

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

ESCOLA DE ENGENHARIA

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE UM REATOR TUBULAR
DE POLIMERIZAÇÃO DE ETILENO EM ALTA PRESSÃO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de **Mestre em Engenharia Química**.

Área de concentração: Modelagem e Simulação de Processos Químicos

Orientador: Argimiro Resende Secchi

Fabíola Adriana Pereira

Porto Alegre, dezembro de 1997.

**Modelagem e Simulação de um Reator Tubular de
Polimerização de Etileno em Alta Pressão**

por

Fabíola Adriana Pereira

Esta dissertação foi julgada para a obtenção do título de

Mestre em Engenharia Química

Especialidade Engenharia Química

Área de Concentração Modelagem e Simulação de Processos Químicos

e aprovada em sua forma final pelo Curso de Pós-Graduação.

Professor Argimiro Resende Secchi, D. Sc.
Orientador

Professora Keiko Wada, D. Sc.
Coordenadora do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química

Banca Examinadora:

Jorge Jardim Zacca, D. Sc.

Keiko Wada, D. Sc.

Lígia Damasceno Ferreira Marczak, D. Sc.

Porto Alegre, 19 de dezembro de 1997.

AGRADECIMENTOS

Agradeço

ao professor Argimiro Resende Secchi pela orientação e paciência,
ao Departamento de Engenharia Química pela oportunidade concedida,
a FAPERGS e CAPES pelo apoio financeiro,
aos colegas que converti em amigos durante a realização deste trabalho,
aos amigos pela compreensão,
a minha mãe, Elga, pelo exemplo de coragem,
a meus irmãos, Marta, Rodrigo e Débora, por seu carinho e alegria,
e ao meu amor, Luciano, que, por sua presença, tornou esta conquista mais valiosa.

RESUMO

A polimerização do etileno é uma reação com um grande interesse comercial. Conseqüentemente, esta reação atrai a atenção de muitos pesquisadores que, buscando a predição do comportamento do reator, a determinação de condições seguras de operação ou a otimização do processo, desenvolvem sua modelagem. Neste trabalho, foi desenvolvida a modelagem e simulação de um reator tubular de polimerização de etileno em alta pressão. Durante a modelagem dinâmica, foi considerado um reator em fluxo empistonado com mistura axial, sistema monofásico, variações das propriedades físicas e do coeficiente global de transferência de calor na direção axial. A modelagem cinética, via radicais livres, incluiu as reações de iniciação por oxigênio; propagação; terminação por combinação e por degradação térmica; transferência de cadeia ao monômero, polímero e solvente; transferência intramolecular (*backbiting*) e cisão β de radicais secundários e terciários. O objetivo é verificar a importância da difusão no desempenho do reator, bem como, determinar os limites a partir dos quais os efeitos difusivos podem ser ignorados. O desempenho do reator foi analisado por variações no grau de mistura através do número de Peclet.

Palavras-chave: modelagem e simulação, reator tubular, polimerização, PEBD, difusão.

SUMMARY

The ethylene polymerization is a reaction with a great commercial interest. Consequently, this reaction attracts the attention of many researchers that, seeking the prediction of the reactor behavior, the determination of safe operation conditions, or the process optimization, develop its modeling. In this work, the modeling and simulation of an ethylene polymerization tubular reactor at high pressure was developed. During the dynamic modeling, it was considered a plug flow reactor with axial mixing, monophasic system, variations of the physical properties and overall heat transfer coefficient in the axial direction. The free-radical kinetic modeling included the oxygen initiation; propagation; termination by combination and by thermal degradation; chain transfer to the monomer, polymer and solvent; intramolecular transfer (backbiting) and β -scission of secondary and tertiary radicals reactions. The objective is to verify the importance of the diffusion in the reactor performance, as well, to determinate the thresholds from which the diffusive effects can be ignored. The reactor performance was analyzed by variations in the mixture degree through the Peclet number.

Word-key: modeling and simulation, tubular reactor, polymerization, LDPE, diffusion.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	viii
LISTA DE TABELAS.....	xi
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
3 METODOLOGIA.....	11
3.1 Desenvolvimento do modelo.....	11
3.1.1 Modelo Cinético.....	11
3.1.2 Modelagem do Reator.....	20
3.1.3 Balanços de massa e energia.....	29
3.2 Discretização espacial do problema.....	33
3.3 Solução.....	43
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	52
4.1 Comparação entre os métodos direto e iterativo.....	56
4.2 Evolução no tempo.....	58
4.3 Variação do número de Peclet.....	65
4.3.1 Variação conjunta do número de Peclet.....	66
4.3.2 Variação do número de Peclet de calor.....	71

4.3.3	Variação do número de Peclet de massa das moléculas pequenas	75
4.3.4	Variação do número de Peclet de massa das moléculas grandes.....	79
4.3.5	Análise do número de Peclet.....	84
5	CONCLUSÃO E SUGESTÕES	86
6	NOTAÇÃO.....	89
7	ANEXOS	93
	ANEXO 1	93
	ANEXO 2	99
	ANEXO 3	103
	ANEXO 4	111
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	113

LISTA DE FIGURAS

1 - Fluxograma simplificado do processo de síntese de polietileno.	2
2 - Mecanismo de surgimento de cadeias com ramificações curtas, segundo Roedel... 17	17
3 - Diagrama esquemático do reator.	20
4 - Diagrama esquemático representando a segmentação do domínio.	35
5 - Estrutura da matriz resultante da aplicação da colocação <i>spline</i>	38
6 - Representação de parte da matriz Jacobiana do sistema.	48
7 - Perfil de temperatura do reator como função de Pe para $L = 550$ m.	53
8 - Representação da segmentação do reator, segundo a Configuração 1.	54
9 - Representação da segmentação do reator, segundo a Configuração 2.	55
10 - Evolução no tempo do perfil de temperatura do reator para $Pe = 100$	0
11 - Evolução no tempo do perfil de concentração de monômero para $Pe = 100$	59
12 - Evolução no tempo do perfil de concentração de polímero para $Pe = 100$	60
13 - Evolução no tempo de X_n para $Pe = 100$	61
14 - Evolução no tempo de X_w para $Pe = 100$	62
15 - Evolução no tempo da polidispersão para $Pe = 100$	63
16 - Evolução no tempo do perfil de temperatura do reator para $Pe = 10$	64

17 - Evolução no tempo do perfil de temperatura do reator para $Pe = 1000$.	65
18 - Perfil de temperatura como função do número de Peclet.	67
19 - Perfil de concentração de monômero como função do número de Peclet.	68
20 - Perfil de concentração de polímero como função do número de Peclet.	68
21 - Perfil de X_n como função do número de Peclet.	69
22 - Perfil de X_w como função do número de Peclet.	70
23 - Perfil de polidispersão como função do número de Peclet.	70
24 - Perfil de temperatura como função de Peclet de calor.	72
25 - Perfil de concentração de monômero como função de Peclet de calor.	72
26 - Perfil de concentração de polímero como função de Peclet de calor.	73
27 - Perfil de X_n como função de Peclet de calor.	73
28 - Perfil de X_w como função de Peclet de calor.	0
29 - Perfil de polidispersão como função de Peclet de calor.	74
30 - Perfil de temperatura como função de Peclet de massa das moléculas pequenas	76
31 - Perfil de concentração de monômero como função de Peclet de massa das moléculas pequenas.....	76
32 - Perfil de concentração de polímero como função de Peclet de massa das moléculas pequenas.....	77
33 - Perfil de X_n como função de Peclet de massa das moléculas pequenas.....	77
34 - Perfil de X_w como função de Peclet de massa das moléculas pequenas.	78
35 - Perfil de polidispersão como função de Peclet de massa das moléculas pequenas..	78
36 - Perfil de temperatura como função de Peclet de massa das moléculas grandes.....	81

37 - Perfil de concentração de monômero como função de Peclet de massa das moléculas grandes	81
38 - Perfil de concentração de polímero como função de Peclet de massa das moléculas grandes	82
39 - Perfil de X_n como função de Peclet de massa das moléculas grandes.	82
40 - Perfil de X_w como função de Peclet de massa das moléculas grandes.....	83
41 - Perfil de polidispersão como função de Peclet de massa das moléculas grandes. ...	83

Introdução	0
<hr/>	
Modelagem e simulação de um reator tubular de polimerização de etileno em alta pressão	
Lista de tabelas	xi
<hr/>	
Modelagem e simulação de um reator tubular de polimerização de etileno em alta pressão	

LISTA DE TABELAS

1 - Parâmetros cinéticos do modelo	Erro! Indicador não definido.
2 - Coeficientes para o cálculo da massa específica, conforme equação (19)	23
3 - Propriedades físicas da água	27
4 - Fatores de adimensionalização	34
5 - Parâmetros de processo utilizados nas simulações	52
6 - Tempos de simulação requeridos com o uso dos métodos direto e iterativo.....	57
7 - Agrupamento das variáveis segundo o número de Peclet	66

1 INTRODUÇÃO

O polietileno é obtido, comercialmente, por processos conduzidos tanto em baixas, quanto em altas pressões; sendo que, submetendo-se a mistura reacional a pressões baixas, produz-se o polietileno de alta densidade (PEAD), enquanto condições de pressão elevada conduzem ao polietileno de baixa densidade (PEBD). Quanto a este último, foco de interesse deste estudo, é geralmente produzido em autoclaves agitadas ou em reatores tubulares.

Os processos contínuos, conduzidos em reatores tubulares, foram desenvolvidos, há mais de quarenta anos, pela Union Carbide e pela BASF (SCHILDKNECHT¹, 1977). Desde então, são muito utilizados para a produção comercial de polietileno, pois possibilitam uma melhor transferência do calor desprendido pela polimerização. O reator tubular pode ser constituído por um único e longo tubo, um tubo com múltiplas alimentações ao longo de seu comprimento, ou muitos tubos em paralelo. As condições de operação de tais reatores são, como se sabe, bastante severas, com pressões compreendidas entre 1000 e 3500 atm e temperaturas de 150 a 350 °C. As quedas de pressão verificadas neste tipo de reator são de cerca de 10% do valor da pressão de entrada.

O processo ocorre da seguinte forma: alimenta-se o reator com uma mistura de etileno e iniciador que, ao ser aquecida, reage, gerando radicais livres e dando início à polimerização. A mistura, composta essencialmente por monômero não convertido e polímero, deixa o reator e é separada, em uma corrente rica em monômero e outra rica em polímero, através da redução da pressão. Em geral, a fração rica em monômero é reciclada; enquanto a corrente constituída principalmente por polímero é concentrada, através de um segundo passo de separação. O polietileno é, então, extrudado em pequenas esferas. A FIG. 1 apresenta um diagrama simplificado do processo de obtenção

¹ SCHILDKNECHT (1977) citado por BRANDOLIN *et al* (1996).

de polietileno (ZABISKY *et al*, 1992).

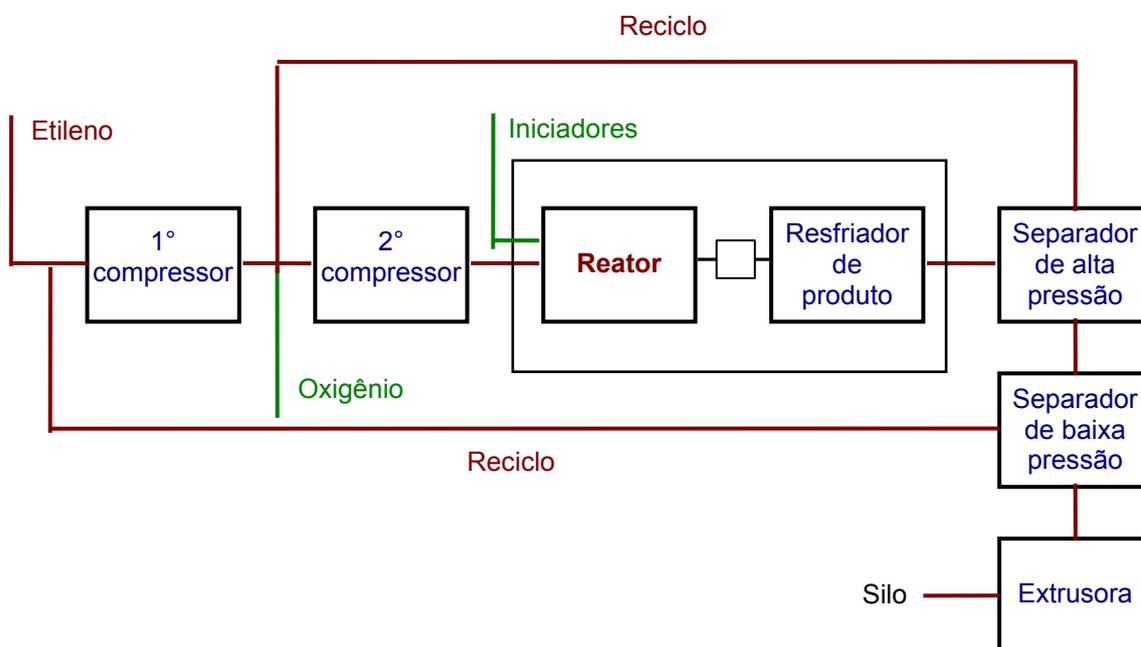


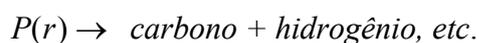
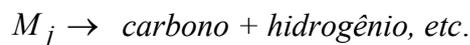
FIGURA 1 – Fluxograma simplificado do processo de síntese de polietileno.

A produção de polietileno requer a presença de radicais livres, que são gerados ou pela reação entre iniciador e monômero, ou pela decomposição dos próprios iniciadores. Além do oxigênio, largamente utilizado no passado, existem diversos peróxidos e hidroperóxidos orgânicos que atuam como iniciadores desta polimerização. A temperatura em que uma significativa quantidade do iniciador se decompõe depende do tipo de iniciador em questão, constituindo um parâmetro fundamental na seleção dos mesmos. É bastante comum o uso de misturas de três ou quatro diferentes iniciadores, a fim de melhorar a conversão, ao mesmo tempo em que a temperatura é mantida em intervalos seguros de operação. O iniciador é injetado diretamente com a alimentação, ou adicionado ao monômero antes da compressão e sua vazão pode ser utilizada no controle da temperatura do reator.

Os reatores tubulares empregados para a polimerização do etileno caracterizam-se por elevadas razões de comprimento : diâmetro, situadas na faixa de

250:1 a 12000:1. O tubo que constitui o reator é envolvido por uma camisa através da qual, geralmente, circula vapor ou água, responsável pelo aquecimento ou resfriamento da mistura reacional. A primeira parte do reator é utilizada no aquecimento da alimentação até a temperatura de iniciação da polimerização. As regiões posteriores trocam calor com um fluido refrigerante de modo a remover o calor gerado pela reação. O controle da temperatura do reator é um fator importante, uma vez que, em temperaturas mais elevadas, pode ocorrer uma decomposição explosiva do etileno.

A decomposição térmica do monômero e do polímero em altas temperaturas forma uma variedade de compostos com massa molar reduzida (ZABISKY *et al*, 1992):



Como consequência deste processo de decomposição, tem-se uma elevação significativa da pressão, levando à perda do controle do reator.

Conforme foi discutido, a polimerização de eteno em alta pressão é conduzida de diversas maneiras, incluindo o uso de diferentes iniciadores, várias formas de distribuição da alimentação e muitas configurações para a remoção do calor da reação. Tantas alternativas de processo acarretam alterações importantes na qualidade do produto. Na ausência de um simulador, é preciso operar experimentalmente a planta, a título de teste; o que pode significar a geração de uma grande quantidade de produto fora de especificação e, portanto, sem valor comercial, ou mesmo levar a condições adversas de operação. Diante disto, destaca-se a necessidade, por parte da indústria, de desenvolvimento de um simulador eficiente e capaz de reproduzir o comportamento do reator de forma satisfatória. Adicionalmente, uma vez de posse de tal simulador, um programa de otimização a ele acoplado poderia permitir a otimização, em termos de qualidade e quantidade do produto, em função do tipo de iniciador, tipo de resina e método de operação da planta. Portanto, o desenvolvimento de modelos matemáticos para prever o comportamento deste processo é importante para assegurar uma operação estável, associada à possibilidade de melhoria das propriedades do polímero produzido.

Além disso, é freqüente o depósito de polímero nas paredes do reator. Este

fenômeno é bastante indesejável por afetar significativamente o desempenho do reator através da diminuição do coeficiente de transferência de calor. Com a finalidade de remover tais depósitos, são utilizadas pulsações periódicas da pressão de saída do reator. É razoável acreditar que estas pulsações aumentam a mistura axial e, conseqüentemente, podem afetar os perfis de temperatura e de concentração, bem como alterar a qualidade do produto. Em geral, os modelos desenvolvidos para este tipo de reator desconsideram a difusão, uma vez que esta acarreta dificuldades adicionais em função da elevada carga computacional exigida – grande demanda de memória e de capacidade de processamento. Até o momento, existem poucos estudos sobre o assunto (AGRAWAL & HAN e YOON & RHEE) e estes não se mostraram conclusivos, em função das diversas simplificações por eles adotadas.

Por outro lado, um trabalho preliminar, que negligenciava os efeitos difusivos, mostrou que o número de Reynolds diminuía sensivelmente ao longo do reator, assumindo valores muito baixos nas regiões de maior concentração de polímero. Este fato sugere uma investigação mais profunda dos efeitos da mistura axial sobre os perfis do reator.

Este estudo trata da modelagem e simulação de um reator tubular de polimerização de etileno em altas pressões. Seu objetivo é verificar a importância da difusão no desempenho do reator e, associado a isto, determinar os limites a partir dos quais os efeitos difusivos podem ser ignorados. Para tanto, durante a modelagem dinâmica, considerou-se um reator em regime de fluxo empistonado com mistura axial. Como hipóteses adicionais necessárias à formulação do modelo, foram adotados: sistema monofásico, variação das propriedades físicas e do coeficiente global de troca térmica na direção axial. O mecanismo cinético incluiu as reações de iniciação por oxigênio; propagação; terminação por combinação e por degradação térmica; transferência de cadeia ao monômero, ao polímero e ao solvente; transferência intramolecular e cisões β de radicais secundários e terciários. O desempenho do reator foi analisado, frente a variações no grau de mistura, através de seus perfis de temperatura e concentração das várias espécies presentes ao longo do reator. A difusão foi avaliada através da variação do número de Peclet.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Desenvolvida na década de 1930, a polimerização do etileno conduzida em altas pressões é uma reação de grande interesse comercial. Em vista disso, é natural que este processo atraia a atenção de um grande número de pesquisadores. A previsão do comportamento do reator, a determinação de condições seguras de operação e a otimização do processo estão entre as razões que motivam sua modelagem.

