

0726 – PS5 - 054

## MODELAGEM DA COPOLIMERIZAÇÃO DE OLEFINAS: ESTUDO DA APLICABILIDADE DE DADOS EM REATOR FASE LÍQUIDA PARA REATOR FASE GÁS

T. M. Flores; N. S. M. Cardozo; A. R. Secchi

Laboratório de Tecnologia de Polímeros (LATEP) - Departamento de Engenharia Química  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)  
R. Eng. Luís Englert, s/n. Campus Central. CEP: 90040-040 - Porto Alegre - RS – BRASIL  
Telefone: (xx-51) 3316-1615 – Fax: (xx-51) 3316-0000 – Email: (tanise,nilo,arge)@enq.ufrgs.br

**RESUMO** – Devido à presença de uma fase sólida e uma fase gasosa em ausência de solvente, as reações de polimerização em fase gás em escala laboratorial são de difícil operação sob o ponto de vista de eficiência de agitação e de remoção de calor. A modelagem desenvolvida neste trabalho visa o estudo da cinética de copolimerização de eteno e buteno com um catalisador do tipo Ziegler-Natta, em um reator fase gás industrial e em um reator fase líquida de laboratório, para se poder estudar a aplicabilidade dos dados obtidos no processo fase líquida ao processo em fase gás. Obteve-se a relação entre as constantes cinéticas dos dois modelos, que estão diretamente ligadas ao tipo de processo, utilização ou não de solvente, remoção de calor e outros critérios que diferenciam o processo em fase líquida do processo em fase gás.

**PALAVRAS-CHAVE:** polimerização fase-gás, modelagem, *Spherilene*.

**ABSTRACT** – Due to the presence of a solid and a gas phase, and the absence of a diluent, laboratory-scale gas phase polymerization reactions are of difficult operation regarding mixing and heat removal. The model developed in this paper aims the study of the copolymerization kinetic of etene/1-butene with a Ziegler-Natta catalyst, in an industrial gas-phase reactor and a laboratory liquid-phase reactor and the applicability of data obtained in the slurry process to the gas process. In order to do this, it was obtained a relation between the kinetic constants of both processes, since these parameters are also related to operational conditions such as the use of diluents, heat removal and other conditions which are distinct from gas to liquid.

## 1. INTRODUÇÃO

Apesar do grande sucesso dos processos de produção de polietileno linear de baixa densidade (PELBD) em reatores fase gás, não existe na literatura aberta estudos de *scale-up* ou *scale-down* desse processo, os quais facilitariam a compreensão do comportamento da polimerização, o teste de novos catalisadores e condições de operação e, dessa forma, o aumento da eficiência e produtividade dos processos.

Um possível motivo para essa carência é o fato de a polimerização em fase gás em um reator de escala laboratorial ser de difícil reprodutibilidade e operação, por requerer a utilização de um reator semi-batelada de leito agitado, e não fluidizado como no processo industrial. Isso acarreta problemas na agitação, devido à presença de duas fases (gasosa e sólida) e de remoção de calor, pois não há adição de solvente (XIE et al., 1994), não sendo desejável este tipo de operação em um reator de escala laboratorial.

Tais dificuldades não são verificadas na polimerização em fase líquida em escala laboratorial, a qual tem sido usada amplamente na literatura para obtenção de dados cinéticos e de informações para o desenvolvimento de processos industriais em fase líquida, como o processo *slurry* (SOGA et al, 1989; HUTCHINSON, 1992; FISCH, 2004).

Levando em conta esta realidade, o objetivo deste trabalho é a análise da aplicabilidade de dados cinéticos obtidos em fase líquida para polimerizações em fase gás. A estratégia utilizada para tal análise consiste na modelagem de ambos os processos (fase líquida e fase gás) e na comparação entre as constantes cinéticas dos dois modelos, que estão diretamente ligadas ao tipo de processo, utilização ou não de solvente, remoção de calor e outros critérios que diferenciam o processo em fase líquida do processo em fase gás.

## 2. MODELAGEM

A modelagem completa de um processo de polimerização envolve a representação da cinética reacional e a descrição dos mecanismos de transporte e do comportamento termodinâmico do sistema em função das características do processo. A abordagem utilizada para cada um destes itens é apresentada a seguir.

