


Figura 6.31: Plano de fases em relação à temperatura *versus* fração de monômero.

(2)

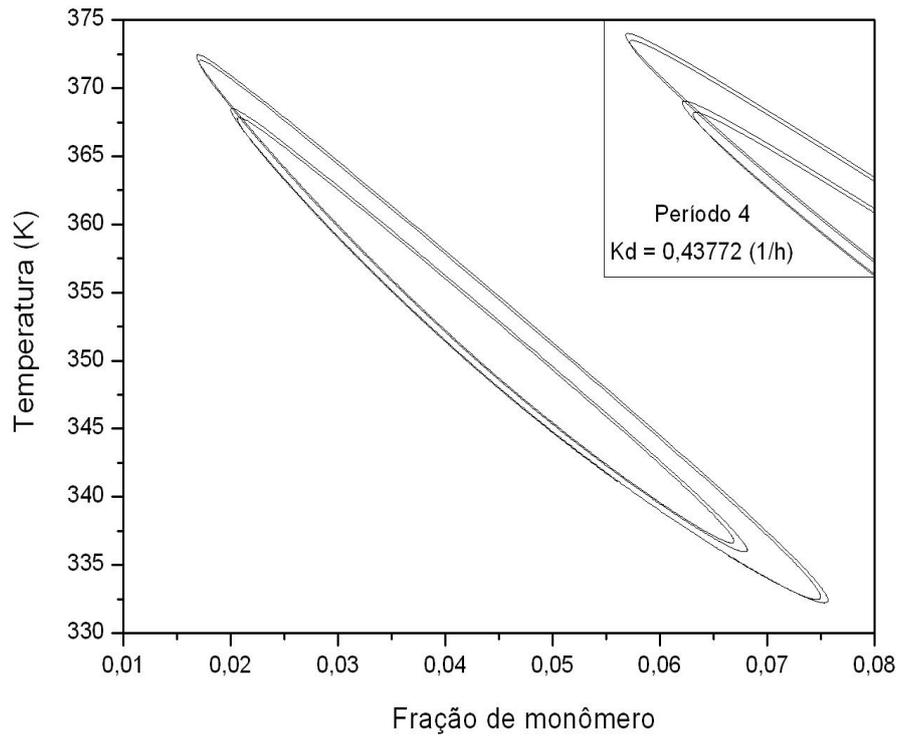


Figura 6.31: Continuação.

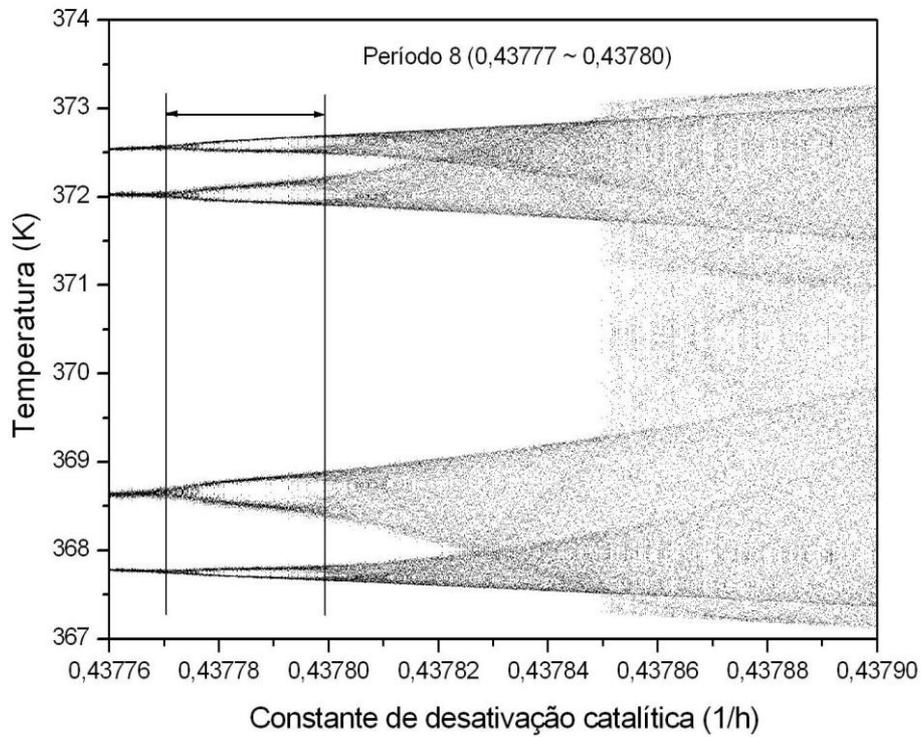


Figura 6.32: Diagrama de bifurcação ilustrando a rota para o caos (Período 8).

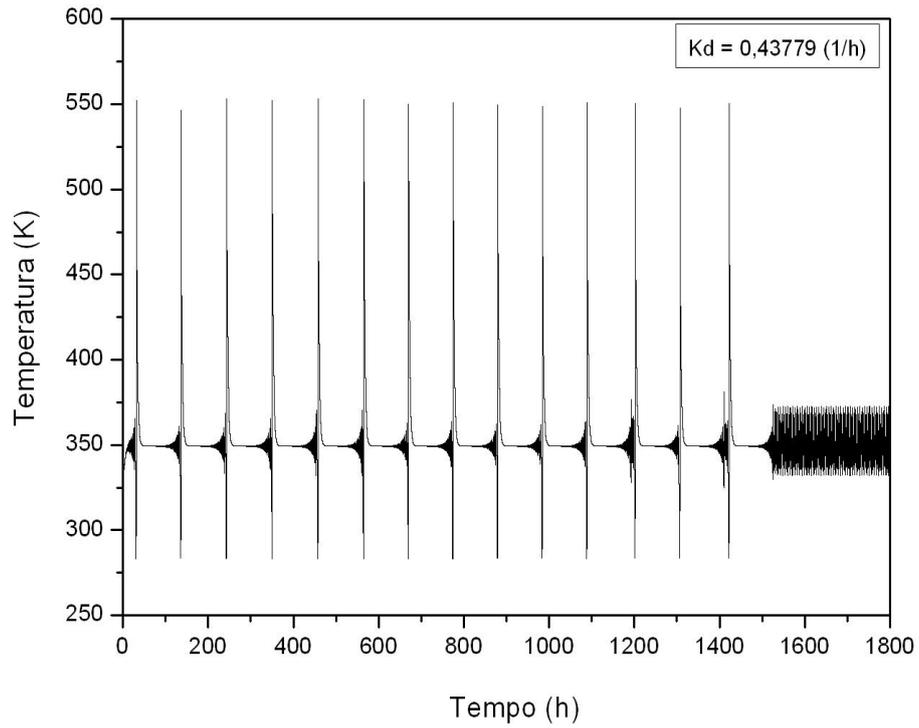


Figura 6.33: Simulação dinâmica do reator.