Um dos pioneiros no estudo de reatores tubulares de polimerização foi MULLIKIN *et al*² (1965) que, considerando fluxo empistonado, investigou os efeitos da concentração de iniciador e da temperatura da camisa sobre os perfis de temperatura e conversão do reator através de um modelo analógico.

Em 1975, AGRAWAL & HAN desenvolveram um modelo de reator tubular de polimerização de etileno que considerava a difusão axial. Em seu modelo cinético, os pesquisadores incluíram as reações de iniciação por peróxido, propagação, terminação por recombinação, transferências de cadeia ao monômero, ao polímero e ao solvente e cisão β de radicais. Com respeito ao modelo do reator, suas principais hipóteses foram: estado estacionário, sistema reacional homogêneo, temperatura da camisa, coeficiente global de transferência de calor e pressão constantes ao longo do reator. Em seu trabalho, AGRAWAL & HAN avaliaram o comportamento do reator frente à difusão axial através do número de Peclet e verificaram que, para $10 \leq Pe \leq 500$, a mistura axial afeta tanto o comportamento do reator quanto a qualidade do produto.

CHEN *et al* (1976), por sua vez, consideraram um reator tubular de fluxo empistonado sem difusão axial em estado estacionário e com perfil de pressão constante. Seu mecanismo de reação envolvia iniciação por peróxido, propagação, terminação por combinação e degradação térmica e transferência de cadeia ao polímero. O modelo do

² MULLIKIN *et al* (1965) citados por AGRAWAL & HAN (1975).

reator incluiu a variação do perfil de velocidades, bem como, a alteração de propriedades físicas (densidade e viscosidade da mistura) e do coeficiente global de troca térmica na direção axial. Obtiveram perfis de temperatura e de conversão de monômero e iniciador. Por fim, verificaram que a inclusão da reação de cisão β no modelo cinético conduzia a valores de polidispersão mais representativos.

No ano seguinte, um novo modelo de reator tubular foi proposto por HAN & LIU estendendo o modelo de AGRAWAL & HAN (considerando, inclusive, os efeitos de mistura axial). O objetivo era estudar o efeito de injeções múltiplas de iniciador e monômero sobre a conversão de etileno. Conforme esperavam, verificaram que, tanto com múltiplas injeções de iniciador quanto com diversas alimentações da mistura de iniciador e etileno, ocorria um aumento das conversões de iniciador e monômero. É interessante salientar que isto se dava com o emprego de uma menor quantidade de iniciador. Concluíram, ainda, a partir de seu estudo, que o polietileno produzido com múltiplas alimentações da mistura de iniciador e monômero possui uma massa molar mais elevada que aquele produzido a partir de uma única injeção ou com múltiplas injeções de iniciador sozinho.

LEE & MARANO (1977) desenvolveram uma análise de sensibilidade de reatores de polimerização, investigando os efeitos da concentração de iniciador e da temperatura da camisa sobre o perfil de temperatura do reator. Para tanto, utilizaram um modelo de reator tubular extremamente simples, mantendo pressão, temperatura da camisa e coeficiente de troca térmica constantes e negligenciando a difusão. Já a modelagem cinética é bastante semelhante à proposta por AGRAWAL & HAN, exceto pelo fato de considerarem, ainda, a terminação por desproporcionamento. Como resultado da análise, chegaram a valores mínimos de temperatura da camisa para uma operação estável de tais reatores. Além disso, relataram a existência de pontos ótimos de operação que combinam valores de temperatura da camisa com concentração de iniciador. Mais tarde (1979), os pesquisadores ampliaram seu estudo de modo a verificar os efeitos da concentração de solvente, do tipo de iniciador e do coeficiente de troca térmica no desempenho do sistema, através do monitoramento da massa molar média.

Em 1981, GOTO *et al* preocuparam-se em estudar mais profundamente o mecanismo de polimerização do etileno. Sua modelagem cinética incluía as seguintes reações: iniciação por peróxido; propagação; terminação; transferência de cadeia ao

monômero, ao solvente e ao polímero; transferência de cadeia intramolecular (*backbiting*); cisão β de radical terciário e cisão β de radical secundário. A partir de dados obtidos experimentalmente, derivaram os valores das constantes cinéticas das diversas reações. O reator tubular foi modelado por uma série de pequenos reatores de tanque agitado e os resultados foram comparados a dados provenientes de plantas industriais.

DONATI *et al* (1982) desenvolveram estudos fluido-dinâmicos a fim de verificar a influência do pulsar da válvula na mistura axial, no coeficiente de troca térmica e na queda de pressão de reatores tubulares. Como resultado deste trabalho, concluíram que não há diferença significativa entre os valores médios das grandezas avaliadas (eficiência de mistura, coeficiente de transferência de calor e queda de pressão), sugerindo que os efeitos difusivos podem ser desconsiderados. Além disso, procederam a modelagem do reator, utilizando, no mecanismo cinético, apenas as reações de iniciação (por oxigênio e peróxido), propagação e terminação. Empregando propriedades físicas (densidade e viscosidade da mistura) e coeficiente global de troca térmica variáveis, também utilizaram o recurso de aproximar o reator tubular por pequenos elementos de volume perfeitamente agitados.

O trabalho de HOLLAR & EHRLICH (1983) é, na sua forma, bastante similar ao apresentado por CHEN *et al*, exceto pela substituição dos balanços dos momentos de segunda ordem por uma única equação baseada na taxa instantânea do grau de polimerização médio em número. Novamente, aqui, encontram-se hipóteses como temperatura da camisa, pressão e coeficiente global de troca térmica constantes. Os pesquisadores preocuparam-se em determinar o comportamento do reator perante iniciadores com diferentes tempos de meia-vida e estudar os efeitos da reação de iniciação térmica. Seus resultados sugerem que o oxigênio se comporta como dois iniciadores: um lento e outro mais rápido. Além disso, verificaram que a inclusão da iniciação térmica do etileno conduz a valores de temperatura mais próximos dos reais.

Mais tarde, YOON & RHEE (1985) desenvolveram um modelo que considerava um mecanismo cinético relativamente simples, incluindo as reações de iniciação por peróxido, propagação, terminação e transferência ao monômero e ao polímero. Quanto à modelagem do reator propriamente dito, foram empregadas as seguintes hipóteses: estado estacionário, presença de efeitos de dispersão axial,

propriedades físicas invariáveis ao longo do reator, perfil uniforme de velocidades e coeficiente global de troca térmica e pressão constantes. Verificando que os perfis de conversão de monômero para $Pe = 100$ e para o modelo sem difusão ($Pe = \infty$) exibiam grande semelhança e argumentando que o número de Peclet deste sistema é bem superior a 100, concluíram que a dispersão axial pode ser negligenciada. Uma curiosidade adicional a respeito deste trabalho é que foi utilizado o método da colocação ortogonal na solução do sistema de equações diferenciais ordinárias de segunda ordem obtido a partir dos balanços.

Ainda em 1985, GUPTA *et al* procederam a modelagem de um reator tubular de polimerização de etileno. Para tanto, incluíram em seu modelo cinético as reações de iniciação por peróxido, propagação, terminação, transferência de cadeia ao solvente e ao polímero, transferência intramolecular e cisões β de radicais secundários e terciários, com as taxas baseadas no trabalho de GOTO *et al* (1981). Já o modelo do reator considerava fluxo empistonado sem mistura axial. Adicionalmente, incorporaram à modelagem as variações das propriedades físicas e de transporte sugeridas por CHEN *et al* (1976), exceto por algumas alterações no cálculo da densidade. A partir destas hipóteses, obtiveram os perfis de temperatura, conversão e de algumas propriedades do polímero (massa molar média e polidispersão). Os pesquisadores buscavam determinar os efeitos da temperatura da camisa, das concentrações de iniciador e de solvente, do diâmetro do reator e do coeficiente de troca térmica da água sobre o desempenho do reator.

Em 1986, SHIRODKAR & TSIEN, por sua vez, utilizaram, em sua modelagem cinética, as reações de iniciação por peróxido; propagação; terminação por combinação e desproporcionamento; transferência ao monômero, ao polímero e ao solvente e cisão β de radical. Considerando um reator tubular idealizado, examinaram a sensibilidade dos perfis de temperatura e conversão, bem como das propriedades do produto, frente a mudanças nas variáveis de processo (uma ou duas zonas de reação, múltiplas injeções de iniciador e monômero). Seu trabalho incluía a comparação dos resultados a dados reais.

ZABISKY *et al* (1992) realizaram um estudo que, partindo de uma extensa revisão bibliográfica, conduziu a um modelo de reator tubular que considerava o efeito

pulsar da válvula de saída dos produtos, enquanto negligenciava a influência de fenômenos difusivos. Sua modelagem cinética compunha-se das reações de iniciação por peróxido; iniciação, inibição e reiniciação por oxigênio; iniciação térmica; propagação; terminação por combinação e desproporcionamento; transferência ao monômero, ao polímero e ao solvente; cisão β de radical secundário e terciário e *backbiting*. O reator modelado por ZABISKY *et al* possuía múltiplos pontos de alimentação, incluía vários iniciadores e considerava a variação das propriedades físicas da mistura, conforme aproximações sugeridas por CHEN *et al*. Os perfis gerados a partir das simulações foram comparados a dados industriais.

A seguir, foi a vez de KALYON *et al* (1994) preocuparem-se com reatores tubulares de polimerização de etileno. Entretanto, o enfoque destes pesquisadores era mais direcionado ao comportamento reológico do polímero. O objetivo era desenvolver um modelo que reproduzisse bem algumas de suas propriedades características: massa molar média em número, massa molar média em massa e polidispersão. A modelagem do reator, conduzida em estado estacionário, considerava perfil de queda de pressão segundo a equação de Fanning e fluxo empistonado. Novamente, aqui, os efeitos da dispersão axial são desconsiderados. Os autores levaram em conta a variação das propriedades físicas da mistura reacional, conforme modelos dados por CHEN *et al* (1976) e GEORGAKIS & MARINI³, exceção feita à densidade que foi considerada constante. O modelo cinético incluía as reações de iniciação (com dois iniciadores distintos), propagação, terminação por combinação, transferência ao polímero e ao solvente, transferência intramolecular e cisões β de radicais secundários e terciários. Os resultados da simulação foram comparados a dados reais de três amostras de resina distintas. As diferenças encontradas para as propriedades reológicas, massas molares e presença de ramificações longas foram atribuídas a variações na estrutura molecular decorrentes de condições reacionais diferenciadas.

Em 1996, BRANDOLIN *et al* desenvolveram um modelo de reator tubular que constituía uma extensão do trabalho publicado por BRANDOLIN *et al* (1988). O mecanismo cinético proposto era bastante complexo e compunha-se das reações de iniciação por oxigênio, por peróxido e térmica; propagação; terminação por combinação

³ GEORGAKIS & MARINI (1981) citados por KALYON *et al* (1994).

e degradação térmica; propagação de banda dupla terminal; transferência de cadeia ao monômero, ao polímero e ao solvente; transferência intramolecular; cisões β de radicais secundários e terciários. Adicionalmente, foi incluída a geração de peróxidos em altas temperaturas, a fim de melhor reproduzir os perfis reais de temperatura. A modelagem do reator utilizou as seguintes hipóteses: estado estacionário; fluxo empistonado; difusão axial negligenciável; variação das propriedades físicas, de transporte e termodinâmicas da mistura reacional com a temperatura e a pressão; queda de pressão devido à fricção; efeitos de pulsação da válvula e múltiplas injeções de monômero e de misturas de iniciador e solvente. O reator foi segmentado em diversas seções, onde o fluido de troca térmica podia ser tanto água, quanto vapor, em fluxos concorrente ou contracorrente. Dados experimentais foram utilizados no ajuste dos vários parâmetros necessários, inclusive das constantes de taxa de reação. A partir da simulação, obtiveram os perfis de temperatura, de conversão de monômero e de concentração de alguns componentes, bem como as massas molares médias e frequências de ramificações longas, que foram, então, comparados a dados reais.

3 METODOLOGIA

A fim de proceder a simulação do reator de polimerização do etileno que é objeto deste estudo, foi necessário, como uma primeira etapa do trabalho, escrever os diversos balanços de massa e energia, levando em conta algumas hipóteses de modelagem. A partir destes balanços, obteve-se um sistema acoplado de equações diferenciais parciais não lineares, o qual foi discretizado na variável espacial através do uso do método da colocação ortogonal *spline*. O sistema de equações algébrico-diferencial gerado pela técnica de discretização foi, então, integrado com auxílio do pacote DASSLC (SECCHI & PEREIRA, 1997), uma versão em C do conhecido código DASSL de integração numérica (PETZOLD, 1983). Este pacote utiliza o método de predição-correção com ordem e passo variáveis para as fórmulas BDF (*Backward Differentiation Formula*).

3.1 Desenvolvimento do modelo

A modelagem deste processo de polimerização pode ser dividida em duas partes: determinação do mecanismo cinético a ser considerado e modelagem do reator, propriamente dito.

3.1.1 Modelo Cinético

Trata-se de uma reação de polimerização conduzida via radicais livres. No modelo cinético utilizado considerou-se as seguintes reações elementares:

Iniciação por oxigênio



Propagação



Terminação por combinação



Terminação por degradação térmica



Transferência de cadeia ao monômero



Transferência de cadeia ao polímero (LCB)



Transferência de cadeia ao solvente



Transferência intramolecular (backbiting - grupos metila - SCB)



Cisão β de radicais secundários (grupos vinila)



Cisão β de radicais terciários (grupos vinilideno)



Desenvolvida em 1937 por FAWCETT & GIBSON (EHRlich &

MORTIMER, 1970), a reação de iniciação de polimerização de etileno por oxigênio é utilizada comercialmente tanto em reatores tubulares quanto em autoclaves. O mecanismo proposto para esta forma de iniciação é o seguinte: o oxigênio reage com monômeros ou radicais formando, primeiramente, peróxidos poliméricos que, por sua vez, se decompõem, iniciando a polimerização (MARANO⁴, 1979).

De modo geral, os modelos desenvolvidos consideram a iniciação por oxigênio como uma reação de segunda ordem. Contudo, esta abordagem tem-se mostrado ineficaz para a obtenção dos perfis de temperatura verificados na prática. Tais perfis apresentam uma ascensão inicial rápida, seguida de uma queda lenta da temperatura, tendo o pico uma forma arredondada. Eis aí um dos pontos de maior conflito entre os diversos autores: as razões que justificam esta forma arredondada e sua adequada modelagem. Uma tendência bastante comum em simulações deste tipo de reator é a obtenção de picos de temperatura agudos.

Por outro lado, o oxigênio também atua como inibidor em polimerizações via radicais livres. Em um trabalho publicado em 1960, EHRLICH & PITTILO⁵ definiram os limites de temperatura e pressão entre os efeitos de inibição e iniciação.

A fim de modelar este efeito, TATSUKAMI, TAKAHASHI & YOSHIOKA⁶ (1980), propuseram a seguinte reação:



HOLLAR & EHRLICH (1983), por sua vez, tentaram produzir sem sucesso um pico arredondado incorporando uma reação do etileno iniciada termicamente. Esta reação adicional só serviu para a obtenção da queda gradual da temperatura após o pico. Estes autores, bem como ZABISKY *et al* (1992), obtiveram melhores resultados através da inclusão de uma reação de iniciação lenta. A partir do trabalho de HOLLAR & EHRLICH, sabe-se que o oxigênio atua como dois iniciadores: um rápido, em temperaturas baixas e outro, lento, em altas temperaturas.

Com objetivo de melhor descrever o comportamento da temperatura, optou-

⁴ MARANO (1979) citado por ZABISKY *et al* (1992).

⁵ EHRLICH & PITTILO (1960) citados por ZABISKY *et al* (1992).

⁶ TATSUKAMI, TAKAHASHI & YOSHIOKA (1980) citados por ZABISKY *et al* (1992).

se por considerar a taxa de iniciação por oxigênio de ordem 1,1, em conformidade com o proposto por BRANDOLIN *et al* (1988).

Assim, a expressão da taxa de reação de iniciação por oxigênio tem a seguinte forma:

$$v_o = k_o \cdot O^\delta \cdot M \quad (1)$$

onde δ é a ordem (igual à 1,1, conforme já foi exposto), O é a concentração de oxigênio e M representa a concentração de monômero.

Os radicais obtidos a partir da iniciação prosseguem seu crescimento através da reação de propagação. A etapa de propagação consiste simplesmente da combinação de radicais de comprimento x com monômeros, aumentando o tamanho da cadeia em uma unidade. A taxa de propagação pode ser expressa por:

$$v_p = k_p \cdot M \cdot \lambda_{0,0} \quad (2)$$

onde M e $\lambda_{0,0}$ representam as concentrações de monômero e radicais livres, respectivamente.

Por outro lado, quando dois radicais reagem dando origem a um polímero morto, tem-se a reação de terminação por combinação. Com respeito à terminação por degradação térmica, sabe-se que esta é responsável por um aumento no conteúdo de vinil e vinilideno no polímero. Isto é resultado de cisões β de radicais secundários e terciários, de acordo com estudos de OAKES & RICHARDS⁷.

A seguir, estão representadas as taxas de reação de terminação por combinação e por degradação térmica, respectivamente:

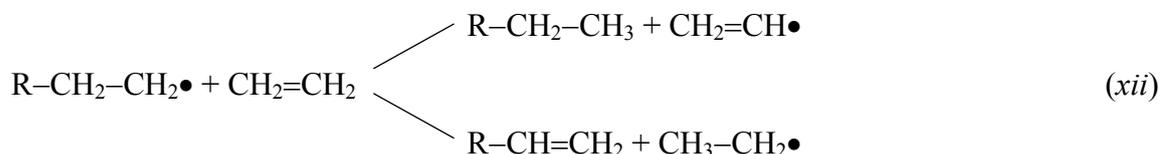
$$v_{tc} = k_{tc} \cdot M \cdot \lambda_{0,0}^2 \quad (3)$$

$$v_{tdt} = k_{tdt} \cdot \lambda_{0,0} \quad (4)$$

onde M é a concentração de monômero e $\lambda_{0,0}$ representa a concentração de radicais livres, como já foi discutido.

Na reação de transferência de cadeia ao monômero, ocorre a passagem do

sítio ativo do radical para o monômero; formando um novo radical, com uma unidade de monômero, e um polímero morto. Isto acontece através do seguinte mecanismo:



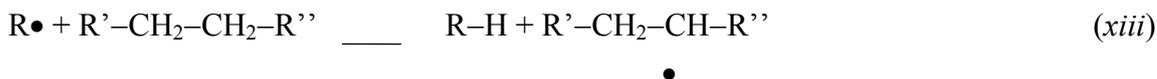
De acordo com o mecanismo acima, observa-se que a reação de transferência ao monômero conduz à formação de polímero com uma ligação dupla terminal. Cabe mencionar, entretanto, que estudos realizados por WOODBREY & EHRLICH⁸ (1963) indicam que esta reação é pouco significativa quando o monômero é o etileno.