### 2.1. Cinética de polimerização

A cinética de polimerização com catalisadores Ziegler-Natta é relativamente complexa. Dessa forma, é usual considerar que a reação de polimerização pode ser representada por um conjunto de reações elementares. Isso permite que as equações das taxas de reação tomem uma forma mais simples. As reações consideradas nos modelos em fase gás e em fase líquida estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1: Reações implementadas.

	Monômero (M <sub>i</sub> )	Hidrogênio (H)	Oxigênio (O)	Impurezas (X)	Alquil-Alumínio (A)	Espontânea (Sp)
Ativação de sítios (a)	X	X			X	X
Iniciação de cadeia (P <sub>oi</sub> )	X					
Propagação de cadeia (P <sub>ij</sub> )	X					
Transferência de cadeia (c)	X	X	X			X
Desativação de sítios (d)		X	X	X	X	X
Transformação de sítios (t)						X
Reações com alquil-alumínio (e)			X	X		

### 2.2. Modelo fase líquida

O processo de polimerização em fase líquida de bancada segue o mesmo princípio do processo *slurry*, pois utiliza solvente no meio reacional. O solvente tem como principal objetivo a retirada de calor da reação. A Figura 1 mostra uma representação de um reator fase líquida de laboratório.

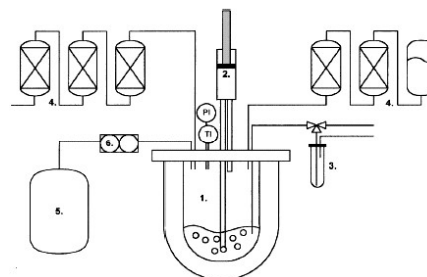


Figura 1: Esquema do reator de polimerização em fase líquida de bancada: (1) reator; (2) motor de agitação; (3) sistema de injeção do catalisador; (4) reservatórios dos reagentes gasosos; (5) reservatório de monômero; (6) controlador de vazão do monômero.

A modelagem do reator fase líquida contempla um modelo térmico, para se obter um eficiente controle da temperatura, e um modelo termodinâmico, para se obter as concentrações dos reagentes na fase líquida.

As equações para a determinação do coeficiente de compressibilidade da fase gás e

das constantes do equilíbrio líquido-vapor (ELV) foram obtidas com o uso de modelos simplificados, tendo como base a equação de estado cúbica de Lee-Kesler-Plöcker para ambas as fases do equilíbrio. O modelo simplificado expressa o equilíbrio em função das concentrações, pressão e temperatura na seguinte forma:

$$K_i = \frac{e^{(a+b/T_r+c.\ln(T_r)+d.x_{C2}+e.x_{C3}^2+f.x_{C4}^2)}}{P_r} \quad (1)$$

Para simplificação das equações do balanço de massa e utilização de um número finito e razoável de equações diferenciais, foram empregados os momentos do polímero, definidos conforme a Tabela 2 para o polímero vivo (a), morto (b) e *bulk* (c).

Tabela 2: Equações dos momentos.

$\mu_{f,i}^k = \sum_{n=\delta_i}^{\infty} n^{-f} . P_{n,i}^k$	(a)
$v_f^k = \sum_{n=\delta_i}^{\infty} n^{-f} . D_n^k$	(b)
$\lambda_f^k = \sum_{i=1}^{nm} \mu_{f,i}^k + v_f^k$	(c)

Consideraram-se as taxas de reação como de 1° ordem para cada componente e que as constantes cinéticas seguem a lei de Arrhenius. Os fatores pré-exponenciais e as energias de ativação foram consideradas diferentes para cada tipo de reação elementar, mas não variam entre os sítios ativos.

$$k_{\text{reação}}^{\text{sítio}} = k_{0\text{reação}} e^{\frac{-E_{\text{reação}}^{\text{sítio}}}{RT}} \quad (2)$$

As equações apresentadas na Tabela 3 representam o modelo matemático implementado, para hidrogênio (a), eteno (b), buteno (c), sítios (d), polímero vivo (e) e polímero morto (f). As parcelas envolvendo reações consideraram apenas as quantidades molares de monômeros ou hidrogênio dissolvidos na fase líquida do sistema.

Tabela 3: Equações do modelo fase líquida.