(1)

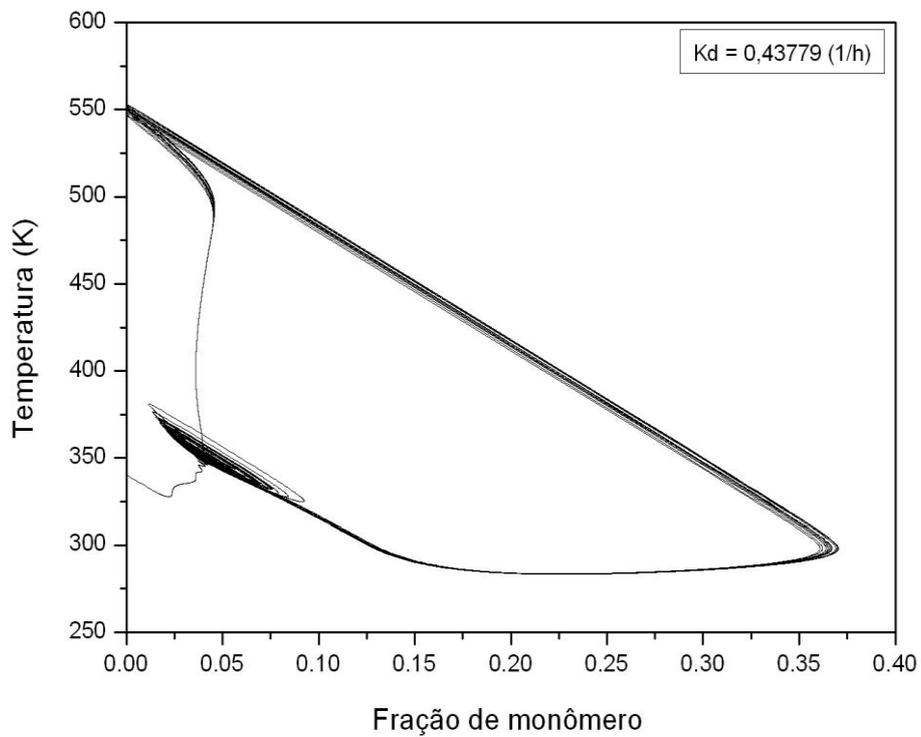


Figura 6.34: Plano de fases em relação à temperatura *versus* fração de monômero.

(2)

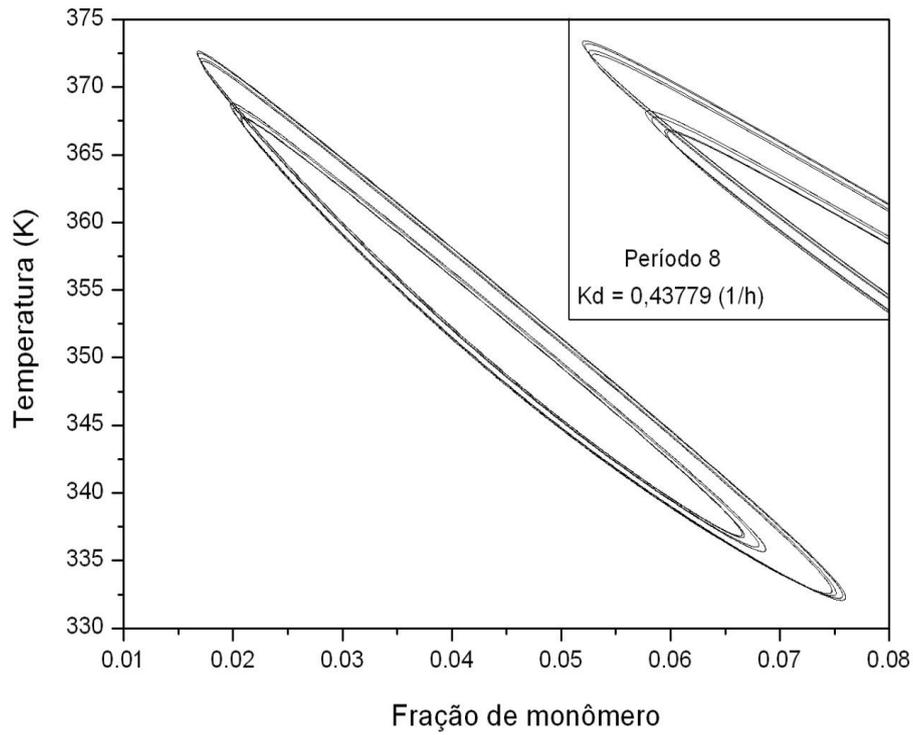


Figura 6.34: Continuação.

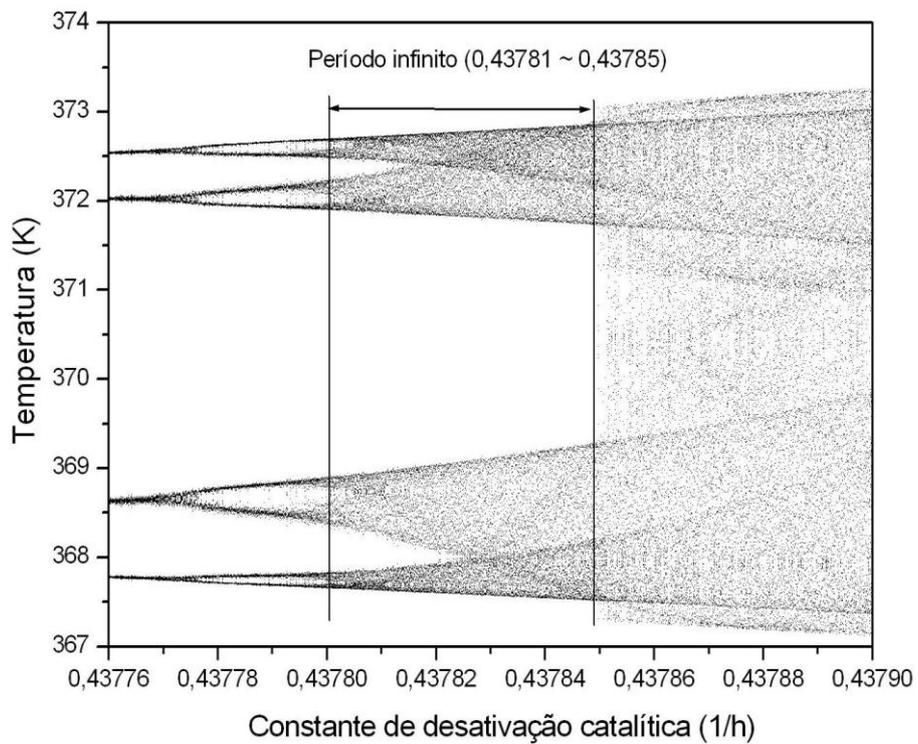


Figura 6.35: Diagrama de bifurcação ilustrando a rota para o caos (Período infinito).