A taxa de reação de transferência ao monômero é dada por:

$$v_{trm} = k_{tdt} \cdot M \cdot \lambda_{0,0} \quad (5)$$

onde, novamente, M e $\lambda_{0,0}$ representam, respectivamente, as concentrações de monômero e radicais livres.

A transferência de cadeia ao polímero, ou transferência intermolecular, obedece ao mecanismo abaixo:



Como se pode ver, a reatividade de um radical é transferida para uma unidade de monômero pertencente a uma cadeia de polímero morto, formando um radical com um centro ativo em algum ponto da cadeia. A consequência disto é a formação de ramificações mais longas e, portanto, um aumento na massa molar. Com relação à taxa de transferência ao polímero, esta tem a seguinte expressão:

$$v_{trp} = k_{trp} \cdot \lambda_{0,0} \cdot v_{0,0} \quad (6)$$

onde $\lambda_{0,0}$ e $v_{0,0}$ são as concentrações de radicais livres e polímero, respectivamente.

Na produção comercial de polietileno de baixa densidade, a concentração de solvente é utilizada como forma de controlar a massa molar. Isto é possível, pois

⁷ OAKES & RICHARDS (1949) citados por EHRLICH & MORTIMER (1970).

solventes, como hidrocarbonetos, álcoois e cetonas, atuam como agentes de transferência de cadeia, levando à formação de polímeros com menor massa molar (EHRlich & MORTIMER, 1970). Nesta forma de transferência, radicais livres reagem com uma molécula de solvente, removendo um fragmento (geralmente um átomo) e deixando um elétron desemparelhado no solvente. O novo radical livre pode, então, adicionar-se a um monômero, propagando a reação de polimerização. A equação da taxa de transferência ao solvente está apresentada a seguir:

$$v_{trs} = k_{trs} \cdot S \cdot \lambda_{0,0} \quad (7)$$

onde S e $\lambda_{0,0}$ representam, respectivamente, as concentrações de solvente e radicais livres.

É relevante comentar, ainda, que o agente de transferência utilizado nesta modelagem é o propeno.

As cadeias com ramificações curtas são provenientes de reações de transferência intramolecular. ROEDEL⁹ (1953) propôs um mecanismo para esta transferência, que se encontra representado na FIG. 2.

De acordo com o mecanismo sugerido por ROEDEL, a atividade do radical é transferida para um sítio ao longo da própria cadeia (*back-bite*) e, a seguir, uma molécula de etileno adiciona-se a este centro ativo. Novo “*back-bite*” ocorre, dando origem a duas ramificações etila.

A expressão da taxa de “*backbiting*” está representada na equação (8):

$$v_{bb} = k_{bb} \cdot \lambda_{0,0} \quad (8)$$

onde $\lambda_{0,0}$ é a concentração de radicais livres.

⁸ WOODBREY & EHRlich (1963) citados por EHRlich & MORTIMER (1970).

⁹ ROEDEL (1953) citado por EHRlich & MORTIMER (1970).

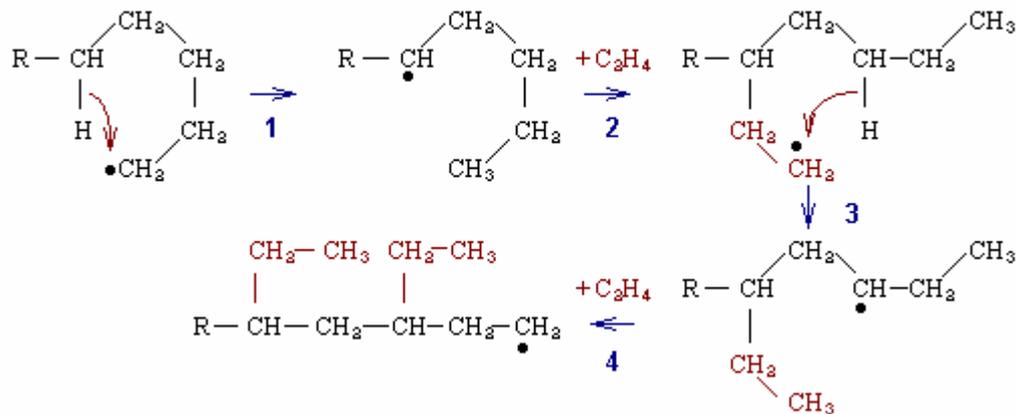
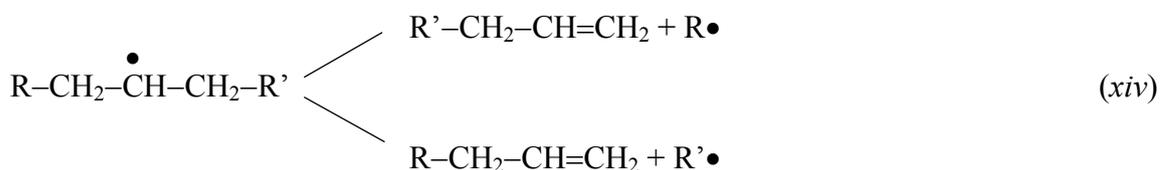


FIGURA 2 – Mecanismo de surgimento de cadeias com ramificações curtas, segundo Roedel.

Já os grupamentos vinila têm três origens distintas: as reações de terminação por desproporcionamento, transferência de cadeia ao monômero e cisão β de radical secundário. Segundo GOTO *et al* (1981), a reação de cisão β é a única significativa para a formação de vinilas – Aqui cabe mencionar que a desproporcionamento foi desconsiderada no presente modelo com base no trabalho de EHRlich & MORTIMER (1970). Adicionalmente às reações citadas anteriormente, tem-se a formação de vinilas através da reação de transferência ao solvente, quando se utiliza uma α -olefina como agente de transferência.

A cisão β de radical secundário ocorre conforme o mecanismo disposto a seguir:

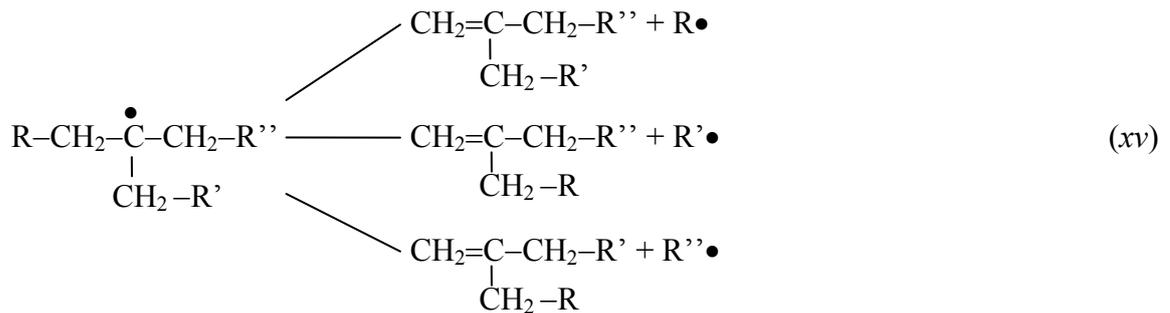


Quanto à taxa líquida de reação de cisão β de radical secundário, pode-se escrevê-la da seguinte maneira:

$$v_{\beta 1} = k_{\beta 1}(\lambda_{0,0} - R_{10}) \quad (9)$$

onde $\lambda_{0,0}$ é a concentração global de radicais livres e R_{10} representa a concentração de radicais inertes. É interessante comentar que a subtração de R_{10} é consequência de sua geração durante a reação de cisão β .

Por outro lado, é a cisão β de radical terciário que explica a formação de grupos vinilídenos, conforme se pode ver:



A seguir, encontra-se a equação da taxa de cisão β de radical terciário:

$$v_{\beta} = k_{\beta}(\lambda_{0,0} - R_{10}) \quad (10)$$

onde $\lambda_{0,0}$ é a concentração global de radicais livres e R_{10} é a concentração de radicais inertes.

Para o polietileno de baixa densidade, o conteúdo de grupos vinilídenos por molécula de polímero está entre 0,1 e 1 vinilídenos / 1000 C; enquanto os grupamentos vinila aparecem em quantidades bastante inferiores a esta (de 0,01 a 0,1 vinila / 1000C). Portanto, a cisão β de radical terciário deve ocorrer em maior proporção, conforme observaram os pesquisadores EHRlich & MORTIMER (1970).

A modelagem cinética deste trabalho previu, ainda, a variação das constantes de taxa de reação tanto com a temperatura quanto com a pressão, sendo esta variação expressa pela equação de Arrhenius modificada.

$$k_i = A_0 \exp\left\{-\frac{E_i + \Delta P_{\text{ref}} \Delta V_i^{\ddagger}}{RT}\right\} \quad (11)$$

onde $\Delta P_{\text{ref}} = P - P_{\text{ref}}$ e $P_{\text{ref}} = 2032,9 \text{ atm}$.

É pertinente mencionar que o efeito da pressão sobre taxas de reação baseia-se no estudo de GOTO *et al* (1981).

A TAB. 1 fornece uma lista dos valores dos parâmetros cinéticos utilizados durante esta modelagem.

TABELA 1

Parâmetros cinéticos do modelo

Reação	A₀	E_i (cal / mol)	ΔV_i (cal / (mol.atm))
Iniciação por oxigênio	$3,6982 \cdot 10^{13}$ ($\text{cm}^3 / \text{mol}^{1,1} / \text{s}$)	28630,0	0
Propagação	$1,4440 \cdot 10^{09}$ ($\text{cm}^3 / (\text{mol} \cdot \text{s})$)	5532,2	-0,5559
Terminação por combinação	$3,1666 \cdot 10^{11}$ ($\text{cm}^3 / (\text{mol} \cdot \text{s})$)	3684,1	0,3148
Terminação por degradação térmica	$4,9750 \cdot 10^{06}$ (1 / s)	11290,0	0,1210
Transferência ao monômero	$1,2000 \cdot 10^{08}$ ($\text{cm}^3 / (\text{mol} \cdot \text{s})$)	14400,0	-0,4840
Transferência ao polímero	$5,9000 \cdot 10^{08}$ ($\text{cm}^3 / (\text{mol} \cdot \text{s})$)	10350,0	-0,4840
Transferência ao solvente	$9,3000 \cdot 10^{08}$ ($\text{cm}^3 / (\text{mol} \cdot \text{s})$)	9912,0	-0,4840
Transferência intramolecular	$7,4300 \cdot 10^{09}$ (1 / s)	15000,0	-0,5690
Cisão β de radical secundário	$8,6200 \cdot 10^{09}$ (1 / s)	21000,0	-0,4770
Cisão β de radical terciário	$9,0000 \cdot 10^{07}$ (1 / s)	15500,0	-0,5473

FONTE – GUPTA *et al* (1985).

3.1.2 Modelagem do Reator

Foi desenvolvida uma modelagem em estado transiente do reator tubular de polimerização. As hipóteses que fundamentaram este modelo são as seguintes: sistema monofásico; variação contínua do tamanho dos radicais livres; fluxo empistonado; presença da difusão axial, sendo a difusividade avaliada através da variação do número de Peclet; fluxo concorrente de água; queda de pressão uniforme e variação das propriedades físicas da mistura polimérica (massa específica, viscosidade e calor específico) e do coeficiente global de troca térmica na direção axial.

A figura abaixo apresenta uma representação esquemática do reator:

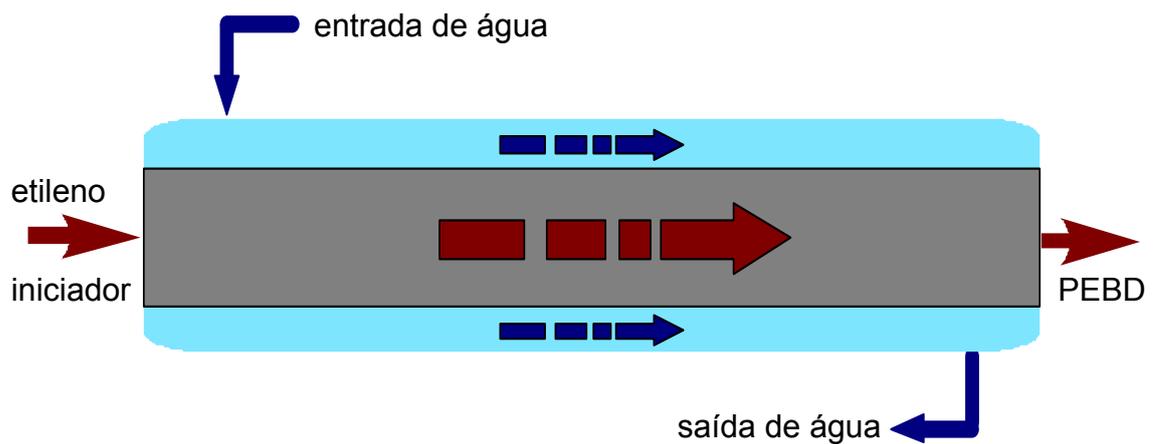


FIGURA 3 – Diagrama esquemático do reator.

Adicionalmente a estas considerações, desprezou-se a decomposição do etileno e adotou-se a reação de propagação como único passo termicamente relevante –Isto significa que, no balanço térmico do reator, considerou-se apenas o calor liberado pela reação de propagação. Neste ponto, é interessante mencionar que o calor de reação da etapa de propagação é de 22300 cal / mol, o que está de acordo com os autores CHEN *et al* (1976), LEE & MARANO (1977) e YOON & RHEE (1985).

Foi demonstrado independentemente por GILCHRIST¹⁰ (1964), SWELHEIM *et al*¹¹ (1965), e EHRLICH¹² (1965) que monômero e polímero formam uma única fase nas condições de operação destes reatores de polimerização (EHRLICH & MORTIMER, 1970).

Na maioria das polimerizações, o tamanho médio do polímero torna-se muito grande tão logo o processo se inicia. Portanto, pode-se considerar o tamanho do polímero uma variável contínua e, assim, expressar as distribuições de polímero em crescimento e polímero morto pelas funções $r_i(x,t)$ e $p_i(x,t)$; onde $\int_a^b r_i(x,t) dx$ e $\int_a^b p_i(x,t) dx$ representam, respectivamente, as concentrações de radicais e polímero no intervalo de tamanho (a,b) , com i ramificações longas no tempo t (SAIDEL & KATZ, 1968). Assim, os momentos de ordem bivariável são dados pelas expressões:

$$\lambda_{m,n} = \sum_i i^m \int x^n r_i(x) dx \quad (12)$$

$$\nu_{m,n} = \sum_i i^m \int x^n p_i(x) dx \quad (13)$$

onde:

x : número de unidades do monômero na estrutura do polímero;

i : número de ramificações longas;

$r_i(x)$: densidade numérica dos radicais com i ramificações longas e x unidades de monômero;

$p_i(x)$: densidade numérica dos polímeros com i ramificações longas e x unidades de monômero;

$\lambda_{m,n}$: momento de ordem m,n para os radicais livres;

$\nu_{m,n}$: momento de ordem m,n para os polímeros.

Com estas definições, as grandezas $\lambda_{0,0}$ e $\nu_{0,0}$ representam as concentrações globais de radical livre e polímero, respectivamente; $\lambda_{0,1}$ e $\nu_{0,1}$ representam as concentrações de monômero nos radicais livres e polímero; enquanto $\lambda_{1,0}$ e $\nu_{1,0}$ são as

¹⁰ GILCHRIST (1964) citado por EHRLICH & MORTIMER (1970).

¹¹ SWELHEIM *et al* (1965) citados por EHRLICH & MORTIMER (1970).

concentrações de ramificações longas.

Já a hipótese de fluxo empistonado, utilizada durante esta modelagem, encontra justificativa no trabalho de CHEN *et al* (1976), que obteve valores para o número de Reynolds superiores a 200000, em simulações de reatores de polimerização de etileno em alta pressão.

Como se sabe, o número de Peclet relaciona a importância relativa entre os efeitos convectivos e difusivos. Assim, tem-se:

$$Pe = Pr \cdot Re_L = \frac{v \cdot L}{\alpha}, \quad \text{Peclet de calor} \quad (14)$$

$$Pe = Sc \cdot Re_L = \frac{v \cdot L}{D_{A,B}}, \quad \text{Peclet de massa} \quad (15)$$

onde:

Pe: número de Peclet

$$Pr: \text{ número de Prandtl} = \frac{v}{\alpha} = \frac{\mu \cdot c_p}{k} \quad (16)$$

$$Re_L: \text{ número de Reynolds} = \frac{v \cdot L}{\nu} \quad (17)$$

$$Sc: \text{ número de Schmidt} = \frac{\nu}{D_{A,B}} \quad (18)$$

Estudos preliminares (desenvolvidos no Laboratório de Simulação do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul), que desconsideravam a difusão, revelaram que o número de Reynolds diminuía consideravelmente ao longo do reator, assumindo valores baixos na região de maior concentração de polímero. Este fato sugeria uma investigação mais profunda dos efeitos da mistura axial neste tipo de reator. Conforme já foi mencionado, a avaliação deste fenômeno será feita através da variação do número de Peclet.

Além disso, é bom lembrar que tais reatores possuem uma válvula de controle de vazão localizada próximo à saída do reator, que é utilizada para dar pulsações periódicas, a fim de prevenir deposições de polímero junto às paredes do

¹² EHRLICH (1965) citado EHRLICH & MORTIMER (1970).

reator. Estes depósitos são bastante indesejáveis, uma vez que diminuem a eficiência da troca térmica entre o reator e a camisa. É bastante razoável supor que o efeito pulsar da válvula aumente a mistura axial no reator.

Para simplificar a análise do efeito da difusão axial, a mistura foi tratada como um sistema composto por dois grupos de moléculas; sendo o primeiro formado pelas moléculas de menor massa molar (monômero, iniciador, solvente), enquanto os radicais livres e o polímero constituem o segundo grupo.

Quanto ao perfil de pressão, optou-se por adotar uma queda de pressão linear de 150 atm ao longo do reator. Os valores usuais de queda de pressão para reatores de produção de polietileno estão entre 100 e 350 atm (AGRAWAL & HAN, 1975).

A massa específica do eteno é fornecida pela seguinte relação:

$$\rho = a + b \cdot T + c \cdot T^2 + d \cdot P + e \cdot P^2 + f \cdot P \cdot T \quad (19)$$

sendo a massa específica dada em g / cm³, a temperatura em °C e a pressão em atm e onde os respectivos coeficientes estão listados na TAB. 2.