$R_H = - \sum_{i=1}^{nm} \sum_{k=1}^{ns} \sum_{n=\delta_i}^{\infty} R_{cHi}^{k,n}$	(a)
$R_{M_1} = \sum_{k=1}^{ns} \left[ R_{P_{O_1}}^k + \sum_{j=1}^{nm} \sum_{n=\delta_j}^{\infty} \left( R_{P_{1j}}^{k,n} + R_{cM_{1j}}^{k,n} \right) \right]$	(b)
$R_{M_2} = \sum_{k=1}^{ns} \left[ R_{P_{O_2}}^k + \sum_{j=1}^{nm} \sum_{n=\delta_j}^{\infty} \left( R_{P_{2j}}^{k,n} + R_{cM_{2j}}^{k,n} \right) \right]$	(c)
$R_{P_{O_i}^k} = \sum_{i=1}^{nm} \left( \sum_{n=\delta_i}^{\infty} \left( R_{cHi}^{k,n} + \sum_{j=1}^{nm} R_{cM_{ij}}^{k,n} \right) - R_{P_{O_i}}^k \right)$	(d)
$R_{P_{n,i}^k} = R_{P_{O_i}}^k \delta(n-\delta_i) + \sum_{j=1}^{nm} \left[ R_{P_{ij}}^{k,n-\delta_j} - R_{P_{ij}}^{k,n} \right] - \sum_{n=\delta_i}^{\infty} \left[ R_{cHi}^{k,n} + R_{cMi}^{k,n} + R_{cSpt}^{k,n} \right]$	(e)
$R_{D_n^k} = \sum_{k=1}^{ns} \left( R_{cHi}^{k,n} + R_{cMi}^{k,n} + R_{cSpt}^{k,n} \right)$	(f)

As reações de ativação de sítios não foram consideradas no modelo em fase líquida, pois o catalisador é ativado em meio externo, e quando inserido no reator já se inicia a reação de polimerização. O reator é considerado livre de impurezas e venenos, logo as reações de desativação de sítios e eliminação de impurezas não foram avaliadas.

### 2.3. Modelo fase gás

A principal característica da polimerização em fase gás é a ausência de uma fase líquida na zona de polimerização. A reação ocorre na interface entre o catalisador sólido e o gás adsorvido pelo polímero. A fase gás mantém a reação fornecendo monômero, fazendo a mistura e agitação das partículas e retirando o calor de reação do sistema.

O reator fase gás é modelado como um sistema composto de duas seções: o leito fluidizado onde ocorrem as reações; e o topo chamado de seção expandida, cujo objetivo é misturar os gases provenientes do leito e reter as partículas sólidas. A modelagem do reator de polimerização em fase gás foi desenvolvida por Gambetta (2001).

O modelo envolve, além da cinética de reação, o sistema de recirculação de gás, controladores e transferências de massa e calor

entre as duas fases distintas (bolha e emulsão) que constituem o leito fluidizado (Figura 2). O modelo é baseado em balanços de massa e energia para todos os componentes.

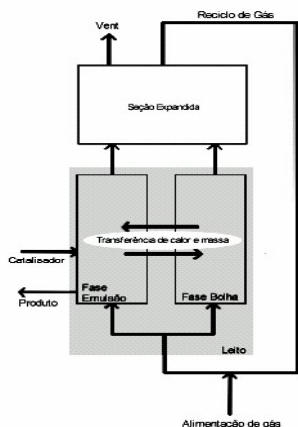


Figura 2: Esquema do modelo do reator fase gás.

O reciclo de gás é necessário ao reator (e ao modelo), pois estabelece a ligação entre o que sai da seção expandida e o que é alimentado na base do reator. É no reciclo de gás que as matérias-primas gasosas são alimentadas e o calor é retirado através de um trocador de calor. O fluxo de gás de reciclo é responsável pela condição de fluidização do leito.

O balanço de massa global para a saída da seção expandida é dado por:

$$W_r = W_{r0} - \sum_{i=1}^{nm} W_{fMi} - W_{fH} - W_{fN} - W_{fO} - W_{fX} \quad (3)$$

sendo o balanço de massa para cada componente:

$$W_{r0} \cdot w_{r0E} = W_r \cdot w_{rE} + W_{fE} \quad (4)$$

onde o subscrito  $E$  é um símbolo genérico que representa todos componentes presentes na reação, podendo ser monômeros ( $M_i$ ), hidrogênio ( $H$ ), oxigênio ( $O$ ), nitrogênio ( $N$ ) ou impurezas ( $X$ ).