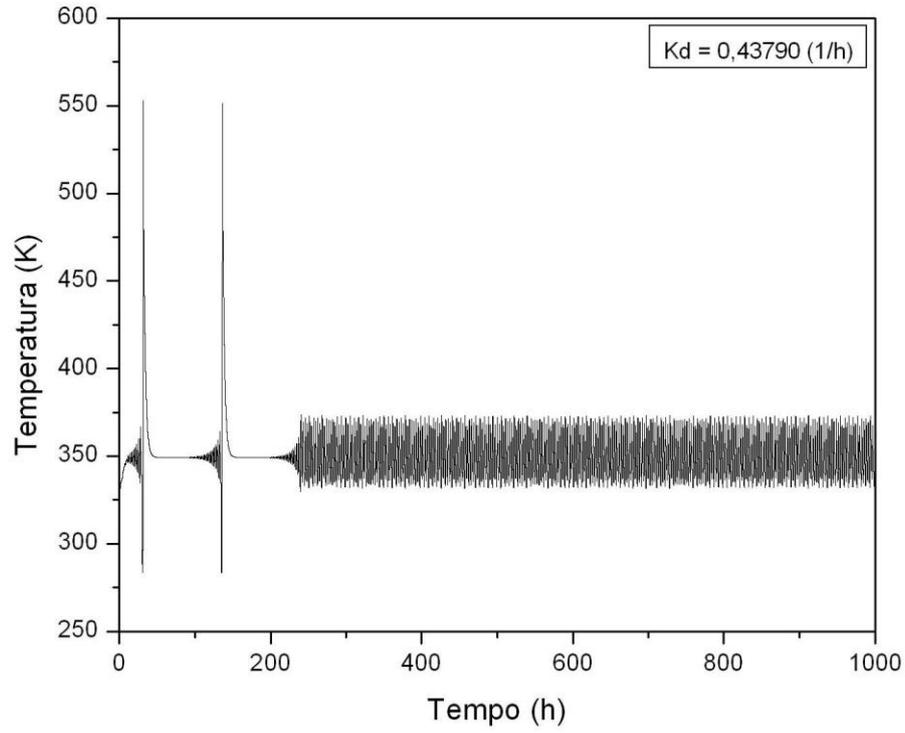


Figura 6.36: Simulação dinâmica do reator.

(1)

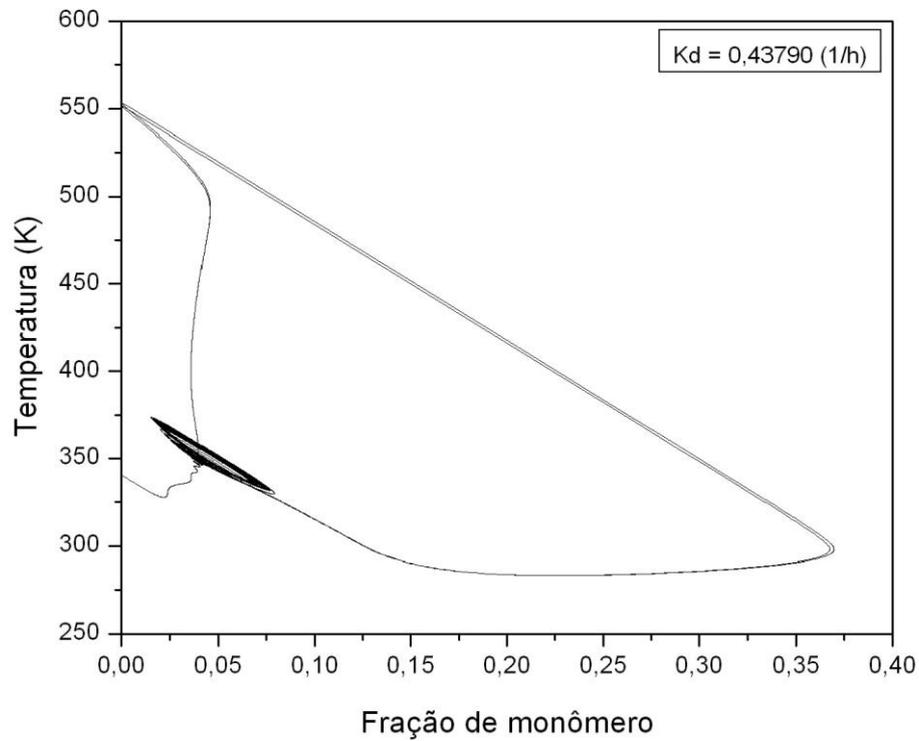


Figura 6.37: Plano de fases em relação à temperatura *versus* fração de monômero.

(2)

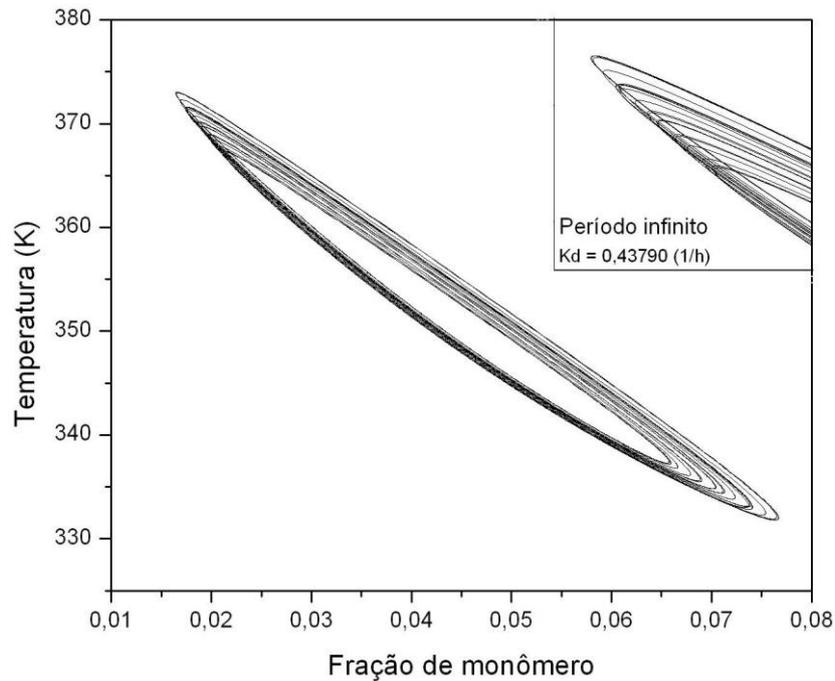


Figura 6.37: Continuação.

Os diagramas de bifurcação mostrados na Figura 6.38 exploram a região 2 da Figura 6.22 utilizando como referência a curva (f) com $\tau_F = 2,50$ h. A finalidade é visualizar que o sistema fica sujeito ao aparecimento de bifurcações de duplicação de período reversas, observando-se soluções dinâmicas oscilatórias com período oito, quatro e dois, respectivamente.