TABELA 2

Coeficientes para o cálculo da massa específica, conforme equação (19)

Temperatura	Pressão	Composição	<i>a</i>	<i>b</i> ·10 ³	<i>c</i> ·10 ⁶	<i>d</i> ·10 ⁴	<i>e</i> ·10 ⁷	<i>f</i> ·10 ⁷
60 a 260°C	1800 a 2500 atm	etileno puro	0,6193	-0,6785	0,1301	0,6980	-0,1308	0,8172
30 a 50°C	200 a 300 atm	etileno na mistura	0,8170	-1,0000	-2,3230	-5,8291	-8,9343	43,0590
60 a 260°C	1800 a 2500 atm	etileno na mistura	0,6282	-0,6703	0,1277	0,6799	-0,1277	0,8108

FONTE – BRANDOLIN *et al* (1988).

A modelagem também prevê a variação da massa específica da mistura com

a temperatura, pressão e concentração de monômero. Para tanto, considerou-se que a variação do volume específico com a conversão comporta-se de forma linear:

$$V = V_{\text{pol}} \cdot Y + V_{\text{m}}(1 - Y) \quad (20)$$

onde a conversão é dada pela expressão:

$$Y = 1 - \frac{M \cdot V}{M_0 \cdot V_{\text{m}_0}} \quad (21)$$

Combinando estas equações e lembrando que $V_{\text{M}_0} = \frac{1}{\rho_{\text{m}_0}}$, chega-se a:

$$V = \frac{V_{\text{pol}}}{1 + M(V_{\text{pol}} - V_{\text{m}}) \frac{\rho_{\text{m}_0}}{M_0}} \quad (22)$$

onde o volume específico do polímero é fornecido por PARKS & RICHARDS¹³ (1949):

$$V_{\text{pol}} = 0,949 + 4,988 \cdot 10^{-4} T \quad (23)$$

onde a temperatura é expressa em K.

Sendo o volume específico o inverso da massa específica, a derivada desta última em relação à temperatura tem o seguinte formato:

$$\frac{\partial \rho}{\partial T} = -\frac{1}{V^2} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right) \quad (24)$$

onde $\frac{\partial V}{\partial T}$ é obtido pela derivação de equação (22):

$$\frac{\partial V}{\partial T} = \frac{\left(1 + M(V_{\text{pol}} - V_{\text{m}}) \frac{\rho_{\text{m}_0}}{M_0} \right) \frac{dV_{\text{pol}}}{dT} - V_{\text{pol}} M \left(\frac{dV_{\text{pol}}}{dT} - \frac{\partial V_{\text{m}}}{\partial T} \right) \frac{\rho_{\text{m}_0}}{M_0}}{\left(1 + M(V_{\text{pol}} - V_{\text{m}}) \frac{\rho_{\text{m}_0}}{M_0} \right)^2} \quad (25)$$

lembrando que, a partir da expressão (23), tem-se $\frac{dV_{\text{pol}}}{dT} = 4,988 \cdot 10^{-4}$.

Já a derivada da massa específica em relação à pressão tem a forma:

$$\frac{\partial \rho}{\partial P} = -M \left(\frac{\partial V_m}{\partial P} \right) \frac{\rho_{m_0}}{M_0 V_{pol}} \quad (26)$$

Finalmente, a derivada da massa específica em relação à concentração de monômero é dada pela equação a seguir:

$$\frac{\partial \rho}{\partial M} = (V_{pol} - V_m) \frac{\rho_{m_0}}{M_0 V_{pol}} \quad (27)$$

A partir da equação (19), pode-se obter as expressões para o cálculo de $\frac{\partial V_m}{\partial T}$ e $\frac{\partial V_m}{\partial P}$, necessárias às equações (25) e (26):

$$\frac{\partial V_m}{\partial T} = - \frac{b + 2cT + fP}{\rho_m^2} \quad (28)$$

$$\frac{\partial V_m}{\partial P} = - \frac{d + 2eP + fT}{\rho_m^2} \quad (29)$$

onde os coeficientes b , c , d , e e f se encontram listados na TAB. 2 e sendo a temperatura dada em K e a pressão em atm.

A viscosidade dinâmica da mistura polimérica (expressa em poises) é fornecida por um estudo de CARR *et al*¹⁴ (1955):

$$\mu = \left(1,998 \cdot 10^{-4} + \frac{1,15 \cdot 10^2}{T^2} \right) \cdot 10^{\frac{0,0313 v_{0,1}^{3/2}}{v_{0,0}^{1/2}}} \quad (30)$$

onde a temperatura é dada em K.

No caso de concentrações muito baixas de polímero ($v_{0,0}$), a viscosidade torna-se, apenas,

$$\mu = 1,998 \cdot 10^{-4} + \frac{1,15 \cdot 10^2}{T^2} \quad (31)$$

¹³ PARKS & RICHARDS (1949) citados por CHEN *et al* (1976).

¹⁴ CARR *et al* (1955) citados por CHEN *et al* (1976).

O calor específico da mistura polimérica (em cal / (g.K)) é obtido a partir dos calores específicos do etileno e do polímero, considerando-se, ainda, a presença de inertes – sendo que o calor específico dos inertes foi suposto igual ao do monômero.

$$c_p = (W_m + W_i)c_{p_m} + W_{pol}c_{p_{pol}} \quad (32)$$

onde:

W_m : fração mássica de monômero na mistura;

W_i : fração mássica de inertes na mistura;

W_{pol} : fração mássica de polímero na mistura;

que são calculadas pelas expressões a seguir:

$$W_m = \bar{M}_m \cdot \frac{M}{\rho} \quad (33)$$

$$W_i = 1 - \bar{M}_m \frac{M_0}{\rho_{m_0}} \quad (34)$$

$$W_{pol} = 1 - W_m - W_i \quad (35)$$

A dependência do calor específico do monômero com a temperatura e a pressão tem a seguinte forma (BRANDOLIN *et al*, 1988):

$$C_{p_m} = 0,384389 + 5,465556 \cdot 10^{-4} T - 4,753175 \cdot 10^{-6} P \quad (36)$$

onde a temperatura é dada em K e a pressão em atm.

MICHELS & DEGROOT (1946) e HELLWEGE *et al* (1962), citados por CHEN *et al* (1976), propuseram a relação utilizada neste trabalho para modelar o calor específico do polietileno:

$$C_{p_{pol}} = 1,041 + 8,300 \cdot 10^{-4} T \quad (37)$$

onde a temperatura é expressa em K.

As relações que descrevem o comportamento das propriedades físicas da água com a temperatura encontram-se listadas na TAB. 3:

TABELA 3

Propriedades físicas da água

Massa específica	$\rho_c = 1,103062 - 1,208467 \cdot 10^{-3} t_c$	(38)
Viscosidade	$\mu_c = 10^{(-0,36941 \cdot 10^{-7} t_c^3 + 0,27842 \cdot 10^{-4} t_c^2 - 0,8952 \cdot 10^{-2} t_c - 2,901237)}$	(39)
Capacidade calorífica	$c_{p_c} = 1,133889 t_c^2 - 0,00322 t_c + 1,262778$	(40)

FONTE – Relações obtidas por ajuste de curvas a dados provenientes da literatura (trabalho desenvolvido por BRANDOLIN *et al.*, 1988).

onde t_c representa a temperatura da água em °C e sendo a massa específica dada em g / cm^3 , a viscosidade em poises e a capacidade calorífica em $\text{cal} / (\text{g} \cdot \text{K})$.

Diversos autores, ao modelarem reatores tubulares para a produção de polietileno, consideraram o coeficiente global de troca térmica constante. Entretanto, tal hipótese é, na verdade, uma simplificação bastante grosseira; uma vez que, na região subsequente ao pico de temperatura, ocorre um decréscimo gradual no número de Reynolds, bem como no coeficiente de transferência de calor interno do reator, como conseqüência do aumento da viscosidade do fluido. Assim sendo, tem-se uma redução na eficiência de troca térmica entre a mistura e o fluido refrigerante, e há uma queda mais lenta da temperatura do reator nesta região.

Uma hipótese mais realista para descrever tal fenômeno é considerar que o coeficiente global de troca térmica do reator é composto por uma associação de resistências à transferência de calor, da seguinte maneira:

$$\frac{1}{U} = \frac{D}{d_c h_c} + \frac{1}{h_i} + \frac{D \ln\left(\frac{d_c}{D}\right)}{2 k_{par}} \quad (41)$$

onde h_c e h_i são os coeficientes de película nos lados da água e da mistura reacional, respectivamente, e k_{par} é a condutividade térmica da parede.

Os coeficientes de película são dados pelas seguintes expressões:

$$\text{Lado do polímero: } h_i = \frac{k \text{ Nu}}{D} \quad (42)$$

$$\text{Lado da água: } h_c = \frac{k_c \text{ Nu}_c}{D_{eq}} \quad (43)$$

onde k e k_c são as condutividades da mistura polimérica¹⁵ e da água¹⁶, respectivamente:

$$k = 5,00 \cdot 10^{-4} \frac{\overline{M}_m M}{\rho} + 3,50 \cdot 10^{-4} \left(1 - \frac{\overline{M}_m M}{\rho} \right) \quad (44)$$

$$k_c = 4,07581 \cdot 10^{-4} + 3,51102 \cdot 10^{-6} T_c \quad (45)$$

onde a temperatura da camisa é expressa em K.

Considerando a possibilidade de existência dos regimes de escoamento turbulento, de transição e laminar, CHEN *et al* (1976) fornecem as relações utilizadas neste trabalho para o cálculo do número de Nusselt:

$$\text{Nu} = 0,026 \text{ Re}^{0.8} \text{ Pr}^{1/3}, \quad \text{Re} > 10^4 \quad (46)$$

$$\text{Nu} = 0,166 \left(\text{Re}^{2/3} - 125 \right) \text{ Pr}^{1/3} \left(1 + \left(\frac{D}{L} \right)^{1/3} \right), \quad 2100 < \text{Re} < 10^4 \quad (47)$$

$$\text{Nu} = 1,86 \left(\text{Re} \text{ Pr} \frac{D}{L} \right)^{1/3}, \quad \text{Re} < 2100 \quad (48)$$

onde L é o comprimento do reator.

Aqui, cabe salientar que a água está em regime turbulento e, portanto, o cálculo do número de Nusselt do lado da água é feito de acordo com a expressão (46).

¹⁵ EIERMANN *et al* (1965) citados por CHEN *et al* (1976).

¹⁶ Relação obtida, por regressão linear a dados da literatura, por BRANDOLIN *et al* (1988).

3.1.3 Balanços de massa e energia

Os fenômenos de transferência de massa e calor que se processam no reator de polimerização de etileno são modelados através de uma série de balanços de massa e energia, conforme será desenvolvido a seguir.

Desconsiderando-se qualquer acúmulo de massa no reator, a equação da continuidade tem a seguinte forma:

$$\frac{\partial(\rho v)}{\partial z} = 0 \quad (49)$$

A partir do balanço global de massa, obtém-se a variação da velocidade ao longo do reator:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial z}\right) = -\frac{v}{\rho} \left[\left(\frac{\partial \rho}{\partial T}\right) \left(\frac{\partial T}{\partial z}\right) + \left(\frac{\partial \rho}{\partial P}\right) \left(\frac{\partial P}{\partial z}\right) + \left(\frac{\partial \rho}{\partial M}\right) \left(\frac{\partial M}{\partial z}\right) \right] \quad (50)$$

O perfil de temperatura da mistura reacional é obtido a partir de um balanço térmico no reator, que apresenta a seguinte forma:

$$\rho \cdot c_p \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial t}\right) = \frac{\partial}{\partial z} \left(k \cdot \frac{\partial T}{\partial z} \right) - \rho \cdot c_p \cdot v \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial z}\right) + (-\Delta H_r) k_p M \lambda_{0,0} - \frac{4 \cdot U}{D} (T - T_c) \quad (51)$$

Por sua vez, um balanço térmico na camisa conduz à seguinte expressão:

$$\rho_c \cdot c_{p_c} \cdot \left(\frac{\partial T_c}{\partial t}\right) = \frac{\partial}{\partial z} \left(k_c \cdot \frac{\partial T_c}{\partial z} \right) - \frac{G_c}{A_c} \rho_c \cdot c_{p_c} \cdot \left(\frac{\partial T_c}{\partial z}\right) - \frac{4 \cdot U}{D_{eq}} (T_c - T) \quad (52)$$

Os balanços de massa dos diversos componentes podem ser escritos como o disposto em seguida:

- *monômero*

$$\left(\frac{\partial M}{\partial t}\right) = D_m \cdot \left(\frac{\partial^2 M}{\partial z^2}\right) - v \cdot \left(\frac{\partial M}{\partial z}\right) - M \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial z}\right) - \left(k_p M \lambda_{0,0} + k_o M O^\delta + k_{tm} M \lambda_{0,0}\right) \quad (53)$$

- *oxigênio*

$$\left(\frac{\partial O}{\partial t}\right) = D_m \cdot \left(\frac{\partial^2 O}{\partial z^2}\right) - v \cdot \left(\frac{\partial O}{\partial z}\right) - O \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial z}\right) - k_o M O^\delta \quad (54)$$

- *solvente*

$$\left(\frac{\partial S}{\partial t}\right) = D_m \cdot \left(\frac{\partial^2 S}{\partial z^2}\right) - v \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial z}\right) - S \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial z}\right) - k_{trs} S \lambda_{0,0} \quad (55)$$

- *radicais inertes*

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial R_{10}}{\partial t}\right) = D_m \cdot \left(\frac{\partial^2 R_{10}}{\partial z^2}\right) - v \cdot \left(\frac{\partial R_{10}}{\partial z}\right) - R_{10} \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial z}\right) + [-k_p M R_{10} - k_{tc} R_{10} \lambda_{0,0} + \\ + k_{tdt} (\lambda_{0,0} - R_{10}) - k_{trp} v_{0,0} R_{10} + k_{trs} S (\lambda_{0,0} - R_{10}) - k_{trm} M R_{10}] \end{aligned} \quad (56)$$

- *momentos de ordem m, n para os radicais livres*

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \lambda_{m,n}}{\partial t}\right) = D_M \cdot \left(\frac{\partial^2 \lambda_{m,n}}{\partial z^2}\right) - v \cdot \left(\frac{\partial \lambda_{m,n}}{\partial z}\right) - \lambda_{m,n} \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial z}\right) + \left\{ k_o O^\delta M + \right. \\ \left. + n k_p M \lambda_{m,n-1} - k_{tc} \lambda_{0,0} \lambda_{m,n} + k_{trp} \left[\lambda_{0,0} \sum_{j=0}^m \binom{m}{j} v_{j,n+1} - \lambda_{m,n} v_{0,1} \right] + \right. \\ \left. + k_{tdt} (\lambda_{0,0} \delta_{n,0} - \lambda_{m,n}) + k_{trm} M (\lambda_{0,0} - \lambda_{m,n}) + k_{trs} S (\lambda_{0,0} \delta_{n,0} - \lambda_{m,n}) \right\} \end{aligned} \quad (57)$$

onde $m = 0,1$ e $n = 0,1,2$.

- *momentos de ordem m, n para o polímero*

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial v_{m,n}}{\partial t}\right) = D_M \cdot \left(\frac{\partial^2 v_{m,n}}{\partial z^2}\right) - v \cdot \left(\frac{\partial v_{m,n}}{\partial z}\right) - v_{m,n} \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial z}\right) + \\ + \left[\frac{k_{tc}}{2} \sum_{j=0}^m \sum_{k=0}^j \sum_{i=0}^n \binom{m}{j} \binom{j}{k} \binom{n}{i} (-1)^{j-k} \lambda_{k,i} \lambda_{m-j,n-i} + k_{tdt} \lambda_{m,n} + k_{trm} M \lambda_{m,n} + \right. \\ \left. + k_{trp} (\lambda_{m,n} v_{0,1} - \lambda_{0,0} v_{m,n+1}) + k_{trs} S \lambda_{m,n} \right] \end{aligned} \quad (58)$$

onde $m = 0,1$ e $n = 0,1,2$.

Como se pode concluir a partir das equações (57) e (58), os momentos de ordem n para o polímero ($v_{m,n}$) apresentam uma dependência em relação aos momentos de ordem mais alta ($n+1$). A fim de tornar possível a solução deste sistema de equações, empregou-se uma técnica de fechamento de momentos que resolve seqüencialmente o conjunto de momentos. Esta técnica, derivada por HULBURT & KATZ¹⁷ (1964), considera que a função distribuição dos tamanhos do polímero pode ser representada por uma série truncada de polinômios de Laguerre, utilizando como função de ponderação a distribuição Gama. O resultado disto é a seguinte expressão (SAIDEL & KATZ, 1968):

$$v_{m,n} = \frac{(n+c_1-1)!}{(c_1-1)! \left(\frac{c_1}{c_2}\right)^n} v_{m,0} + \sum_{p=3}^q \frac{k_p}{\left(\frac{c_1}{c_2}\right)^n} \sum_{j=0}^p (-1)^j \binom{p}{j} \frac{(p+c_1-1)! (p+n+c_1-j-1)!}{(c_1-1)! (p+c_1-j-1)!} \quad (59)$$

onde:

$$c_1 = \frac{1}{\left(\frac{v_{m,2}}{v_{m,1}}\right) \left(\frac{v_{m,0}}{v_{m,1}} - 1\right)} \quad (60)$$

$$c_2 = \frac{v_{m,1}}{v_{m,0}} \quad (61)$$

Para aplicar esta técnica, é necessário tratar os momentos de ordem bivariável como se estes fossem momentos simples em n com m fixo. Similarmente a outros autores (CHEN *et al*, 1976), este trabalho irá considerar apenas os três primeiros momentos, uma vez que, de acordo com SAIDEL & KATZ (1968), existe pouca diferença entre tal aproximação e outra que leve em conta quatro termos. Assim sendo, conforme este método, tem-se que os momentos de terceira ordem, derivados em função de momentos de ordem mais baixa, apresentam o seguinte formato:

$$v_{m,3} = v_{m,2} \left(2 \frac{v_{m,2}}{v_{m,1}} - \frac{v_{m,1}}{v_{m,0}} \right) \quad (62)$$

¹⁷ HULBURT & KATZ (1964) citados por SAIDEL & KATZ (1968).

Com respeito às condições de contorno, assume-se que não existem efeitos difusivos na entrada do reator. Esta consideração encontra justificativa nas altas velocidades verificadas nesta região do reator (números de Reynolds da ordem de 10^6). Deste modo, as condições de contorno para as diversas equações diferenciais podem ser genericamente escritas como segue:

$$\text{Em } z = 0: \begin{cases} v = v_0 \\ T = T_0 \\ X = X_0 \end{cases} \quad (63)$$

$$\text{Em } z = L: \begin{cases} \left(\frac{\partial T}{\partial z}\right) = 0 \\ \left(\frac{\partial X}{\partial z}\right) = 0 \end{cases} \quad (64)$$

onde T representa as temperaturas, tanto do reator quanto da camisa, enquanto X representa as concentrações dos vários componentes.