Para determinação das equações de balanço de massa da fase emulsão e da fase bolha deve-se saber a concentração dos componentes nesta fase, levando em conta o

volume, a cristalinidade e o inchamento do polímero:

$$[E_g] = \frac{E_e}{V_g + \alpha_E \cdot (V_{gs} + (1 - f_c)V_s)} \quad (5)$$

**Fase bolha:** Considera-se que todo gás em excesso ao necessário para manter a fase emulsão em condições de mínima fluidização passa através do leito na forma de bolhas, trocando massa e calor com a fase emulsão até a bolha emergir no final do leito fluidizado, e entrar na seção expandida. A suposição de que a fase bolha se encontra em estado quasi-estacionário, sem dispersão e com velocidade constante, é utilizada por Choi e Ray (1985) e McAuley et al. (1994), devido à passagem rápida da bolha através do leito, fazendo com que a temperatura e concentração sejam apenas funções da posição. Usando estas considerações, os balanços de massa para um componente genérico ( $E$ ) e de energia tomam a seguinte forma:

$$\frac{d[E_b]}{dz} = \frac{K_{be}}{U_b} ([E_g] - [E_b]) \quad (6)$$

$$\frac{dT_b}{dz} = \frac{H_{be}}{U_b \cdot c_{Tb} \cdot c_{pg} \cdot M_b} (T - T_b) \quad (7)$$

**Fase emulsão:** O balanço de massa global para o sólido pode ser expresso pela equação:

$$\frac{dm_s}{dt} = W_f - Q_p \cdot (1 - \varepsilon_{mf}) \cdot \rho_s + \sum_{i=1}^{nm} R_{M_{ei}} \cdot M_{Mi} \quad (8)$$

Uma variação no volume de sólidos causa uma variação em todas as demais fases. No caso do volume da seção expandida, é obtida a seguinte equação:

$$\frac{dV_d}{dt} = - \frac{1 - \chi [1 - (1 - \varepsilon_{mf})(1 - \delta^*)(1 - f_c)]}{(1 - \varepsilon_{mf})(1 - \delta^*)(1 - \chi)} \cdot \frac{1}{\rho_s} \cdot \frac{dm_s}{dt} \quad (9)$$

O balanço molar para os sítios potenciais é dado por:

$$\frac{dC_p}{dt} = W_{cat} \cdot E_{cat} \cdot W_t + F_{C_{p,f}} - Q_p \cdot (1 - \varepsilon_{mf}) \cdot \frac{C_p}{V_s} - R_{C_p} \quad (10)$$

Para os demais componentes sólidos pode-se escrever o seguinte balanço molar genérico:

$$\frac{dE}{dt} = F_{E,f} - Q_p \cdot (1 - \varepsilon_{mf}) \frac{E}{V_s} - R_E \quad (11)$$

Seção expandida: O balanço de massa para um componente genérico ( $E$ ) na seção expandida, em termos de concentração molar, pode ser escrito como:

$$V_d \frac{d[E_d]}{dt} = U_e \cdot A \cdot \varepsilon_{mf} \cdot (1 - \delta^*) [E_g] + U_b \cdot A \cdot \delta^* [E_b^*] - (Q_v + Q_c) [E_d] - [E_d] \frac{dV_d}{dt} \quad (12)$$

O balanço de energia para a região na seção expandida é dado pela seguinte equação:

$$c p_g V_d \cdot \rho_d \cdot \frac{dT_d}{dt} = U_b \cdot A \cdot \delta^* \cdot \rho_b \cdot c p_b (T_b - T_d) + U_e \cdot A \cdot \varepsilon_{mf} \cdot (1 - \delta^*) \cdot \rho_e \cdot c p_g (T - T_d) \quad (13)$$

## 3. RESULTADOS

### 3.1. Modelo Termodinâmico

As constantes de equilíbrio termodinâmico ( $K_i$ ) e o fator de compressibilidade da fase gasosa ( $Z_G$ ) foram aproximados pelas funções empíricas com dados obtidos das simulações de um flash no ASPENPLUS com os modelos termodinâmicos escolhidos e com uma composição total aproximada do sistema (Tabela 4), para uma faixa de temperatura de 336,15 a 350,15K e pressão de 3000 a 4000 kPa.

Tabela 4: Composição total da mistura.