A Figura 6.39 mostra a sequência mais complexa de fenômenos observados. Verifica-se nesta sequência o aparecimento de janelas periódicas imersas na região de comportamento caótico, com períodos de oscilações iguais a 9, 6 e 5. O aparecimento de janelas de periodicidade no meio da região caótica é um dos fenômenos mais característicos do comportamento caótico (PINTO, 1991). A Figura 6.39 mostra também que à medida que se aumenta a desativação catalítica, o movimento caótico se espalha para o ramo de soluções periódicas.

A Figura 6.40 mostra, através de mapeamentos recursivos, que o aparecimento de janelas de periodicidade se dá sempre através de bifurcações tangentes; ou seja, através de regiões laminares típicas do movimento caótico-intermitente (PINTO, 1991). Ainda, explorando o movimento caótico-intermitente a Figura 6.41 mostra a existência de lâminas múltiplas do diagrama recursivo.

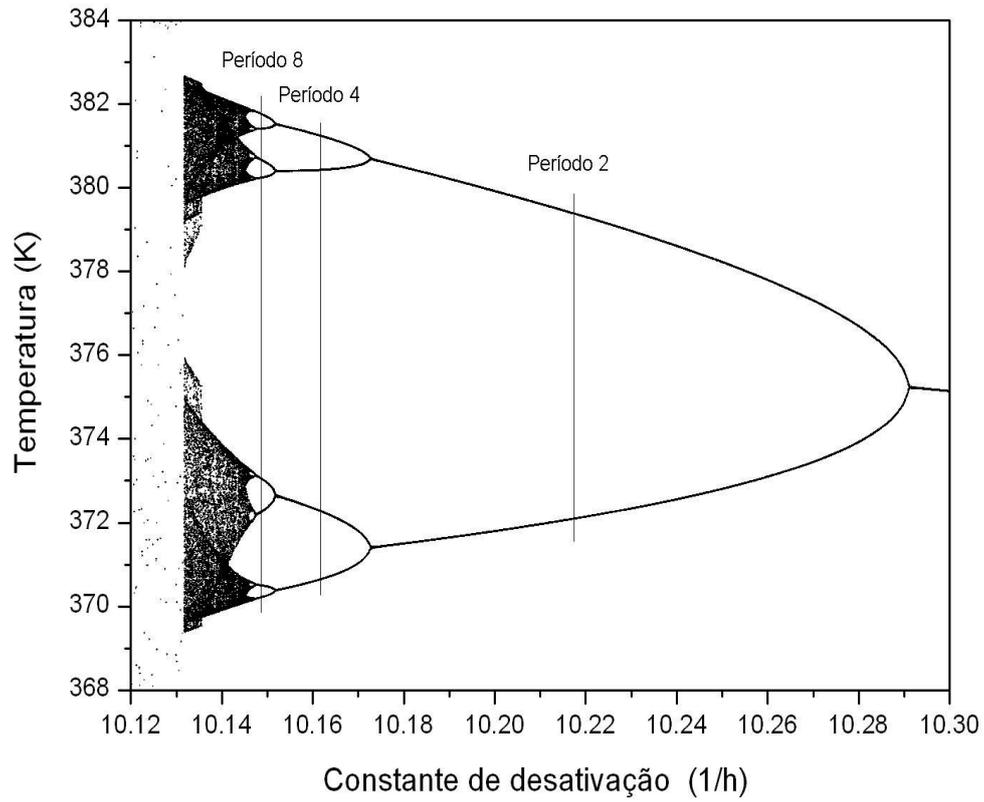


Figura 6.38: Diagrama de bifurcação ilustrando a presença de bifurcações de duplicação de período reversa.

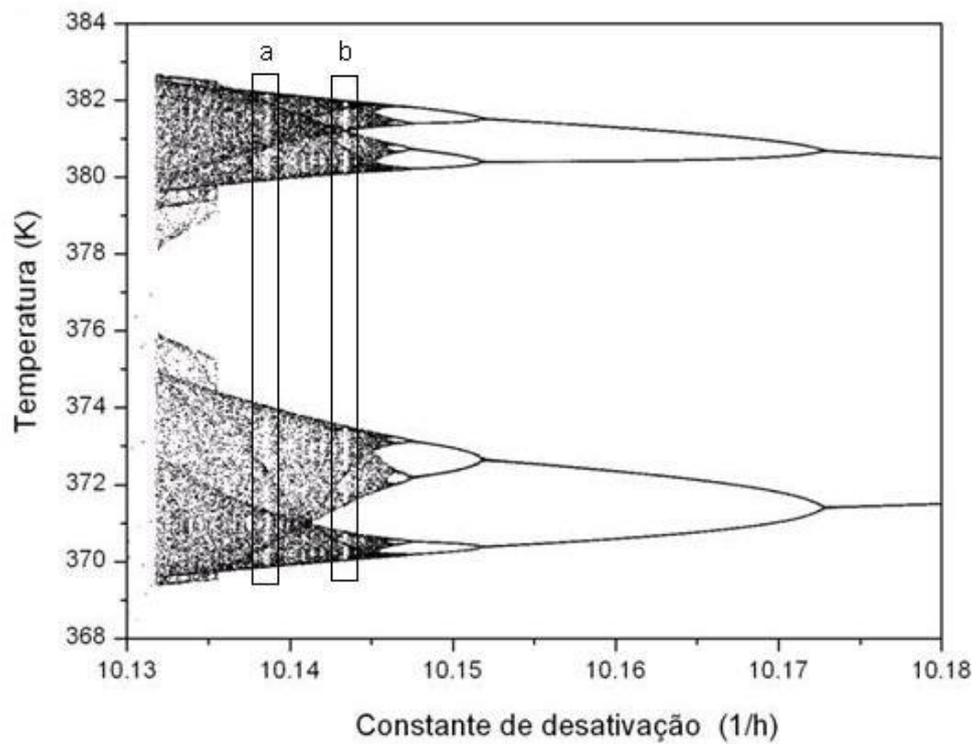
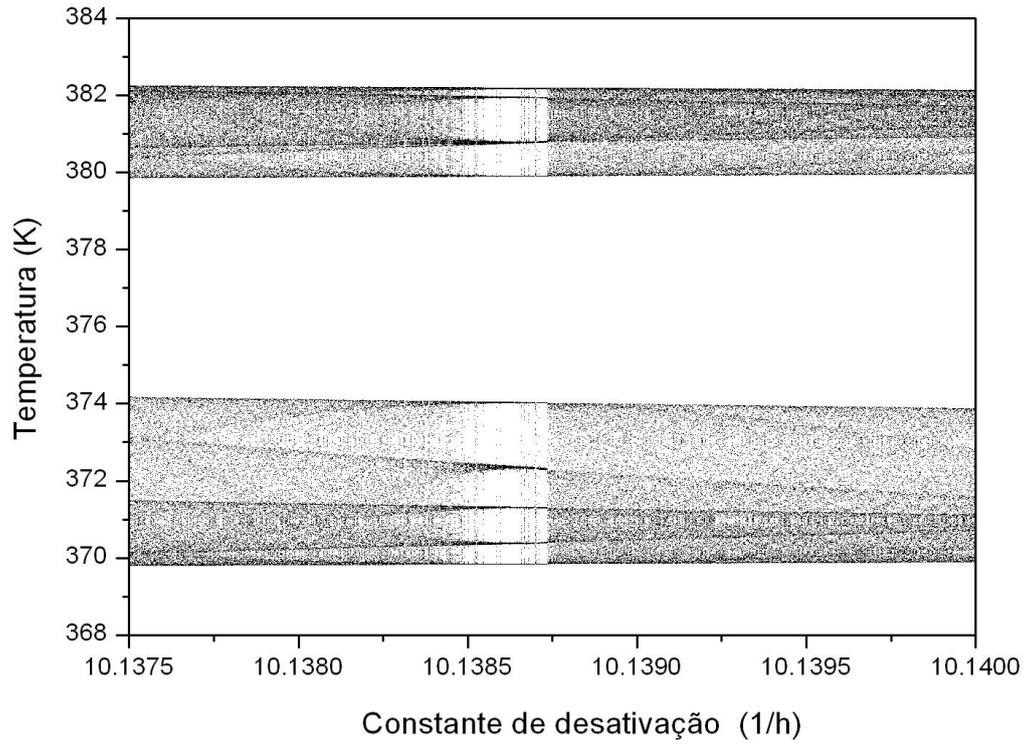