Com objetivo de avaliar as características de um polímero, utilizam-se muitas grandezas, como as massas molares médias, os graus de polimerização médios, a polidispersão e a frequência de ramificação média, entre outros. Na simulação de um reator de polimerização, a determinação de tais propriedades é um meio eficaz de verificar a confiabilidade do modelo empregado. Com este fim, no decorrer do presente trabalho, foram calculados os perfis dos graus de polimerização médios em número e em massa, bem como a polidispersão ao longo do comprimento do reator.

$$X_n = \frac{\lambda_{0,1} + v_{0,1}}{\lambda_{0,0} + v_{0,0}}, \quad \text{grau de polimerização médio em número} \quad (65)$$

$$X_w = \frac{\lambda_{0,2} + v_{0,2}}{\lambda_{0,1} + v_{0,1}}, \quad \text{grau de polimerização médio em massa} \quad (66)$$

É interessante mencionar que as massas molares médias estão relacionadas aos graus de polimerização médios da seguinte maneira:

$$\overline{M}_n = \overline{M}_m \cdot X_n, \quad \text{massa molar média em número} \quad (67)$$

$$\overline{M}_w = \overline{M}_m \cdot X_w, \quad \text{massa molar média em massa} \quad (68)$$

onde \overline{M}_m é a massa molar do monômero.

$$\text{polidispersão} = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} \quad (69)$$

3.2 Discretização espacial do problema

Inicialmente, o sistema de equações diferenciais parciais não lineares, obtido a partir dos balanços de massa e energia, foi adimensionalizado conforme a expressão a seguir, onde os vários fatores de adimensionalização encontram-se listados na Tabela 4.

$$\text{variável adimensional} = \text{variável} / \text{fator de adimensionalização} \quad (70)$$

Em função de sua ordem de grandeza diferenciada, os momentos de ordem maior que zero, tanto dos radicais livres quanto do polímero, sofreram uma mudança de variável logarítmica, a fim de promover um melhor escalonamento do sistema:

$$\Lambda_{m,n} = \frac{\ln(\mu_{m,n} + 1)}{2n^2} \quad (71)$$

onde $\mu_{m,n}$ representa tanto os momentos dos radicais livres ($\lambda_{m,n}$) quanto os momentos do polímero ($\nu_{m,n}$).

TABELA 4

Fatores de adimensionalização

Fator de adimensionalização	Variáveis
L	z
v_0	v
T_{ref}	T, T_c
P_0	P
M_0	M_0, R_{10}
O_0	$O_0, \lambda_{0,0}, v_{0,0}, \lambda_{1,0}, v_{1,0}$
S_0	S_0
L / v_0	t

A seguir, o sistema de equações diferenciais, já adimensionalizado, foi discretizado, ao longo da direção axial, utilizando-se o método da colocação ortogonal *spline*, no qual o domínio da variável axial é dividido em uma série de intervalos, conforme está representado na FIG. 4.

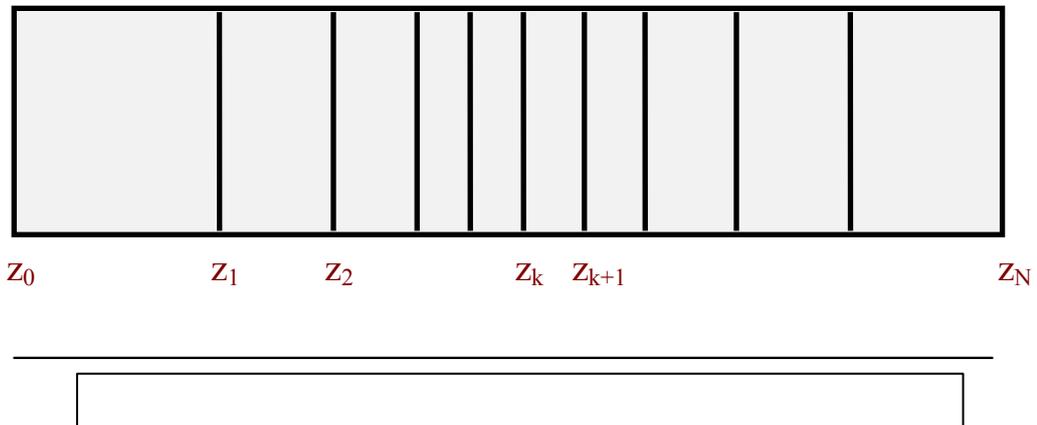


FIGURA 4 – Diagrama esquemático representando a segmentação do domínio.

A colocação ortogonal em elementos finitos, também chamada de colocação *spline*, divide o domínio do problema em vários subdomínios menores e aplica a colocação ortogonal a cada um deles. A continuidade da solução é assegurada através de restrições à variável e à sua derivada primeira nas fronteiras entre dois elementos finitos, isto é:

$$y(0,t)^k = y(1,t)^{k-1} \quad \text{ou} \quad y(1,t)^k = y(0,t)^{k+1} \quad (72)$$

$$\left. \frac{\partial y^k}{\partial u} \right|_{u=0} = \left. \frac{\partial y^{k-1}}{\partial u} \right|_{u=1} \quad \text{ou} \quad \left. \frac{\partial y^k}{\partial u} \right|_{u=1} = \left. \frac{\partial y^{k+1}}{\partial u} \right|_{u=0} \quad (73)$$

onde u é a variável axial normalizada em cada intervalo, segundo a expressão:

$$u = \frac{z - z_{k-1}}{\Delta z_k} \quad (74)$$

sendo:

$$z_0 = 0 \quad (75)$$

$$z_k = \sum_{j=0}^{k-1} \Delta z_j, \quad \text{para } k = 1, 2, \dots, N-1 \quad (76)$$

$$z_N = L \quad (77)$$

onde N é o número de intervalos no qual o reator foi segmentado.

Além disso, deve-se lembrar que os dois pontos extremos, em z_0 e z_N , satisfazem às condições de contorno do problema. Assim, escrevendo-se as condições de contorno em função da variável normalizada u , tem-se:

$$\text{Em } u = 0: \quad y(0,t)^0 = y_0 \quad (78)$$

$$\text{Em } u = 1: \quad \left. \frac{\partial y^{N-1}}{\partial u} \right|_{u=1} = 0 \quad (79)$$

A próxima etapa de aplicação desta técnica de discretização consiste em aproximar, em cada intervalo, a função $y(u, t)$ por um polinômio de grau $(P+1)$ em u representado pela interpolação de Lagrange:

$$y(u,t)^k \cong y(u,t)^{(k,P+1)} = \sum_{i=0}^{P+1} \ell_i(u) \cdot y_i^k \quad (80)$$

onde $u_0 = 0$, $u_{P+1} = 1$ e $0 < u_1 < u_2 < \dots < u_P < 1$ são os pontos internos de colocação – raízes do polinômio de Jacobi $P_P^{(\alpha,\beta)}$ – e sendo $y_i^k = y(u_i, t)^{(k,P+1)}$ adotado para simplificar a notação. É interessante enfatizar que as raízes do polinômio de Jacobi representam pontos ótimos de colocação na solução deste tipo de problema.

Como já foi discutido, a modelagem do reator resultou em um sistema de equações algébrico-diferenciais não lineares, de tal sorte que a escolha dos valores de α e β para o polinômio de Jacobi torna-se uma questão a ser melhor avaliada. Por exemplo, BISCAIA JR. (1992) sugere a adoção dos seguintes valores:

Método dos momentos: $\alpha = 0$ e $\beta = s$;

Método de Galerkin: $\alpha = 1$ e $\beta = s + 1$;

onde s é o fator geométrico do problema:

$s = 0$ \blacktriangle geometria plana;

$s = 1$ \blacktriangle geometria cilíndrica (direção radial);

$s = 2$ \blacktriangle geometria esférica (direção radial).

Segundo BISCAIA JR., a utilização de tais valores conduz a soluções semelhantes às encontradas, em problemas lineares, pelo uso do método dos momentos ou pelo método de Galerkin, conforme o caso, para um mesmo número de pontos P .

Neste trabalho, utilizou-se a colocação *spline* na direção axial com a adoção de $\alpha = \beta = 0$ para a determinação do polinômio de Jacobi; tais valores se mostraram plenamente satisfatórios para a solução do problema.

Lembrando que foi adotado um número de pontos de colocação variável em cada intervalo k , o número total de resíduos gerados para cada balanço será dado por:

$$SP = \sum_{k=0}^{N-1} P[k] \quad (81)$$

onde $P[k]$ representa o número de pontos de colocação no k -ésimo intervalo.

Assim sendo, a discretização de cada equação diferencial através do uso da colocação *spline*, segundo as condições acima discutidas, origina um sistema de $(SP + 2N)$ equações e $(SP + 2N)$ incógnitas; onde SP são resíduos nulos, $2 \times (N - 1)$ são condições de salto e 2 são condições de contorno. Tal sistema possui a característica, bastante favorável, de resultar em uma matriz bloco-diagonal, conforme a FIG. 5, cuja inversão requer muito menos operações e que dispensa o armazenamento dos valores nulos.

A colocação *spline* apresenta muitas vantagens por combinar os pequenos erros de truncamento, associados à colocação ortogonal, com a capacidade, do método de diferenças finitas, de alocar os pontos onde estes se fazem necessários (CAREY & FINLAYSON¹⁸, 1975). A propósito disto, FINLAYSON (1974) faz uma comparação muito interessante entre os métodos das diferenças finitas, da colocação ortogonal global e da colocação *spline*. Em linhas gerais, as conclusões deste autor são as seguintes:

- a colocação *spline* converge um pouco mais lentamente que a colocação global, mas é significativamente mais rápida que o método das diferenças finitas;
- a aplicação da colocação *spline* resulta em matrizes bloco-diagonal (conforme está representado na FIG. 5), cuja solução é quase tão rápida quanto a inversão das matrizes tridiagonais obtidas a partir do método das diferenças finitas. Neste ponto em particular, a colocação global mostra-se menos atraente, uma vez que recai em matrizes densas.

¹⁸ CAREY & FINLAYSON (1975) citados por BISCAIA JR. (1992).

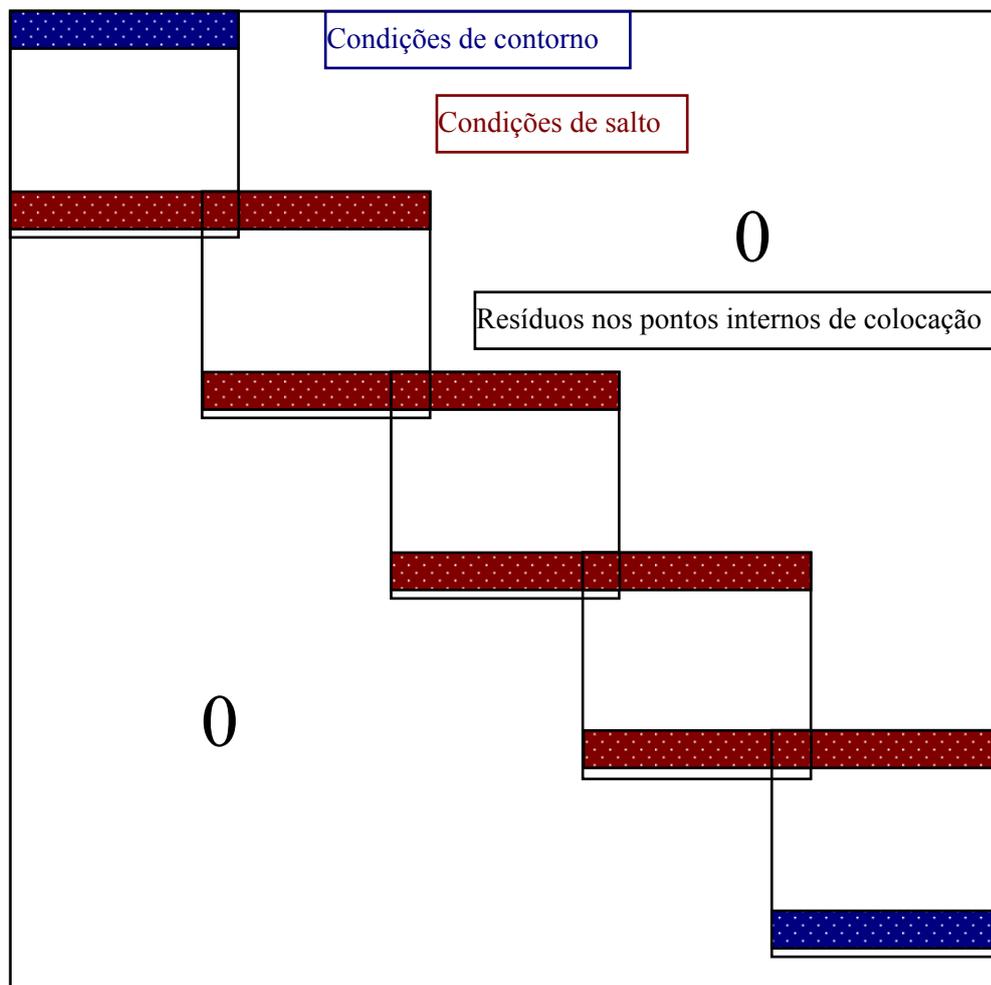


FIGURA 5 – Estrutura da matriz resultante da aplicação da colocação *spline*.

Assim sendo, para FINLAYSON, a colocação *spline* alia a rápida convergência do método da colocação global a uma relativa eficiência na inversão das matrizes e um menor espaço requerido para o seu armazenamento.

É importante comentar que a colocação *spline* foi escolhida para a solução deste sistema de EDP's, em detrimento do método da colocação global, em função de outra de suas peculiaridades. A colocação *spline* é capaz de reproduzir melhor o comportamento de variáveis que apresentem gradientes significativos – situação onde uma simples interpolação polinomial a todo o domínio da variável espacial falharia, em decorrência de oscilações nas aproximações polinomiais. O melhor desempenho da colocação *spline* verificado nestes casos é resultado direto da possibilidade de se reduzir

o tamanho dos intervalos tanto quanto se queira. Uma vez que os perfis esperados para a solução apresentam grandes variações, com picos, aumentos e quedas bruscos; optou-se pelo emprego da colocação ortogonal em elementos finitos.

Como se pode ver na FIG. 4, adotou-se um tamanho de intervalo variável (Δz_k), a fim de possibilitar o uso de intervalos menores nas regiões de maior gradiente. Adicionalmente a isto e também com objetivo de melhor descrever o comportamento das variáveis, foi implementado um número variável de pontos de colocação em cada *spline*.

Dentre os diversos balanços, a equação da velocidade apresenta uma peculiaridade que a distingue das demais: é uma equação diferencial de primeira ordem e, portanto, possui uma única condição de contorno. Esta característica tornou necessária a utilização de um pequeno subterfúgio para que fosse possível a sua solução com as demais. Explicando, nesta equação em particular, foi usada uma espécie de colocação “global” em cada intervalo. Isto equivale a dizer que, enquanto todas as outras variáveis do sistema submetiam-se a restrições de igualdade da variável e de sua derivada axial nos pontos de fronteira entre intervalos (pontos de salto), a velocidade tinha, como restrição, apenas a igualdade da variável nos saltos.

Aplicando-se a aproximação polinomial para o i -ésimo ponto de colocação do k -ésimo intervalo conforme foi descrito previamente, obtêm-se as seguintes equações:

- *velocidade*

$$\frac{1}{\Delta z_k} \sum_{j=0}^{P+1} A_{i,j}^k v_i^k + \frac{v_i^k}{\rho_i^k} \left[\frac{T_{\text{ref}}}{\Delta z_k} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_i^k \sum_{j=0}^{P+1} A_{i,j}^k T_j^k + \left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_i^k \Delta P + \frac{M_0}{\Delta z_k} \left(\frac{\partial \rho}{\partial M} \right)_i^k \sum_{j=0}^{P+1} A_{i,j}^k M_j^k \right] = 0 \quad (82)$$

- *temperatura do reator*

$$\frac{dT_i^k}{dt} = \sum_{j=0}^{P+1} C_{i,j}^k T_j^k + \frac{L}{v_0 \cdot \rho_i^k \cdot c_{p_i}^k} \left[\frac{M_0 O_0 (-\Delta H_r)}{T_{\text{ref}}} k_{p_i}^k M_i^k \lambda_{0,0_i}^k - \right]$$

$$\left. -\frac{4 \cdot U_i^k}{D} (T_i^k - T_{c_i}^k) \right] \quad (83)$$

- *temperatura da camisa*

$$\frac{dT_{c_i}^k}{dt} = \sum_{j=0}^{P+1} D_{i,j}^k T_{c_i}^k - \frac{4 \cdot A_c \cdot L \cdot U_i^k}{D_{eq} \cdot G_c \cdot \rho_{c_i}^k \cdot c_{pc_i}^k} (T_{c_i}^k - T_i^k) \quad (84)$$

- *concentração de monômero*

$$\begin{aligned} \frac{dM_i^k}{dt} = & \sum_{j=0}^{P+1} C_{i,j}^k M_j^k - \frac{M_i^k}{\Delta z_k} \sum_{j=0}^{P+1} A_{i,j}^k v_j^k - \frac{L}{v_0} M_i^k \left[O_0 \lambda_{0,0_i}^k (k_{p_i}^k + k_{trm_i}^k) + \right. \\ & \left. + O_0^\delta k_{o_i}^k (O_i^k)^\delta \right] \end{aligned} \quad (85)$$

- *concentração de oxigênio*

$$\frac{dO_i^k}{dt} = \sum_{j=0}^{P+1} C_{i,j}^k O_j^k - \frac{O_i^k}{\Delta z_k} \sum_{j=0}^{P+1} A_{i,j}^k v_j^k - \frac{L \cdot M_0 \cdot O_0^{\delta-1}}{v_0} k_{o_i}^k M_i^k (O_i^k)^\delta \quad (86)$$

- *concentração de solvente*

$$\frac{dS_i^k}{dt} = \sum_{j=0}^{P+1} C_{i,j}^k S_j^k - \frac{S_i^k}{\Delta z_k} \sum_{j=0}^{P+1} A_{i,j}^k v_j^k - \frac{L \cdot O_0}{v_0} k_{trs_i}^k S_i^k \lambda_{0,0_i}^k \quad (87)$$

- *concentração de radicais inertes*

$$\begin{aligned} \frac{dR_{10_i}^k}{dt} = & \sum_{j=0}^{P+1} C_{i,j}^k R_{10_j}^k - \frac{R_{10_i}^k}{\Delta z_k} \sum_{j=0}^{P+1} A_{i,j}^k v_j^k - \frac{L}{v_0} \left[R_{10_i}^k \left(M_0 k_{p_i}^k M_i^k + O_0 k_{tci}^k \lambda_{0,0_i}^k + \right. \right. \\ & \left. \left. + O_0 k_{trp_i}^k v_{0,0_i}^k + M_0 k_{trm_i}^k M_i^k \right) + \left(k_{tdt_i}^k + S_0 k_{trs_i}^k S_i^k \right) \left(R_{10_i}^k - \frac{O_0}{M_0} \lambda_{0,0_i}^k \right) \right] \end{aligned} \quad (88)$$

- *momentos de ordem m, 0 para os radicais livres e para o polímero*

$$\frac{d\Lambda_{m,0_i}^k}{dt} = \sum_{j=0}^{P+1} C_{i,j}^k \Lambda_{m,0_j}^k + \frac{\Lambda_{m,0_i}^k}{\Delta z_k} \sum_{j=0}^{P+1} A_{i,j}^k v_j^k + \frac{L}{v_0} (R_\Lambda)_i^k \quad (89)$$

onde $m = 0,1$ e $\Lambda_{m,0}$ representa tanto os momentos dos radicais livres quanto os momentos do polímero.