Componente	Composição (% molar)
Eteno	2,93
Buteno	9,99
Hidrogênio	1,93
Propano	85,15

As equações obtidas no modelo simplificado conseguiram prever adequadamente o comportamento da mistura, com um custo computacional bem inferior e melhor convergência que o uso das equações de estado. Para todos os componentes obteve-se

um coeficiente de correlação muito próximo da unidade, conforme pode ser verificado na Figura 3, que mostra a pressão de vapor calculada pelo modelo versus a pressão de vapor obtida nas simulações para o modelo termodinâmico de LK-PLOC para o eteno.

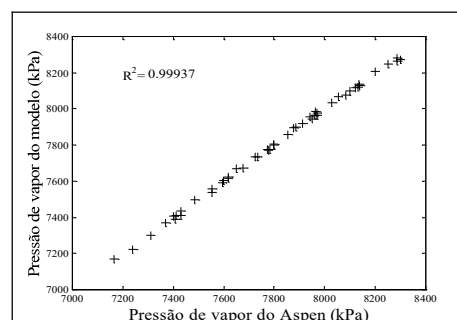


Figura 3: Comparação da pressão de vapor predita e do modelo para o eteno.

Para os outros componentes e o fator de compressibilidade foram obtidos coeficientes de correlação muito similares ao obtido para o eteno.

### 3.2. Análise de Sensibilidade

A análise de sensibilidade visa avaliar a influência dos parâmetros cinéticos nas variáveis de saída. Para uma análise consistente, é necessário que se tenha um valor próximo ao real para cada parâmetro a ser analisado. Os valores utilizados foram retirados da literatura ou previamente estimados, conforme a Tabela 5.

Tabela 5: Valores de referência dos parâmetros cinéticos.

Parâmetro	Sítio 1 e sítio 2	Unidade	Referência
$k_{P01}^k, k_{P11}^k, k_{P21}^k$	$4,52 \cdot 10^4$		Hutchinson (1992)
$k_{P02}^k, k_{P12}^k, k_{P22}^k$	$1,51 \cdot 10^3$	$m^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$	Hutchinson (1992)
$k_{cH1}^k, k_{cH2}^k$	$1,8039 \cdot 10^3$		Fisch (2004)
$k_{dH}^k$	$4,99 \cdot 10^{-4}$	$s^{-1}$	Hutchinson (1992)
$k_{cSp}^k$	$1,85 \cdot 10^{-3}$	$m^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$	Valor estimado para reator fase gás



A matriz de sensibilidade normalizada foi calculada de acordo com a Equação 14, utilizando para cada parâmetro perturbações correspondentes a 0,01% do valor correspondente na Tabela 5.

$$S_{i,j} = \frac{\partial y_i}{\partial p_j} \frac{p_j^{ref}}{y_i^{ref}} \approx \frac{\Delta y_i}{\Delta p_j} \frac{p_j^{ref}}{y_i^{ref}} \quad (14)$$

Fase líquida: A matriz de sensibilidade dos parâmetros sobre as saídas é apresentada na Tabela 6. As variáveis de saída foram a massa molar média numeral ( $Mn$ ), a massa molar média ponderal ( $Mw$ ) e a polidispersão do polímero formado ( $PD$ ). A variável  $PD$  pode ser considerada de baixa significância, pois os valores obtidos na matriz de sensibilidade mantiveram-se muito próximos de zero.

Tabela 6: Matriz de sensibilidade da fase líquida.

Parâmetro	$Mn$	$Mw$	$PD$
$k_{P01}^k, k_{P11}^k, k_{P21}^k$	0,5617	0,5526	-0,0090
$k_{P02}^k, k_{P12}^k, k_{P22}^k$	-0,01373	-0,0046	0,0090
$k_{cH1}^k, k_{cH2}^k$	-0,8998	-0,8904	0,0093
$k_{dH}^k$	$1,68 \cdot 10^{-5}$	$1,758 \cdot 10^{-5}$	$7,416 \cdot 10^{-7}$
$k_{cSp}^k$	$-4,51910^{-5}$	$-4,57110^{-5}$	$-5,14510^{-7}$

A análise dos valores da matriz de sensibilidade foi feita através do método desenvolvido por Li et al. (2004), onde a magnitude de cada efeito nas variáveis medidas é quantificada através da análise dos componentes principais na matriz de sensibilidade obtida no estado estacionário e da dependência linear dos parâmetros. Os resultados obtidos para os efeitos significativos, calculados pela Equação 15, são apresentados na Tabela 7. A ordem apresentada considera os efeitos e a dependência linear dos parâmetros de acordo com índice de identificabilidade, definido por Li et al. (2004).

$$E = \frac{|V_m| \lambda}{\sum_{j=1}^m \lambda_j} \quad (15)$$

Como pode ser observado na Tabela 7 o valor do parâmetro de propagação do eteno apresentou uma maior magnitude que o parâmetro de propagação do buteno mas ficou classificado apenas como o terceiro parâmetro na escala de importância dos efeitos. Isso se deve à dependência linear observada na matriz de sensibilidade entre a constante de propagação por eteno e a constante de terminação por hidrogênio.