Figura 6.39: Diagrama de bifurcação ilustrando a presença de janelas de estabilidade.

(a)



(b)

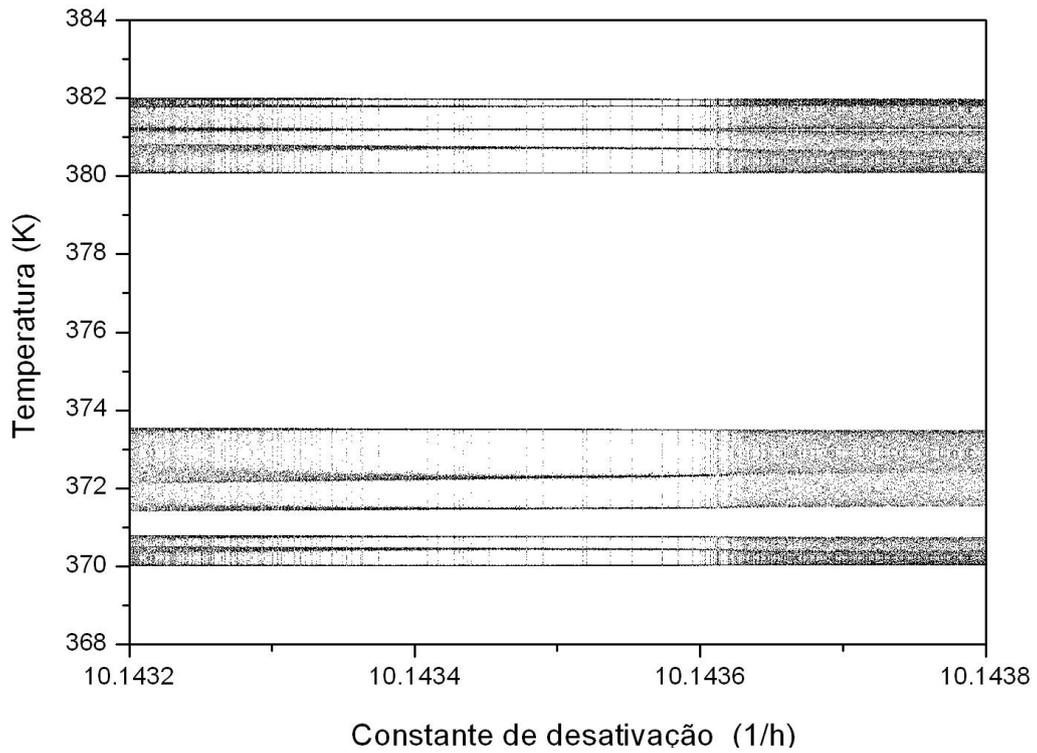
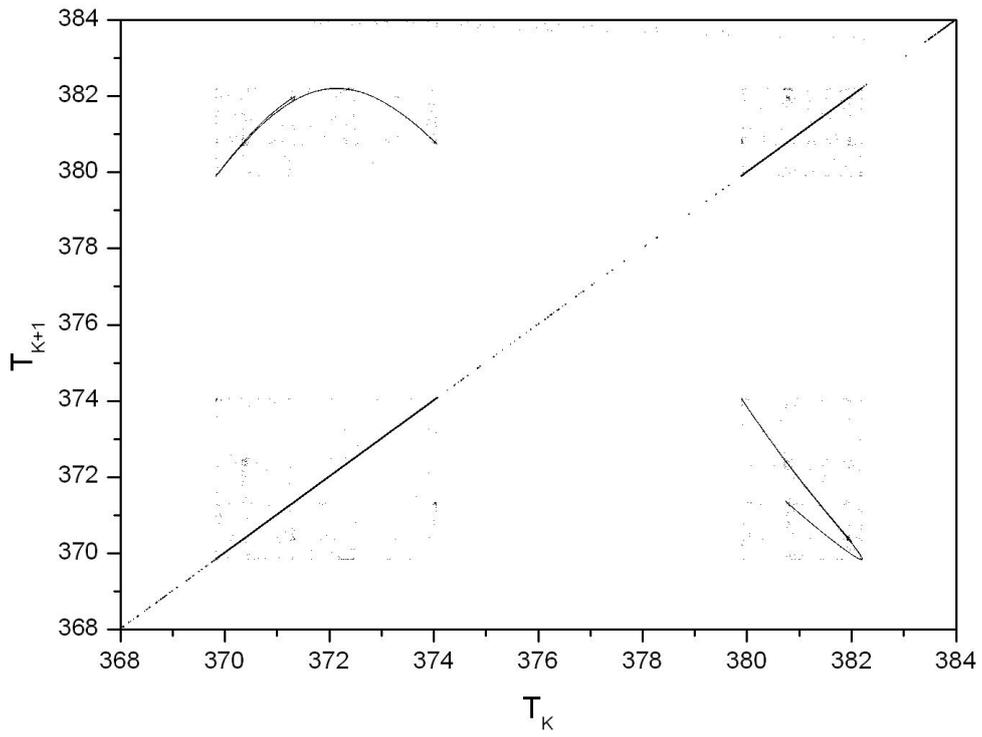


Figura 6.39: Ampliação.