- *momentos de ordem m, n para os radicais livres e para o polímero*

$$\frac{d\Lambda_{m,n_i}^k}{dt} = \sum_{j=0}^{P+1} E_{i,j}^k \Lambda_{m,n_j}^k + \frac{\left(e^{-2n^2 \Lambda_{m,n_i}^k} - 1 \right)}{2n^2 \Delta z_k} \sum_{j=0}^{P+1} A_{i,j}^k v_j^k + \frac{L}{v_0} (R_\Lambda)_i^k \quad (90)$$

onde $m = 0,1$ e $n = 1,2$ e $\Lambda_{m,n}$ representa tanto os momentos dos radicais livres quanto os momentos do polímero.

A forma discretizada dos balanços para os diversos momentos dos radicais livres e do polímero encontra-se detalhada em anexo (ANEXO 1).

Sendo:

$$A_{i,j}^k = \left. \frac{d\ell_j^k(u)}{du} \right|_{u=u_i^k} \quad (91)$$

$$B_{i,j}^k = \left. \frac{d^2 \ell_j^k(u)}{du^2} \right|_{u=u_i^k} \quad (92)$$

$$C_{i,j}^k = \frac{1}{\Delta z_k} \left(\frac{1}{Pe \cdot \Delta z_k} B_{i,j}^k - v_i^k A_{i,j}^k \right) \quad (93)$$

$$D_{i,j}^k = \frac{1}{\Delta z_k} \left(\frac{1}{Pe \cdot \Delta z_k} B_{i,j}^k - A_{i,j}^k \right) \quad (94)$$

$$E_{i,j}^k = \frac{1}{\Delta z_k} \left[\frac{1}{Pe \cdot \Delta z_k} B_{i,j}^k + \left(\frac{2n^2}{Pe} - v_i^k \right) A_{i,j}^k \right] \quad (95)$$

$$\ell_j^k(u) = \prod_{\substack{i=0 \\ i \neq j}}^{P+1} \left(\frac{u - u_i^k}{u_j^k - u_i^k} \right), j = 0, 1, 2, \dots, P+1 \quad (96)$$

lembrando, ainda, que $k = 0, 1, 2, \dots, N-1$ e $i = 0, 1, 2, \dots, P+1$; onde N é o número de intervalos (*splines*) e P é o número de pontos de colocação.

Aqui, é importante comentar que o tratamento diferenciado dado aos momentos de ordem $n > 0$ é devido à mudança de variável logarítmica (conforme equação (71)) a que tais variáveis foram submetidas.

Quanto às condições de contorno (representadas pelas equações (63) e (64)), tem-se que estas também foram discretizadas pelo método da colocação *spline*, resultando em equações algébricas, como se pode ver pelas expressões (97) e (98) apresentadas a seguir:

$$\text{Em } z = 0: \begin{cases} v_0^0 = 1 \\ T_0^0 = \frac{T_0}{T_{\text{ref}}} \\ X_0^0 = \frac{X_0}{X_{\text{ref}}} \end{cases} \quad (97)$$

$$\text{Em } z = L: \begin{cases} \sum_{j=0}^{P+1} A_{i,j}^{N-1} T_j^{N-1} = 0 \\ \sum_{j=0}^{P+1} A_{i,j}^{N-1} X_j^{N-1} = 0 \end{cases} \quad (98)$$

onde, novamente, T representa as temperaturas enquanto X representa as concentrações dos diversos componentes.

3.3 Solução

O sistema de equações algébrico-diferenciais, obtido a partir da discretização dos balanços de massa e energia, foi resolvido com auxílio do pacote de integração DASSLC (SECCHI & PEREIRA, 1997). Este programa baseia-se no esquema proposto por GEAR¹⁹ (1971) no qual a solução e sua derivada em

$$F(y, y', t) = 0 \quad (99)$$

são substituídas por uma aproximação em diferenças finitas, resultando em:

$$F\left(t_n, y_n, \frac{y_n - y_{n-1}}{t_n - t_{n-1}}\right) = 0 \quad (100)$$

A solução do sistema de equações não lineares representado pela expressão (100) para o tempo atual t_n é obtida através do uso do método de Newton modificado. Isto pode ser escrito da seguinte forma:

$$y_n^{m+1} = y_n^m - \left[\frac{1}{h_n} \left(\frac{\partial F}{\partial y'} \right) + \left(\frac{\partial F}{\partial y} \right) \right]^{-1} F\left(t_n, y_n^m, \frac{y_n^m - y_{n-1}}{h_n}\right) \quad (101)$$

onde $h_n = t_n - t_{n-1}$ é o passo de integração no tempo e m é o índice da iteração.

Para o caso mais geral, onde y' é aproximado por polinômios de ordem superior (fórmulas de retrodiferenciação, BDF), a equação (100) é substituída por:

$$F(t, y, \alpha y + \beta) = 0 \quad (102)$$

onde $\alpha = \alpha_0 / h_n$ é uma constante (função do passo e da ordem) e β é um vetor que depende da solução em tempos passados. Aqui, cabe ressaltar que t, y, α e β estão sendo avaliados em t_n .

A partir disto, a expressão (101) é substituída por:

$$y^{m+1} = y^m - c \left[\alpha \left(\frac{\partial F}{\partial y'} \right) + \left(\frac{\partial F}{\partial y} \right) \right]^{-1} F\left(t, y^m, \alpha y^m + \beta\right) \quad (103)$$

¹⁹ GEAR (1971) citado por BROWN *et al* (1994).

onde c é um parâmetro que depende do passo e da ordem.

Portanto, em cada iteração do método de Newton modificado, é necessário resolver o sistema linear dado pela equação (103). Isto pode ser melhor visualizado da seguinte maneira:

$$A(y^{m+1} - y^m) = -cF(t, y^m, \alpha y^m + \beta) \quad (104)$$

onde $A = \alpha \left(\frac{\partial F}{\partial y'} \right) + \left(\frac{\partial F}{\partial y} \right)$ é a matriz de iteração do sistema.

É importante assinalar que o pacote DASSLC dispunha apenas de métodos diretos para a solução dos sistemas lineares esparsos gerados pelo esquema de integração. Tendo-se em vista a dimensão do sistema a ser resolvido sucessivas vezes durante a integração, surgiu a idéia de utilizar um algoritmo iterativo de modo a reduzir o tempo gasto pelas simulações. Para tanto, o método iterativo GMRES (Resíduos Mínimos Generalizados) pré-condicionado foi adicionado ao DASSLC.

O GMRES, um dos métodos de projeção de subespaço de Krylov, foi desenvolvido por SAAD & SCHULTZ²⁰ (1986) e funciona conforme está descrito a seguir:

Considerando o sistema linear $Ax = b$ e um chute inicial x_0 , a solução pode ser expressa como sendo $x = x_0 + z$. Assim, obtém-se o sistema equivalente representado por $Az = r_0$, onde $r_0 = b - Ax_0$ é o resíduo inicial. O vetor z é escolhido, em um subespaço de Krylov $K_l = \{r_0, Ar_0, \dots, A^{l-1}r_0\}$, de dimensão l , de modo a minimizar a norma euclidiana do resíduo:

$$\|b - Ax_l\|_2 = \min_{x \in x_0 + K_l} \|b - Ax_l\|_2 = \min_{z \in K_l} \|r_0 - Az\|_2 \quad (105)$$

O método GMRES utiliza o processo de ARNOLDI²¹ (1951) para construir uma base ortonormal do subespaço de Krylov K_l , o que resulta em uma matriz $N \times l$, com a forma $V_l = [v_1, \dots, v_l]$, e uma matriz superior de Hessenberg de dimensão $l \times l$,

²⁰ SAAD & SCHULTZ (1986) citados por BROWN *et al* (1994).

dada por:

$$H_l = V_l^T A V_l \quad (106)$$

tal que:

$$V_l^T V_l = I_l \quad (107)$$

onde I_l é a matriz identidade de tamanho $l \times l$.

Se os vetores $r_0, A r_0, \dots, A^l r_0$ são linearmente independentes e sendo $l+1$ a dimensão de K_{l+1} , então as matrizes $V_{l+1} = [v_1, \dots, v_{l+1}]$ e \bar{H}_l satisfazem a:

$$A V_l = V_{l+1} \bar{H}_l \quad (108)$$

sendo $\bar{H}_l \in \mathbf{R}^{(l+1) \times l}$ definida por:

$$\bar{H}_l = \begin{bmatrix} H_l \\ r^T \end{bmatrix} \quad (109)$$

onde $r = (0, \dots, 0, h_{l+1,l})^T \in \mathbf{R}^l$.

Sendo $z = V_l y$, tem-se que:

$$\| r_0 - Az \|_2 = \| \beta e_1 - \bar{H}_l y \|_2 \quad (110)$$

onde $\beta = \| r_0 \|_2$ e e_1 é o primeiro vetor unitário padrão de \mathbf{R}^{l+1} , conforme BROWN *et al* (1994).

O vetor $y = y_l$ que minimiza o resíduo é obtido através de uma fatorização QR de \bar{H}_l , feita com o uso das rotações de Givens. Com isto, tem-se que a solução torna-se:

$$x_l = x_0 + V_l y_l \quad (111)$$

Conforme BROWN *et al* (1994), SAAD & SCHULTZ propuseram que a fatorização QR fosse feita progressivamente, à medida em que as colunas fossem sendo determinadas; deste modo, a norma residual $\| b - Ax_l \|_2$ seria obtida sem a necessidade

²¹ ARNOLDI (1951) citado por BROWN *et al* (1994).

de se computar x_l a cada passo.

Representado os θ elementos das rotações de Givens por s_j , onde j varia de 1 a l , a norma do resíduo torna-se:

$$\|b - Ax_l\|_2 = \beta |s_1 \dots s_l| \quad (112)$$

A aplicação de todo este processo à solução do sistema linear $Ax = b$ leva ao seguinte algoritmo proposto por BROWN *et al*:

Algoritmo GMRES

1. Calcular $r_0 = b - Ax_0$ e fazer $v_1 = \frac{r_0}{\|r_0\|_2}$.

2. Para $l = 1, 2, \dots, l_{\max}$ fazer:

(a) Formar Av_l e ortogonalizá-la contra v_1, v_2, \dots, v_l da seguinte forma:

$$w_{l+1} = Av_l - \sum_{i=1}^l h_{il} v_i, \quad h_{il} = (Av_l, v_i),$$

$$h_{l+1,l} = \|w_{l+1}\|_2,$$

$$v_{l+1} = \frac{w_{l+1}}{h_{l+1,l}}.$$

(b) Atualizar a fatorização QR de H_l .

(c) Calcular $\rho_l = \|r_0\|_2 \cdot |s_1 \dots s_l| = \|b - Ax_l\|_2$.

(d) Se $\rho_l \leq \delta$, ir para o passo (3). Caso contrário, voltar para (a).

3. Calcular $x_l = x_0 + V_l y_l$ e parar.

onde l_{\max} (número máximo de iterações) e δ (tolerância) são parâmetros dados.

Já o pré-condicionamento surge como uma forma de melhorar a eficiência

do método iterativo; uma vez que sem ele a convergência pode ser muito lenta, o que é, obviamente, indesejável. O pré-condicionamento foi aplicado ao problema da seguinte maneira:

$$\left(P^{-1}A\right)x = P^{-1}b, \quad \text{ou} \quad \bar{A}x = \bar{b} \quad (113)$$

A forma $\bar{A}x = \bar{b}$ é mais vantajosa do que o problema original desde que possa ser resolvida rapidamente e P esteja, de alguma forma, relacionada a A . A primeira condição adquire importância porque, de acordo com o método, o vetor $\bar{A}^{-1}\bar{b}$ será calculado no início, durante e ao final de cada iteração. Por outro lado, espera-se que a convergência do método para $\bar{A}x = \bar{b}$ seja melhor do que quando se tem simplesmente $Ax = b$; uma vez que \bar{A} se aproxima da matriz identidade à medida em que P se aproxima de A , caso em que a convergência seria imediata.

Conforme se pode esperar a partir do que já foi exposto, a escolha da matriz de pré-condicionamento é um fator determinante para o bom desempenho do método iterativo. Para a solução iterativa dos sistemas lineares gerados pela integração dos diversos balanços de massa e energia, foi adotada uma matriz pré-condicionadora em bandas. Esta matriz foi construída utilizando-se o método das diferenças finitas para aproximar as bandas constituídas pela diagonal principal e por um número determinado de diagonais secundárias dispostas ao redor da principal.

A FIG. 6 mostra um diagrama esquemático de parte da estrutura da matriz Jacobiana do sistema aqui examinado. Nesta figura, os pequenos “X” representam os pontos onde o Jacobiano é diferente de zero, enquanto a região escurecida do diagrama constitui o pré-condicionamento efetivamente utilizado na tentativa de reproduzir os efeitos difusivos e convectivos associados ao problema. Já a linha verde tracejada fornece a largura da banda adotada que, conforme se pode ver, é de três pontos de colocação.

É interessante mencionar que houve tentativas utilizando bandas com uma largura de apenas dois pontos de colocação. Entretanto, tais tentativas não obtiveram êxito e, deste modo, verificou-se que a largura mínima de banda necessária à convergência é de três pontos de colocação.

Um exame da FIG. 6 revela que a largura de banda utilizada constitui uma simplificação considerável da estrutura original do Jacobiano. O fato de que, com o uso de tal matriz de pré-condicionamento, chega-se rapidamente à solução do sistema atesta a eficiência do método GMRES.

FIGURA 6 – Representação de parte da matriz Jacobiana do sistema.

Durante a implementação computacional da simulação, verificou-se que o DASSLC apresentava uma certa dificuldade em resolver as equações algébricas obtidas a partir das condições de contorno e de salto. Tais dificuldades assumiam a forma de problemas de convergência. A fim de evitar novos transtornos com as equações algébricas, optou-se por resolvê-las separadamente a cada chamada do vetor de resíduos. Isto pôde ser feito facilmente, uma vez que o sistema formado apenas pelas equações algébricas oferecia a conveniente característica de ser linear e tridiagonal. Abaixo estão representados, de forma genérica, os sistemas obtidos a partir das condições de salto e contorno:

- *primeiro ponto de cada intervalo*

$$\begin{bmatrix} \mathbb{B}_0 & \mathbb{C}_0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ \mathbb{A}_1 & \mathbb{B}_1 & \mathbb{C}_1 & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ 0 & \mathbb{A}_2 & \mathbb{B}_2 & \mathbb{C}_2 & 0 & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & \ddots & \ddots & \ddots & 0 & \\ \vdots & \vdots & \cdots & & & & 0 \\ 0 & 0 & \cdots & 0 & \mathbb{A}_{N-2} & \mathbb{B}_{N-2} & \mathbb{C}_{N-2} \\ 0 & 0 & \cdots & & 0 & \mathbb{A}_{N-1} & \mathbb{A}_{N-1} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbb{X}_0^0 \\ \mathbb{X}_0^1 \\ \mathbb{X}_0^2 \\ \vdots \\ \mathbb{X}_0^{N-1} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathbb{D}_0^0 \\ \mathbb{D}_0^1 \\ \mathbb{D}_0^2 \\ \vdots \\ \mathbb{D}_0^{N-1} \end{bmatrix} \quad (114)$$

onde:

$$\mathbb{A}_k = -\frac{A_{P+1,0}^{k-1}}{\Delta z_{k-1}}, \quad k = 1, 2, \dots, N-1 \quad (115)$$

$$\mathbb{B}_k = \begin{cases} 1, & \text{se } k = 0 \\ \frac{A_{0,0}^k}{\Delta z_k} - \frac{A_{P+1,P+1}^{k-1}}{\Delta z_{k-1}}, & \text{se } k = 1, 2, \dots, N-2 \\ \frac{A_{0,0}^k}{\Delta z_k} - \frac{A_{P+1,P+1}^{k-1}}{\Delta z_{k-1}} - \frac{A_{0,P+1}^k A_{P+1,0}^k}{\Delta z_k A_{P+1,P+1}^k}, & \text{se } k = N-1 \end{cases} \quad (116)$$

$$\mathbb{C}_k = \begin{cases} 0, & \text{se } k = 0 \\ -\frac{A_{0,P+1}^k}{\Delta z_k}, & \text{se } k = 1, 2, \dots, N-2 \end{cases} \quad (117)$$

$$D_k = \begin{cases} \frac{X_0}{X_{\text{ref}}}, \text{ se } k = 0 \\ \sum_{j=1}^P \left[\frac{A_{P+1,j}^{k-1}}{\Delta z_{k-1}} X_j^{k-1} - \frac{A_{0,j}^k}{\Delta z_k} X_j^k \right], \text{ se } k = 1, 2, \dots, N-2 \\ \sum_{j=1}^P \left[\frac{A_{P+1,j}^{k-1}}{\Delta z_{k-1}} X_j^{k-1} + \left(\frac{A_{0,P+1}^k A_{P+1,j}^k}{A_{P+1,P+1}^k} - A_{0,j}^k \right) \frac{X_j^k}{\Delta z_k} \right], \text{ se } k = N-1 \end{cases} \quad (118)$$

sendo que X representa tanto as temperaturas quanto as concentrações.

- *último ponto do último intervalo*

$$X_{P+1}^{N-1} = - \frac{A_{P+1,0}^{N-1} X_0^{N-1} + \sum_{j=1}^P A_{P+1,j}^{N-1} X_j^{N-1}}{A_{P+1,P+1}^{N-1}} \quad (119)$$

Neste ponto, é interessante lembrar que o valor de cada variável no primeiro ponto de cada intervalo é igual ao seu valor no último ponto do intervalo precedente, graças à restrição de continuidade nas fronteiras entre os intervalos – conforme se pode ver na equação (72). Como consequência, a solução independente das equações algébricas leva à obtenção dos valores das variáveis no primeiro e último ponto de todos os intervalos.