Tabela 7: Efeito dos parâmetros.

Ordem	Parâmetro	Efeito
1	$k_{cH1}^k, k_{cH2}^k$	0,84889121
2	$k_{P02}^k, k_{P12}^k, k_{P22}^k$	0,00884615
3	$k_{P01}^k, k_{P11}^k, k_{P21}^k$	0,52841218
4	$k_{cSp}^k$	0,00004310
5	$k_{dH}^k$	0,00001632

Fase gás: A análise de sensibilidade do modelo fase gás foi realizada utilizando os mesmos parâmetros obtidos da literatura para o modelo fase líquida (Tabela 5). A matriz de sensibilidade para o modelo fase gás, também obtida pela Equação 14 e com perturbações de 0,01%, é representada na Tabela 8.

Tabela 8: Matriz de sensibilidade da fase gás.

Parâmetro	$Mn$	$Mw$	$PD$
$k_{P01}^k, k_{P11}^k, k_{P21}^k$	0,9716	0,9732	0,0016
$k_{P02}^k, k_{P12}^k, k_{P22}^k$	0,0171	0,0174	0,0002
$k_{cH1}^k, k_{cH2}^k$	-1,0012	-1,0024	-0,0012
$k_{dH}^k$	-0,0043	-0,0041	0,0001
$k_{cSp}^k$	-0,0051	-0,0049	0,0002

Os efeitos mais significativos, de acordo com a Equação 15, são apresentados na Tabela 9. Pode-se observar que existe uma dependência linear entre os parâmetros de propagação do eteno e do buteno, entretanto o modelo fase gás não foi capaz de detectar a relação existente entre a constante de terminação por hidrogênio e a constante de propagação do eteno, alterando assim a ordem de classificação dos efeitos dos parâmetros com relação à fase líquida.

Tabela 9: Efeitos dos parâmetros.

Ordem	Parâmetro	Efeito
1	$k_{cH1}^k, k_{cH2}^k$	0,71750415
2	$k_{p01}^k, k_{p11}^k, k_{p21}^k$	0,69642788
3	$k_{cSp}^k$	0,00361360
4	$k_{p02}^k, k_{p12}^k, k_{p22}^k$	0,01239312
5	$k_{dH}^k$	0,00304656

### 3.3. Ajuste dos parâmetros cinéticos

Para se determinar uma relação entre as constantes cinéticas dos dois reatores estudados fez-se um planejamento fatorial de experimentos no reator em fase gás, utilizando as variáveis de entrada: temperatura,  $C_4/C_2$  e  $H_2/C_2$ , em três níveis diferentes, conforme a Tabela 10. O reator em fase gás opera a uma temperatura de 343,15K, com uma razão  $C_4/C_2$  de 0,274 e uma razão  $H_2/C_2$  de 0,333.

Tabela 10: Variáveis do planejamento.

Variável	Níveis		
Temperatura (K)	338,15	340,65	343,15
$C_4/C_2$	0,25	0,30	0,35
$H_2/C_2$	0,25	0,30	0,35

A determinação das novas constantes cinéticas se deu pela multiplicação de um fator estimado pelas constantes que apresentaram maiores efeitos nas saídas do modelo fase líquida. As constantes escolhidas,  $k_{cH}^k$  e  $k_{p2}^k$ , foram alteradas de acordo com as Equações 16 e 17, respectivamente.

$$k_{cH}^k = 1,8039 \cdot 10^3 \times fcH \quad (16)$$

$$k_{p2}^k = 1,51 \cdot 10^3 \times fkp2 \quad (17)$$

Os valores obtidos para o fator de terminação por hidrogênio e para o fator de propagação do buteno estão apresentados nas Figuras 4 e 5, respectivamente, onde a linha sólida representa a média obtida. Uma análise dos valores calculados mostra que se obteve uma variabilidade muito pequena no fator de terminação por hidrogênio. A constante cinética de terminação por hidrogênio ( $k_{cH}^k$ ) teve uma diminuição do seu valor original,

enquanto que a constante cinética de propagação do buteno ( $k_{p2}^k$ ) apresentou um aumento significativo do seu valor original.