(a)



(b)

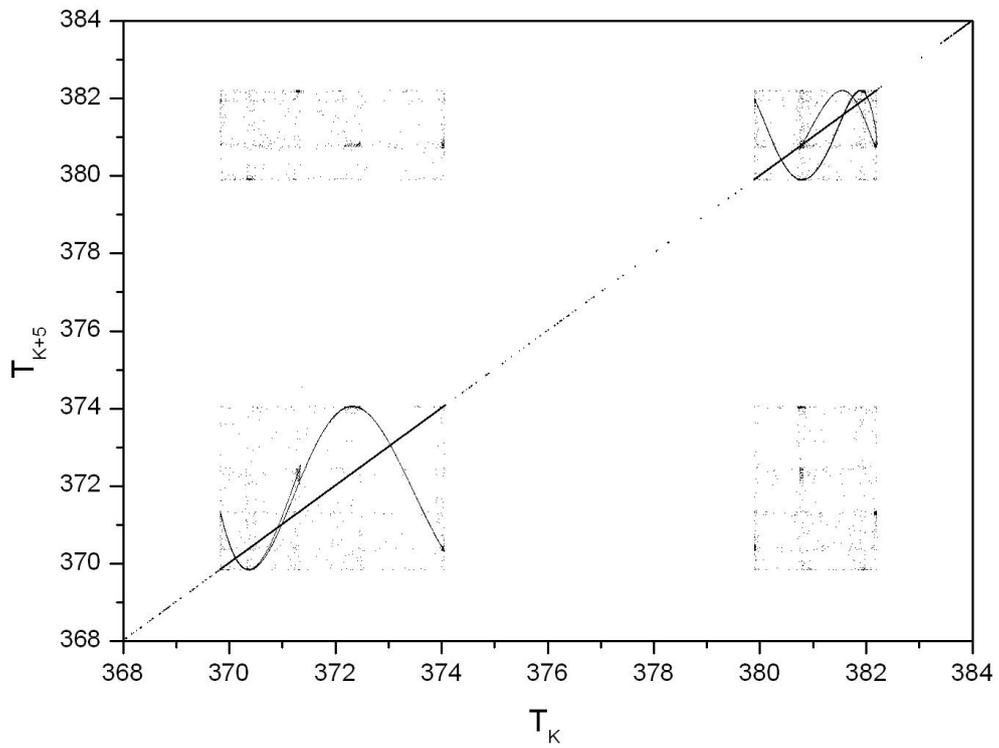


Figura 6.40: Mapeamento recursivo nas vizinhanças das janelas de periodicidade.

(c)

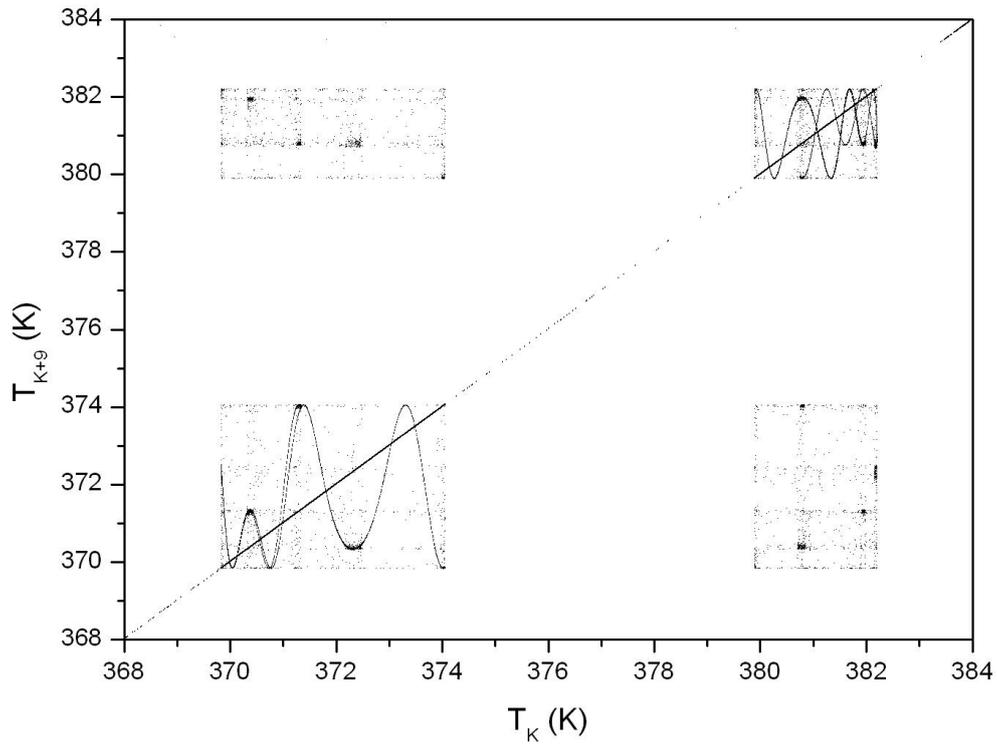


Figura 6.40: Continuação.

(1)

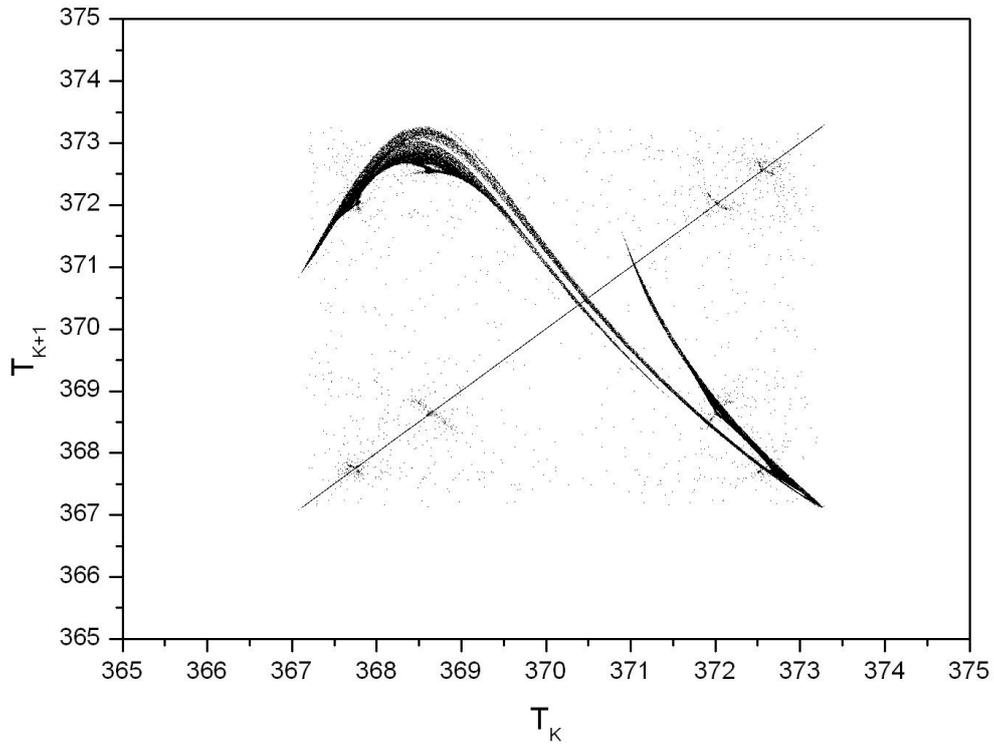


Figura 6.41: Existência de folhas múltiplas no mapeamento recursivo.