Com isto, tem-se que o sistema de equações a ser resolvido pelo DASSLC passou a ser composto apenas por equações diferenciais; o que significa que sua dimensão passou de $19 \times (SP + 2N)$ para $19 \times SP$ – lembrando que são dezenove balanços de massa e energia.

Como nota final deste item destinado comentar os detalhes de solução, cabe mencionar que o reator tubular de produção de polietileno foi simulado com o auxílio de um programa desenvolvido em linguagem C. As simulações foram executadas em estações de trabalho Digital[®] DEC 3700, devido à grande demanda de memória e processamento.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Conforme será discutido a seguir, foram simuladas variadas combinações de número de Peclet para as diversas variáveis, de tal sorte que se pudesse avaliar com segurança a efetiva participação da difusão no desempenho do reator. Adicionalmente, foram testadas múltiplas combinações de número de pontos de colocação e comprimentos de intervalo, a fim de se determinar uma configuração que proporcionasse um tempo de simulação reduzido. Associado a isto, buscou-se comparar os tempos requeridos para simular casos que utilizassem tanto o método direto quanto o iterativo na solução dos sistemas lineares.

Antes de iniciar a discussão das diversas considerações utilizadas nas simulações, é interessante definir os valores de algumas grandezas essenciais à caracterização do reator tubular de polimerização de etileno presentemente estudado. Estes parâmetros de processo, compatíveis com reatores em escala industrial, encontram-se listados na tabela abaixo:

TABELA 5

Parâmetros de processo utilizados nas simulações

Comprimento do reator	1110 m	Condições iniciais	
Diâmetro interno do reator	5,04 cm	Temperatura do reator	88 °C
Diâmetro externo do reator	10,70 cm	Temperatura da camisa	180 °C
Diâmetro interno da camisa	15,40 cm	Pressão do reator	2100 atm
Vazão de alimentação	19202 kg / h	Pressão da camisa	30 atm
Vazão de iniciador	561,66 g / h		
Vazão de solvente	177,33 kg / h		
Vazão de água	96 m ³ / h		

Neste ponto, é interessante mencionar que houve tentativas de simulação de um reator com a metade do comprimento (550 m). Entretanto, tais simulações resultaram em perfis que apresentavam um comportamento bastante estranho na região próxima à saída do reator. Na verdade, o comprimento de reator utilizado na ocasião não era longo o bastante para o tempo de residência necessário às reações e, como consequência, a condição de contorno em $z = L$ (gradiente nulo de concentração e temperatura) não representava a realidade. Isto era visualizado com mais clareza para os perfis de temperatura que, em $z = L = 550$ m, exibiam um pico que aparentava estar interrompido ou incompleto, conforme se pode ver na FIG. 7.

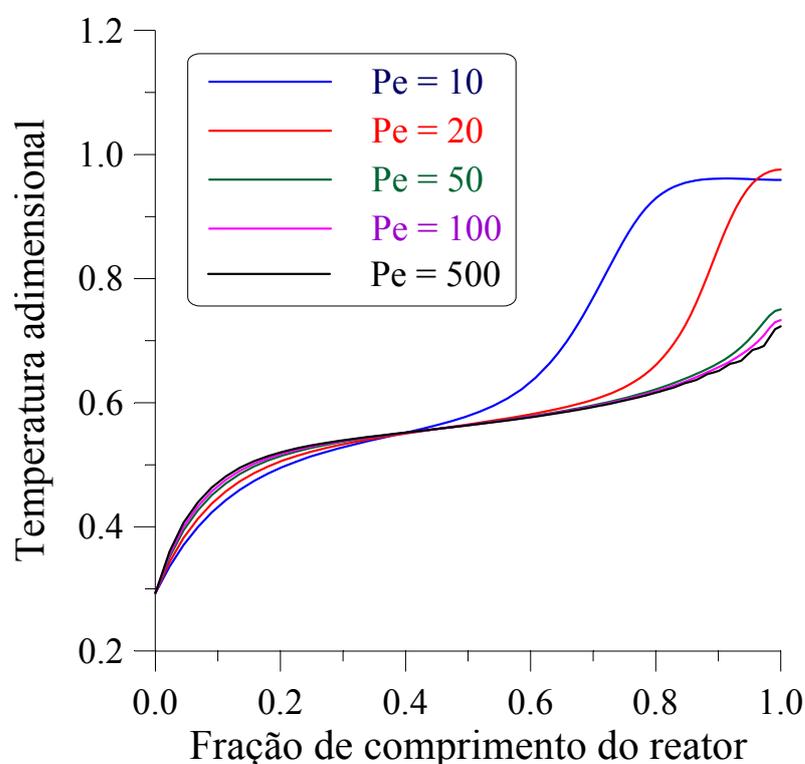


FIGURA 7 – Perfil de temperatura do reator como função de Pe para $L = 550$ m.

Uma vez definido o comprimento, partiu-se para a determinação de uma configuração de reator que associasse um tempo reduzido de simulação a uma eficiente reprodução dos perfis do reator. Por configuração de reator, entende-se a combinação de um determinado número e comprimento de intervalos com grau adequado do polinômio interpolador em cada *spline*. O objetivo é promover uma eficaz discretização ao longo da direção axial, de modo que a integração se faça sem problemas de convergência e com

precisão adequada. Na busca pelo arranjo ideal, procedeu-se uma série de testes, onde o domínio era seccionado arbitrariamente em diversos *splines*. Inicialmente, o número de pontos de colocação foi mantido constante em todos os intervalos. Aqui, cabe enfatizar que o número de pontos de colocação também foi arbitrado.

A primeira tentativa realizada neste sentido (Configuração 1) encontra-se esquematizada na figura abaixo:



FIGURA 8 – Representação da segmentação do reator, segundo a Configuração 1.

Conforme se pode ver na FIG. 8, o reator foi dividido em três regiões, onde os primeiros – assim como os últimos – 350 m foram representados por 14 intervalos de 25 m cada, enquanto a região intermediária, com 410 m de comprimento, foi segmentada em 41 intervalos de 10 m. O início e o final do reator receberam uma malha menos refinada, uma vez que, nestas regiões, os perfis são mais suaves. Já a zona central foi dividida em intervalos menores, pois esta é a região em que são esperados os maiores gradientes, como por exemplo o pico de temperatura e a queda abrupta da concentração de monômero e iniciador.

Inicialmente, foram simulados dois casos, ambos considerando um número de Peclet igual a 100 para todas as variáveis. A primeira hipótese adotou apenas um ponto de colocação em cada intervalo. Isto equivale a dizer que foi utilizada uma parábola como polinômio interpolador. Já o segundo caso simulado empregava um polinômio cúbico na interpolação, isto é, considerava dois pontos internos de colocação. Em ambos os casos, a solução foi obtida facilmente, sem quaisquer problemas de

convergência e com precisão satisfatória.

Lembrando que a dimensão do sistema de equações é de $19 \times SP$, tem-se para um ponto de colocação em cada um dos 69 intervalos: 1311 equações e 1311 incógnitas. Já quando $P = 2$, a dimensão do sistema torna-se 2622. Um exame nestes valores revela facilmente que qualquer redução no número de equações a serem resolvidas seria muito bem-vinda. Em face disto, foi feita uma segunda tentativa de configuração de reator (Configuração 2), como se pode ver na FIG. 9:

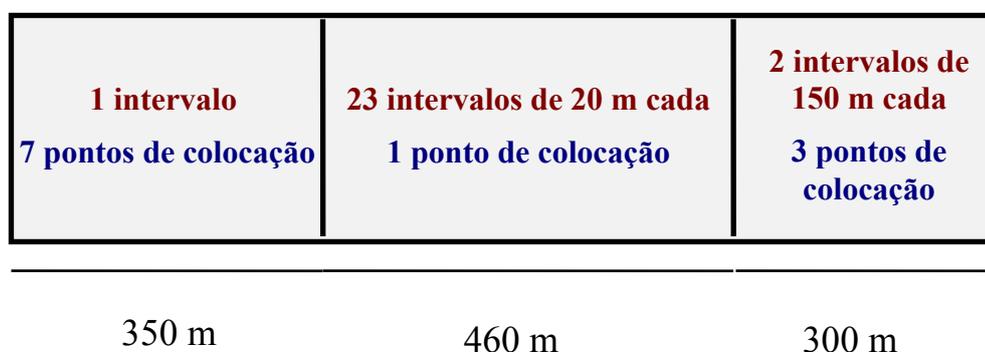


FIGURA 9 – Representação da segmentação do reator, segundo a Configuração 2.

Comparada à Configuração 1, esta segunda alternativa apresenta um número de intervalos bastante inferior, 26, distribuídos de modo a concentrá-los na região de maior gradiente. Como mostra a figura acima, a primeira região do reator foi tratada como um único intervalo de 350 m, onde a obtenção da solução foi assegurada através do uso de um grau maior para o polinômio interpolador: oito. Já a zona final do reator foi dividida em dois intervalos de 150 m cada, com três pontos internos de colocação. Os 460 m intermediários – que constituem a região de maior variação dos perfis de temperatura e concentração – foram segmentados em 23 intervalos de 20 m para os quais se adotou um polinômio de segundo grau. Este arranjo mostrou-se plenamente satisfatório, levando à solução do sistema de equações diferenciais com economia de tempo computacional. Isto se torna mais evidente quando se compara o sistema de dimensão 1311, obtido pela Configuração 1, ao gerado com auxílio desta segunda hipótese que possui “apenas” 684 equações e 684 variáveis.

Ainda com o objetivo de verificar o desempenho do método de discretização frente ao problema aqui examinado, testou-se a segmentação do reator com o uso de malhas uniformes. A primeira hipótese considerava um Δz de 27,75 m, o que representava a divisão do reator em 40 intervalos iguais. Esta alternativa (Configuração 3) de arranjo apresentou sérios problemas de convergência. Então, um segundo comprimento de malha foi experimentado: 22,2 m. Este esquema de discretização (Configuração 4), que seccionava o reator em 50 intervalos, mostrou-se capaz de resolver satisfatoriamente o problema. É interessante mencionar que se utilizaram parábolas como polinômios interpoladores em ambas as tentativas. Cabe salientar, ainda, que, no emprego de malhas uniformes para a discretização do problema, o tamanho da malha estava limitado por problemas de convergência e não pela precisão desejada.

Os testes realizados demonstram que o uso de uma malha maior do que aproximadamente 22 m para discretizar a região média do reator resultaria em fracasso. Ao mesmo tempo, indicam que, desde que se utilize um Δz de cerca de 20 m nos 450 m intermediários, pode-se dividir o início e o final do reator em poucos intervalos, empregando-se polinômios de graus maiores nestas regiões. Ora, isto nada mais é do que o esquema representado pela Configuração 2, que se revelou a melhor alternativa para a discretização do reator ao longo da direção axial.

A partir deste ponto, serão detalhados os resultados obtidos nas várias alternativas de simulação consideradas. Primeiramente, serão avaliados os desempenhos dos métodos direto e iterativo para a solução dos sistemas lineares que são gerados durante a integração das equações diferenciais. A seguir, será examinada a evolução dos perfis de temperatura e concentração do reator ao longo do tempo. Como uma última etapa, serão discutidos os efeitos da variação do número de Peclet – ou seja, os efeitos difusivos – sobre o comportamento das diversas variáveis de interesse. Para facilitar a compreensão, as várias abordagens dadas ao problema serão examinadas sob a forma de itens.

4.1 Comparação entre os métodos direto e iterativo

Conforme foi discutido no capítulo anterior, a integração das equações diferenciais recai nos sistemas lineares, representados pela equação (104), que devem ser

resolvidos a cada iteração de Newton modificado. Foi comentado, ainda, que o DASSLC dispunha apenas de métodos diretos (fatorizações e substituições) para a solução de tais sistemas (esparcos ou não). Em função disto, optou-se pela implementação de uma rotina iterativa: o algoritmo GMRES pré-condicionado, um dos métodos de Krylov de solução de sistemas lineares.

A fim de proceder a avaliação da eficiência das duas alternativas de solução dos sistemas lineares, foram simulados diversos casos para múltiplos valores de número de Peclet. Cabe mencionar que a variação nos números de Peclet de massa e calor foi uniforme; isto equivale a dizer que todas as variáveis possuíam, em cada um dos casos, o mesmo valor de número de Peclet. O desempenho dos métodos foi comparado através do tempo total de CPU requerido pelas simulações. A partir destes dados, pôde-se construir a tabela abaixo:

TABELA 6

Tempos de simulação requeridos com o uso dos métodos direto e iterativo

Número de Peclet	Método Direto	Método Iterativo	Razão Direto / Iterativo
10	1,0000	0,4272	2,3404
20	0,5114	0,2590	1,9738
50	0,6474	0,3068	2,1102
100	0,8094	0,2836	2,8539
500	0,9139	0,3693	2,4746

onde os tempos de CPU foram normalizados considerando o caso em que se adotou Peclet igual a 10 e no qual se utilizou o método direto para a solução dos sistemas lineares. Esta simulação consumiu, no total, 16.291,66 segundos de CPU.

A Tabela 6 indica que as simulações nas quais se empregou o método direto demandaram de duas a três vezes os tempos requeridos pelos mesmos casos simulados com a opção pelo método de Krylov para a solução dos sistemas lineares esparcos. Isto revela um excelente desempenho por parte do método iterativo e demonstra que o pré-condicionamento escolhido – utilizando uma largura de banda de três pontos de

colocação – atende plenamente às necessidades do presente trabalho.

4.2 Evolução no tempo

A evolução no tempo dos diversos perfis característicos de um reator de polimerização de etileno foi determinada, considerando um valor uniforme para o número de Peclet: 100. Em todos os casos, os resultados, obtidos a partir de um perfil inicial uniforme, exibem a evolução até o estado estacionário, que foi alcançada antes do tempo (adimensional) final considerado ($t = 2,00$).

Neste ponto, é interessante comentar que a escolha do estado estacionário baseou-se na observação dos diversos perfis característicos do reator. Verificou-se que, para tempos bastante inferiores a 2,00, as curvas – tanto de temperatura quanto de concentração – não apresentavam quaisquer alterações, garantindo que o estado estacionário já havia sido atingido.

O primeiro gráfico (FIG. 10) apresenta a evolução ao longo do tempo do perfil de temperatura do reator. Um exame desta figura mostra que a temperatura atinge os valores mais elevados no regime transiente, para um tempo de cerca de 0,25; reduzindo-se gradativamente até chegar ao estado estacionário. Percebe-se, ainda, que o perfil estacionário (em $t = 2,00$) exhibe todas as características observadas em dados reais de temperatura para este tipo de reator: a temperatura aumenta rapidamente em direção a um pico arredondado, após o qual decresce suavemente.

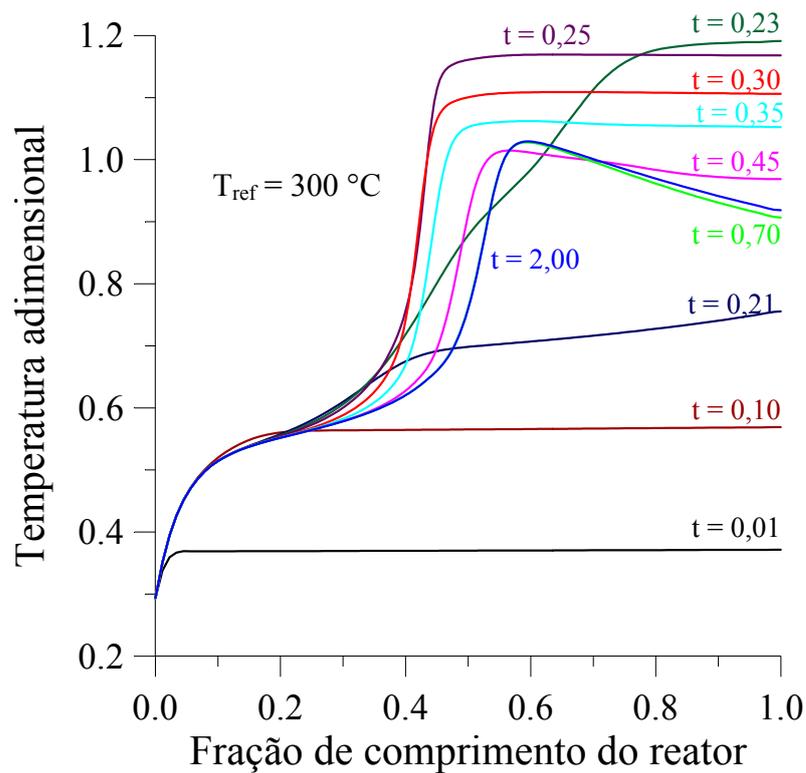


FIGURA 10 – Evolução no tempo do perfil de temperatura do reator para $Pe=100$.

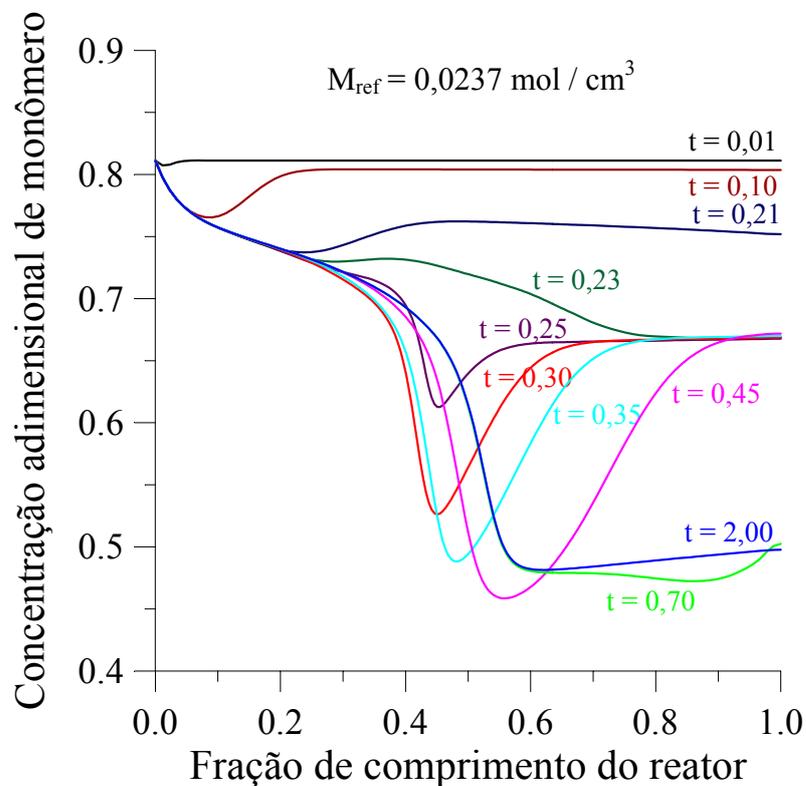


FIGURA 11 – Evolução no tempo do perfil de concentração de monômero para

Pe=100.