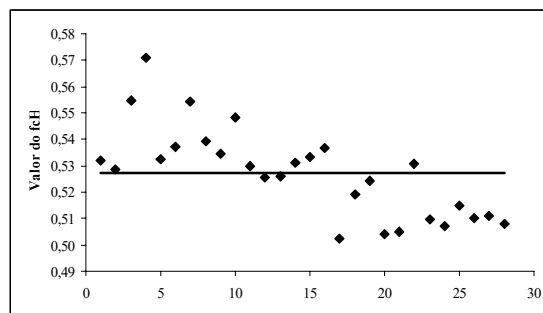


Figura 4: Valores obtidos para  $fcH$ .

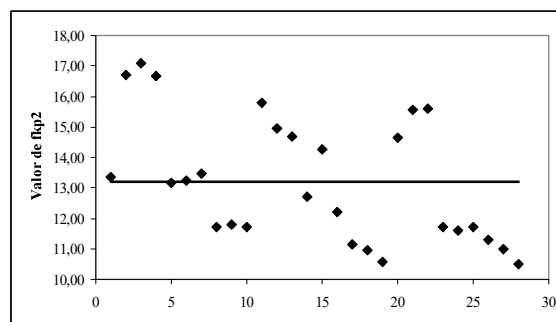


Figura 5: Valores obtidos para  $fkp2$ .

No reator de polimerização de laboratório as reações ocorrem em meio líquido, sendo que o eteno e o hidrogênio são adicionados na forma gasosa. A necessidade de aumento da constante de propagação do buteno mostra que os efeitos de transferência de massa no reator em fase líquida são significativos quando comparados ao fase gás. A diminuição do valor da constante de terminação por hidrogênio não era esperada, mas pode ser atribuída a maior pressão total no reator fase líquida, favorecendo a solubilidade do hidrogênio no meio líquido ou uma compensação indireta na constante de propagação do eteno (mantida constante) relativa aos efeitos de transferência de massa.

## 4. CONCLUSÕES

O emprego do modelo termodinâmico simplificado representou eficientemente o comportamento da mistura real, permitindo a realização robusta da estimação de parâmetros.

A metodologia apresentada permite avaliar as condições adequadas para operar o reator laboratorial em fase líquida e obter dados que podem ser utilizados no estudo do reator fase gás. O valor obtido para as constantes cinéticas está diretamente ligado ao tipo de processo utilizado, emprego ou não de solvente, remoção de calor e outros critérios que diferenciam o processo em fase líquida do processo em fase gás. Logo, aplicando os fatores obtidos às suas devidas constantes cinéticas obtém-se, no reator em fase líquida, um polímero com propriedades finais muito semelhantes ao produto obtido no reator em fase gás de leito fluidizado, considerando as diferenças de processo. Como próxima etapa, a metodologia proposta será aplicada a um reator de bancada em fase líquida para a copolimerização de eteno e 1-buteno.

## 5. REFERÊNCIAS

- CHOI, K. Y.; RAY, W. H. *The dynamic behavior of fluidized bed reactors for solid catalyzed gas phase olefin polymerization*. Chemical Engineering Science, v.40, p.2261-2279, 1985.
- FISCH, A. G. *Modelagem da cinética de polimerização em lama do eteno*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul, Brasil, 2004.
- GAMBETTA, R. *Modelagem e simulação de reatores em leito fluidizado*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul, Brasil, 2001.
- HUTCHINSON, R. *Polymerization of Olefin through Heterogeneous Catalysis X: Modeling of Particle Growth and Morphology*. Journal of Applied Polymer Science, v.44, p.1389-1444, 1992.
- LI, R.; HENSON, M. A.; KURTZ, M. J. *Selection of Model Parameters for Off-Line Parameter Estimation*. IEEE Transactions on Control Systems Technology, v.12, p.402-412, 2004.
- MCAULEY, K. B.; TALBOT, J. P.; HARRIS, T. J. *A comparison of two phase and well-mixed models for fluidized bed polyethylene reactors*. Chemical Engineering Science, v.49, p.2035-2045, 1994.
- SOGA, K.; YANAGIHARA, H.; LEE, D. H. *Effect of Monomer Diffusion in the Polymerization of Olefins over Ziegler-Natta Catalysts*. Makromol. Chem. v.190, p.995-1006, 1989.
- XIE, T.; MCAULEY, K. B.; HSU, J. C. C.; BACON, D. W. *Gas phase ethylene polymerization: production process, polymer properties, and reactor modelling*. Industrial and Engineering Chemistry Research, v.33, p.449-479, 1994.