(2)

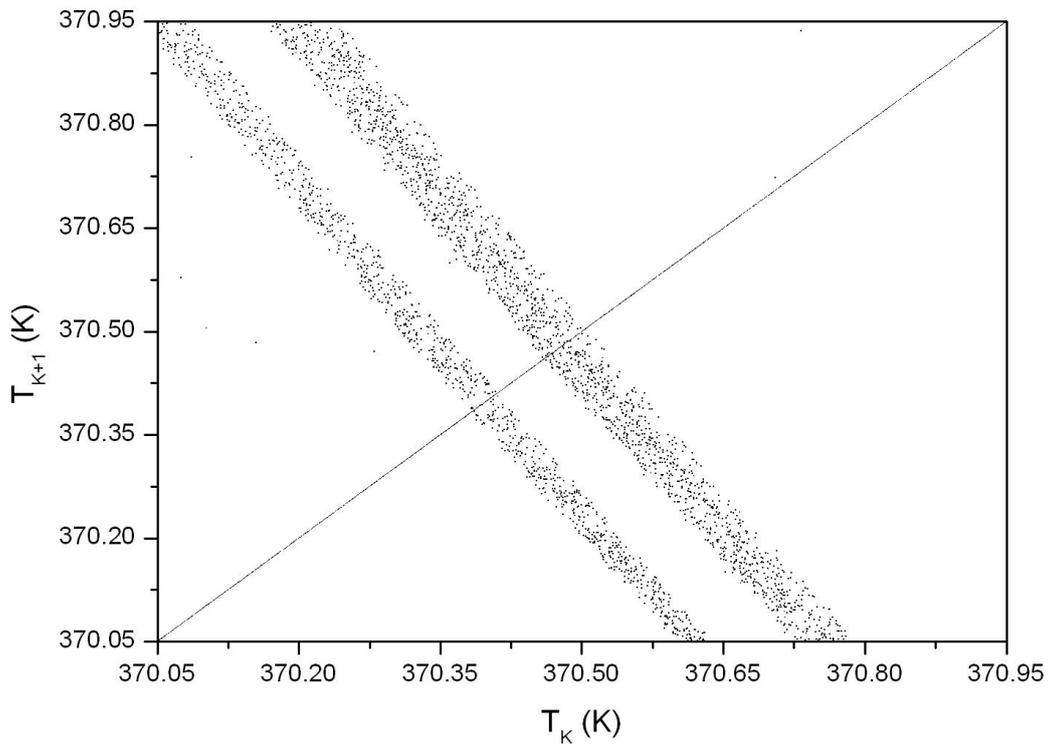


Figura 6.41: Continuação.

6.3.5 Considerações Finais

Uma modificação do modelo proposto por OLIVEIRA *et al.* (2003), com a inclusão de um balanço de energia e de um termo de desativação catalítica, possibilitou uma investigação mais detalhada do comportamento dinâmico e da estabilidade do processo de produção do polipropileno da tecnologia LIPP. Os diagramas de bifurcações estática e dinâmica mostraram que pequenas variações na atividade do catalisador provocam o aparecimento de instabilidades operacionais no processo, gerando oscilações autossustentadas e comportamento caótico em amplas regiões operacionais. Vale ressaltar que estes comportamentos só são observados mediante a inclusão do balanço de energia, com o respectivo monitoramento da temperatura do sistema. Isso mostra que as flutuações de temperatura e as restrições à troca de calor controlam o desenvolvimento de soluções dinâmicas complexas nesses sistemas de reação. É importante observar que nenhum trabalho prévio realizado com sistemas de polimerização de propeno observou o fenômeno de cascata de duplicação de período e o desenvolvimento de soluções caóticas pelo aparecimento de janelas de periodicidade imersas na região de comportamento caótico. Assim, estes resultados são inéditos na

análise dinâmica de reatores de polimerização de propeno e sugerem que o comportamento dinâmico destes reatores pode ser muito complexo, quando se levam em consideração as flutuações de temperatura e a desativação catalítica.

6.4 – REFERÊNCIAS

- CLAUSBRUCH, B.C.V., 2005, *Análise de Estabilidade Sistemas Algebrico-Diferenciais*. Dissertação de Mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- DOEDEL, E.J., OLDEMAN B.E., CHAMPNEYS, DERCOLE, F., FAIRGRIEVE, T., KUZNETSOV, Y., PAFFENROTH, R., SANDSTEDE, B., WANG, X., ZHANG, C., 2009, AUTO-07p: *Continuation and Bifurcation Software for Ordinary Differential Equations*. Concordia University, Montreal, Canada.
- JESUS, N.J.C., MELO, P.A., NELE M., PINTO, J.C., 2011, “Oscillatory Behavior of an Industrial Slurry Polyethylene Reactor”, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, v.89, n. 3, pp.582-592.
- LUCCA, E.A., FILHO, R.M., MELO, P.A., PINTO, J.C., 2008, “Modeling and Simulation of Liquid Phase Propylene Polymerizations in Industrial Loop Reactors”, *Macromolecular. Symposia*, v. 271, pp.8–14.
- MATTOS NETO, A.G., PINTO, J.C., 2000, *SIMULPOL 3.0 – A software for steady-state simulation of slurry and bulk olefin polymerization*. Registrado no INPI/Brasil com o N° 00031540.
- MATTOS NETO, A.G., PINTO, J.C., 2001, “Steady-State Modeling of Slurry and Bulk Propylene Polymerizations”, *Chemical Engineering Science*, v.56, pp. 4043-4057.
- OECHSLER, B. F., 2012, *Análise de bifurcações de problemas de micromistura em reatores de polimerização em solução*. Dissertação de Mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

- OLIVEIRA, G.A., CANDREVA, P.M., MELO, P.A., PINTO, J.C., 2003, “Steady-State Behavior of Slurry and Bulk Propylene Polymerizations”, *Polymer Reaction Engineering*, v.11, n.2, pp. 155-176.
- PINTO, J.C., 1991, *Análise dinâmica de sistemas de polimerização pela teoria de bifurcações*. Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- PINTO, J.C., RAY, W.H., 1995a, “The Dynamic Behavior of Continuous Polymerization Reactors – VII. Experimental Study of a Copolymerization Reactor”, *Chemical Engineering Science*, v.50, n.4, pp. 715-736.
- PRATA, D.M., 2005, *Reconciliação de Dados em um Reator de Polimerização*. Dissertação de Mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- PRATA, D.M., 2009, *Reconciliação Robusta de Dados para Monitoramento em Tempo Real*. Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- PRATA, D.M., SCHWAAB, M., LIMA, E.L., PINTO, J.C., 2009, “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.
- RODRIGUES, K. K., 2011, *Comportamento Caótico em Reatores Contínuos de Polimerização em Solução Via Radicais Livres*. Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil.
- SAVI, M. A., 2006, *Dinâmica Não-Linear e Caos*. Rio de Janeiro, E-papers.
- UPPAL, A., RAY, W.H., POORE, A.B., 1976, “The Classification of the Dynamic Behavior of Continuous Stirred Tank Reactors – Influence of Reactor Residence Time”, *Chemical Engineering Science*, v.31, n.3, pp. 205-214.