	Nomenclatura
$A$	Área da seção transversal do reator na região do leito
$C_p$	Número de moles de sítios potenciais
$c_{Ti}$	Concentração total do gás na fase i, onde i se refere a fase emulsão (g), bolha (b), seção expandida (d), sólida (s), gás absorvido (gs), ou base do reator (0)
$D_n^k$	Número de moles de polímero morto de comprimento de cadeia $\bar{n}$ do tipo k
$[E_{g,i}]$	Concentração molar do componente E do tipo i na fase emulsão, onde E pode ser monômero (M), hidrogênio (H), nitrogênio (N), oxigênio (O) ou impurezas (X), o índice i se aplica ao monômero
$f_c$	Fator de cristalinidade
$H_{be}$	Coefficiente de transferência de calor bolha - emulsão
$K_{be}$	Coefficiente de transferência de massa bolha - emulsão
$K_i$	Constante de equilíbrio de fases do componente i
$\bar{M}_i$	Massa molar média da fase i, onde i se refere à fase emulsão (g), bolha (b), seção expandida (d), sólida (s) e gás absorvido (gs)
$m_s$	Massa de solvente na fase líquida
$\bar{n}$	Vetor composto pelo número de unidades repetitivas de cada tipo de monômero incorporado ao polímero
$nm$	Número de monômeros usados na simulação
$ns$	Número de sítios
$p_j$	j-ésimo parâmetro do modelo
$p^{ref}$	Parâmetro do modelo dado pela literatura
$P_{n,i}^k$	Número de moles de polímero vivo de comprimento de cadeia $\bar{n}$ do tipo k e terminado em monômero tipo i
$P_{0i}$	Iniciação de cadeia com monômero do tipo i
$P_{ij}$	Propagação de cadeia de polímero terminado em monômero i com monômero j
$P_r$	Pressão do reator
$Q_p$	Retirada volumétrica de produto
$T$	Temperatura do leito
$T_b$	Temperatura da fase bolha
$T_r$	Temperatura do reator
$U_b$	Velocidade de subida das bolhas
$V_i$	Volume das fases, i se refere à fase emulsão (g), bolha (b), seção expandida (d), sólida (s) e gás absorvido (gs)
$V_m$	m primeiras colunas da matriz V resultante da decomposição em valores singulares da matriz de sensibilidade $S = U \Sigma V^T$ , onde m representa os principais componentes (neste caso = 3, menor valor entre o número de parâmetros e o número de saídas)
$W_{cat}$	Vazão mássica de catalisador alimentada no reator
$W_f$	Vazão mássica de sólidos entrando no reator
$W_{fE}$	Vazão mássica do componente E na alimentação
$W_r$	Vazão mássica retirada para o reciclo no topo do reator
$W_{r0}$	Vazão mássica do reciclo na base do reator
$w_{r0E}$	Fração mássica do componente E na base do reator
$w_{rE}$	Fração mássica do componente E na seção expandida
$x_i$	Composição do componente i na fase líquida.
$y_i$	i-ésima saída do modelo
$y^{ref}$	Saída do modelo nas condições de referência
$z$	Altura dentro do leito
$\alpha_E$	Fator de adsorção do componente E
$\delta^*$	Fração de bolhas
$\varepsilon_{mf}$	Porosidade do leito
$\lambda$	m maiores valores característicos da matriz de informação de Fisher (quadrado dos valores singulares $\Sigma$ )
$\lambda_{\bar{f}}^k$	Número de moles do momento de ordem $\bar{f}$ do polímero bulk, produzido pelo sítio k
$\mu_{\bar{f},i}^k$	Número de moles do momento de ordem $\bar{f}$ do polímero vivo, produzido pelo sítio k e terminado em monômero do tipo i
$\nu_{\bar{f}}^k$	Número de moles do momento de ordem $\bar{f}$ do polímero morto, produzido pelo sítio k
$\rho_s$	Massa específica do solvente
$\chi$	Inchamento do polímero