CAPÍTULO 7

CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS POSTERIORES

Resumo: Neste capítulo dispõem-se as principais conclusões desta tese de doutorado, os principais aspectos que devem ser aperfeiçoados e algumas sugestões para realização de trabalhos posteriores. Apresentam-se também as principais contribuições para a área de sistemas de polimerização, relacionadas mais especificamente aos processos de produção de polipropileno em reatores CSTR ou tubulares do tipo *loop*.

7.1 CONCLUSÕES

Esta tese de doutorado teve como principal objetivo estudar o comportamento dinâmico de alguns processos industriais usados para produção do polipropileno, com ênfase particular no estudo dos reatores tubulares do tipo *loop*, usados para a produção da maior parte do polipropileno produzido no mundo. Para tanto, utilizou-se como referência um modelo dinâmico distribuído, validado previamente com dados industriais reais.

Primeiramente, confirmou-se com auxílio de uma revisão abrangente da literatura a importância e o crescente uso do polipropileno em todo mundo, que hoje é a segunda resina mais produzida pela indústria química. Apesar disto, observou-se que existem poucas publicações científicas referentes ao tema principal estudado. Este trabalho de tese contribui, portanto, com o preenchimento parcial desta lacuna.

Para desenvolver o estudo proposto, foi implementado um modelo fenomenológico do reator, posteriormente usado para estudar o comportamento dinâmico do processo com auxílio de simulações dinâmicas e de rotinas de continuação paramétrica implementadas no *software* AUTO. O modelo foi satisfatoriamente implementado no AUTO e foi mostrado que o processo pode apresentar multiplicidade de soluções estacionárias e comportamento oscilatório autossustentado em diferentes condições operacionais. Apesar disso, observou-se que fenômenos complexos estavam sempre confinados em regiões de troca térmica pobre, quando comparadas às condições de troca térmica reportadas para sistemas industriais reais.

Para tornar possível uma análise mais abrangente, o modelo foi também avaliado por simulações dinâmicas com auxílio de uma malha multidimensional no espaço dos parâmetros, para que toda região paramétrica pudesse ser explorada pelas simulações dinâmicas. Concluiu-se que a exploração em busca de dinâmicas oscilatórias complexas ocorreu de forma uniforme, dando uma maior confiabilidade aos resultados. Entretanto, não foi encontrado comportamento oscilatório complexo em nenhuma das centenas de milhares de simulações dinâmicas conduzidas, de maneira que é possível admitir que soluções dinâmicas complexas não são possíveis nesse sistema ou que essas soluções estão confinadas em regiões muito estreitas do espaço paramétrico.

Tendo em vista os resultados apresentados anteriormente, realizou-se o estudo do comportamento dinâmico do processo LIPP (*Liquid Pool Polymerization*), baseado em tanques de mistura perfeita. A principal justificativa para a realização deste estudo é o fato de que o reator *loop* se comporta como um reator CSTR quando é submetido a altas razões de reciclo, como é usual na planta industrial. Além disso, as condições de troca são muito mais restritas em tanques de mistura que em reatores tubulares.

Concluiu-se que o processo de produção de polipropileno baseado em reator do tipo tanque com correntes de reciclo e purga pode apresentar comportamentos dinâmicos complexos. Concluiu-se com auxílio de análises de bifurcação que a combinação de flutuações térmicas com a desativação catalítica pode levar o sistema a comportamentos instáveis, incluindo o caos. Observou-se, através dos diagramas de soluções, comportamentos dinâmicos complexos representados por múltiplos estados estacionários, oscilações periódicas simples e oscilações periódicas com período maior e igual a dois (cascatas de duplicação de período). Do ponto de vista prático, esses resultados são interessantes, pois mostram que pequenas mudanças na atividade do catalisador podem comprometer a segurança e a produção.

Portanto, as principais contribuições deste trabalho são:

- Apresentar às comunidades científica e industrial um aprofundamento do estudo dinâmico e da estabilidade dos processos *loop* e *lipp* para a produção de polipropileno, uma das resinas mais importantes e produzidas pelas indústrias químicas;
- Investigar os processos de produção baseados em reatores do tipo *loop*, e *lipp*;

- Explorar um modelo concentrado e um modelo dinâmico distribuído, validados com dados industriais reais;
- Identificar que soluções dinâmicas complexas só são possíveis em reatores de polimerização do propeno do tipo *loop* se as condições de troca térmica forem muito desfavoráveis, quando comparadas às condições usuais de operação de plantas industriais;
- Identificar que soluções dinâmicas complexas podem ser observadas em reatores de polimerização do propeno do tipo tanque agitado, desde que sejam considerados os limites reais para remoção do calor de reação e a desativação catalítica;
- Particularmente, foi identificada pela primeira vez a existência de soluções oscilatórias caóticas em sistemas de polimerização de propeno, no caso dos reatores do processo LIPP.

7.2 SUGESTÕES

Portanto, a continuação natural deste trabalho envolve:

- O refinamento da malha multidimensional no espaço dos parâmetros, em busca de comportamentos dinâmicos complexos para os reatores de polimerização do propeno do tipo *loop*;
- A ampliação do estudo do comportamento dinâmico e da estabilidade do modelo distribuído, levando-se em consideração também as variações de pressão do sistema, tendo em vista que a pressão é uma variável operacional muito relevante do processo;
- Investigar aspectos associados à natureza particulada do sistema, como a possível existência de segregação e o aparecimento de gradientes de densidade no reator;
- O acoplamento de um modelo termodinâmico para o processo, para permitir estudos mais detalhados das flutuações de pressão e densidade e possibilitar o uso de modelos multifásicos;

- Inserir no modelo um balanço de energia para a camisa de resfriamento, para representar as limitações reais dos sistemas de resfriamento;
- Estender o modelo para representar processos de polimerização em leito fluidizado, para tornar possível a análise de todo o processo *Spheripol*.