Ainda com respeito à FIG. 10, observa-se que o valor final da temperatura no pico é de aproximadamente 300 °C, que está próximo, mas mantém-se inferior, aos limites de segurança mencionados na literatura. Entretanto, são os valores transientes que merecem mais atenção; isto porque, em sua evolução rumo ao estado estacionário, superam os 350 °C – valor acima do qual existe o risco de uma decomposição explosiva do etileno (HOLLAR & EHRLICH, 1983). Isto indica o quão importante é a partida da operação do reator (condições iniciais) para garantir uma trajetória segura à condição normal de operação.

Já a FIG. 11 mostra o perfil de concentração de monômero em sua evolução até o estado estacionário. Uma comparação das Figuras 10 e 11 revela que a concentração de monômero desloca-se, com o passar do tempo e ao longo do reator, de modo a acompanhar a posição do pico de temperatura. Ainda com respeito à FIG. 11, pode-se constatar que os valores mínimos de concentração de etileno ocorrem para $t = 0,45$ e correspondem à cerca de $0,01 \text{ mol/cm}^3$. Isto representa uma redução à metade da concentração de monômero inicialmente disponível.

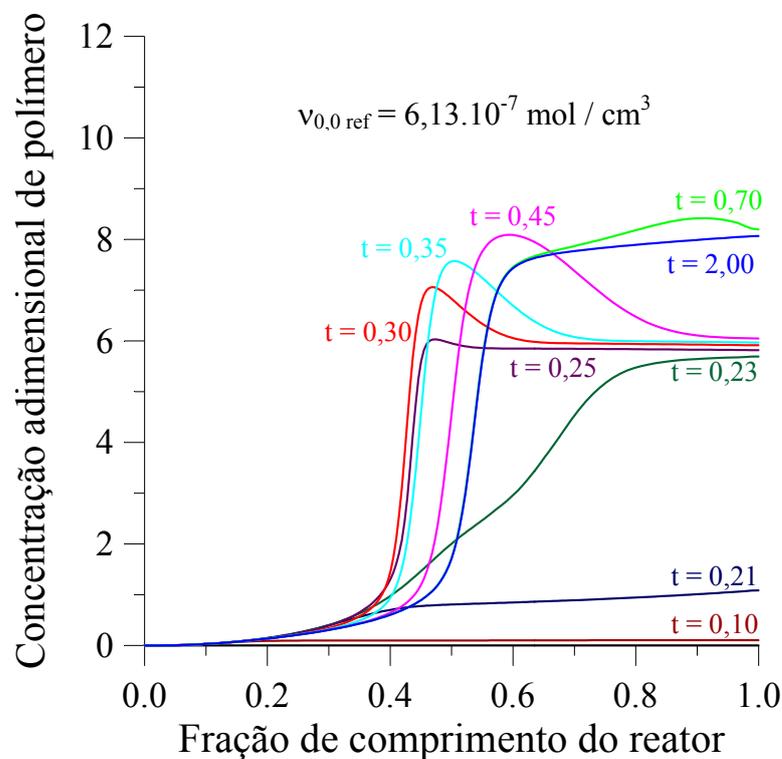


FIGURA 12 – Evolução no tempo do perfil de concentração de polímero para Pe=100.

O gráfico acima (FIG. 12) apresenta a evolução do perfil de concentração de polímero ao longo do tempo. Novamente, aqui, verifica-se o deslocamento dos perfis associado à posição do pico de temperatura, conforme era esperado. A figura mostra, ainda, que as maiores concentrações de polímero aparecem no regime transiente e são da ordem de $5 \cdot 10^{-6} \text{ mol/cm}^3$.

As próximas figuras referem-se a algumas propriedades úteis à caracterização de polímeros: os graus de polimerização médios em número e em massa e a polidispersão. Tais gráficos revelam o comportamento destas propriedades do polietileno ao longo do tempo, quando o número de Peclet é mantido em 100 para todas as variáveis. Cabe lembrar que os graus de polimerização estão diretamente relacionados às massas molares médias.

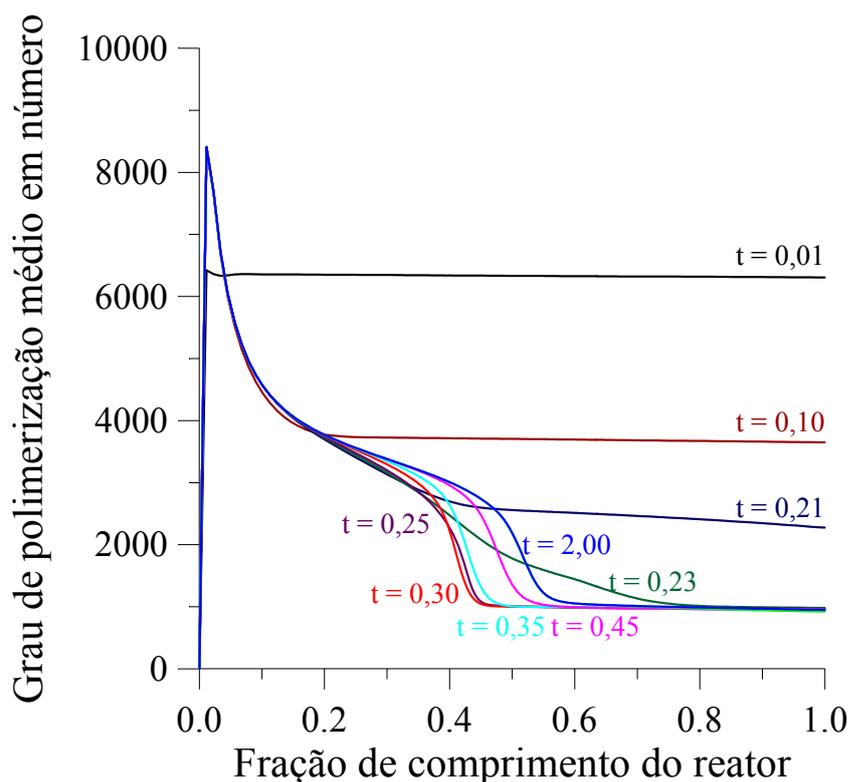


FIGURA 13 – Evolução no tempo de X_n para $Pe=100$.

Comparando-se as Figuras 10 e 13, percebe-se que o grau de polimerização médio em número (X_n) diminui com o crescimento da temperatura, sendo a queda tão acentuada quanto o aumento verificado nesta. Já, após o ponto correspondente ao pico

de temperatura, X_n mantém-se constante. Segundo CHEN *et al* (1976), o grau de polimerização apresenta tal comportamento por duas razões. Em primeiro lugar, porque, em altas temperaturas, a reação de degradação térmica passa a disputar espaço com a propagação, diminuindo o grau de polimerização. Além disto, a concentração de radicais também cresce com a temperatura, o que diminui o tamanho médio do polímero formado. Estas observações também concordam com o trabalho de KINKEL²² (1972), segundo o qual as frações de polímero com maiores massas molares são geradas nas regiões de baixa conversão (menor temperatura). Cabe mencionar, ainda, que tais frações são as principais responsáveis por incrustações no reator, o que as tornam indesejáveis. Já a uniformidade de X_n após o pico de temperatura encontra explicação nas reduzidas conversões características desta região do reator (AGRAWAL & HAN, 1975).

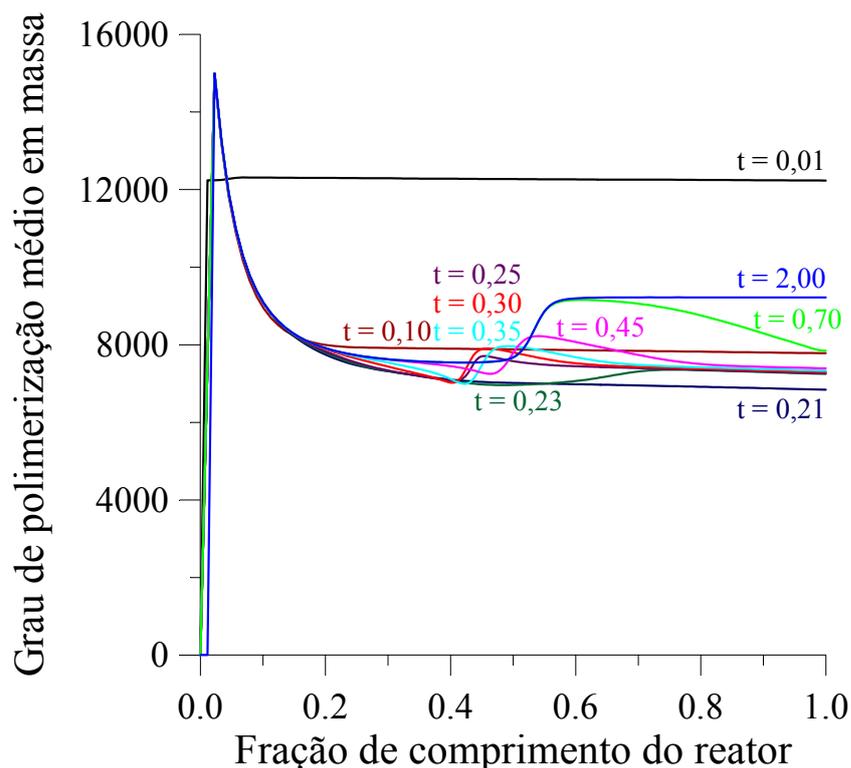


FIGURA 14 – Evolução no tempo de X_w para $Pe=100$.

²² KINKEL (1972) citado por CHEN *et al* (1976).

A FIG. 14 apresenta o grau de polimerização médio em massa, onde se percebe que este, assim como X_n , diminui rapidamente com o aumento da temperatura. Entretanto, a figura anterior mostra que X_w , ao contrário de X_n , aumenta na região do pico, após o qual se estabiliza. Isto é melhor visualizado para os tempos superiores a 0,35. ZABISKY *et al* (1992) atribui a diminuição nas massas molares às reações de cisão β de radicais; tal fato é coerente com os perfis das Figuras 13 e 14, uma vez que tais reações ocorrem em altas temperaturas (280 a 290 °C). Já o aumento de X_w verificado na região do pico é atribuída às reações de transferência de cadeia ao polímero (HAN & LIU, 1977) e de terminação por combinação (ZABISKY *et al*, 1992).

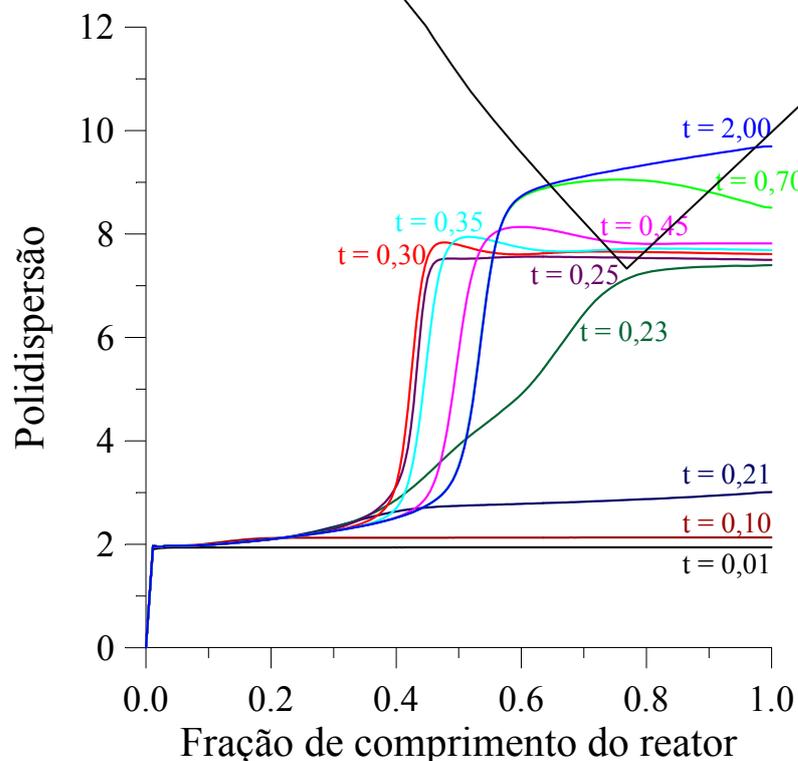


FIGURA 15 – Evolução no tempo da polidispersão para $Pe=100$.

A evolução da polidispersão até o estado estacionário aparece representada na FIG. 15. Para tempos a partir de 0,25, os perfis exibem um crescimento acentuado na região do pico de temperatura. O comportamento após o aclave, que varia bastante ao longo do tempo, acaba se estabilizando em uma suave ascensão no estado estacionário. Nos perfis mostrados na figura anterior, a polidispersão varia entre 2 e 10, o que corresponde aos valores usualmente encontrados para o polietileno. De fato, em um

trabalho publicado em 1977, HAN & LIU mencionam que a polidispersão do polietileno comercial está entre 3 e 15.

Com o objetivo de verificar a influência da difusão sobre a evolução dos perfis ao longo do tempo, foram traçados os gráficos que compõem as Figuras 16 e 17, os quais apresentam casos extremos de número de Peclet (10 e 1000). A temperatura mostrou-se uma variável bastante adequada para tal estudo, já que afeta fortemente o comportamento de todas as demais.

As Figuras 16 e 17 ilustram a evolução da temperatura do reator a partir de um perfil inicial uniforme até alcançar o estado estacionário. No caso da FIG. 16, o número de Peclet foi mantido em 10 para todas as variáveis; enquanto, na construção da FIG. 17, utilizou-se um número de Peclet igual a 1000 em todos os balanços.

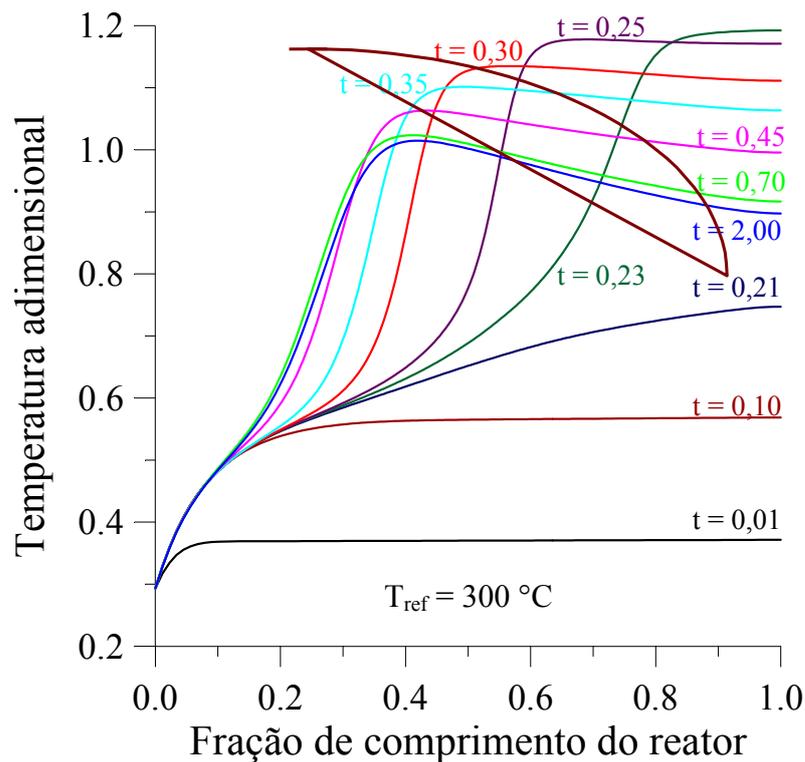


FIGURA 16 – Evolução no tempo do perfil de temperatura do reator para $Pe=10$.

O exame dos gráficos revela a existência de dois fenômenos contrastantes. Na FIG. 16, a presença da difusão, em virtude dos baixos Peclet utilizados, desloca os

perfis em direção à entrada do reator (conforme indica a seta). Já na FIG. 17, tem-se que, graças aos números de Peclet elevados, a difusão torna-se negligenciável e, em consequência disto, os efeitos convectivos predominam movendo os picos de temperatura em direção ao final do reator.

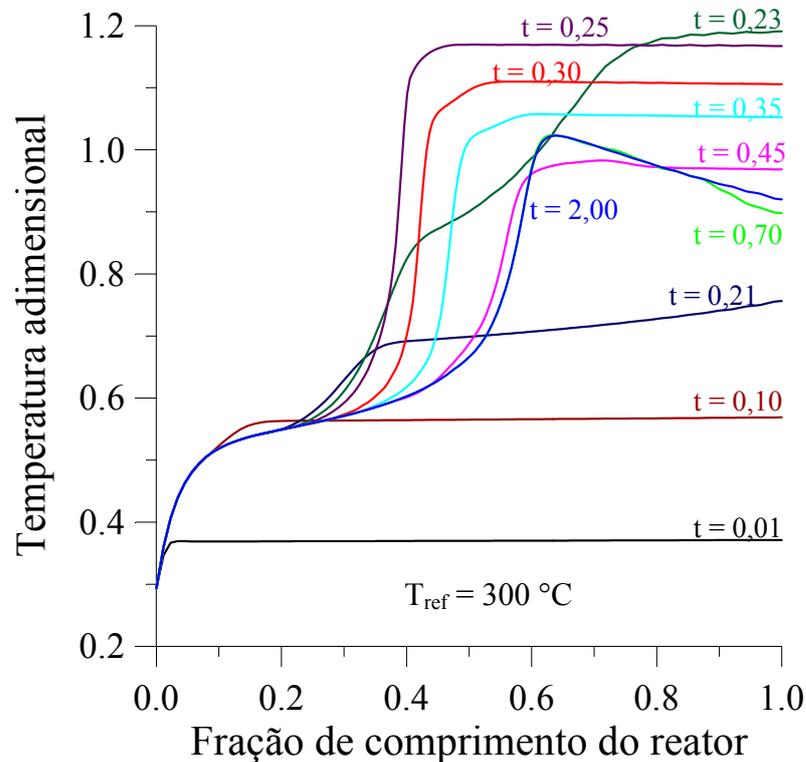


FIGURA 17 – Evolução no tempo do perfil de temperatura do reator para $Pe=1000$.

4.3 Variação do número de Peclet

Conforme já foi discutido previamente, a participação dos fenômenos difusivos no comportamento do reator foi avaliada através do número de Peclet. Para tanto, as variáveis foram divididas em três grupos, de tal sorte que o número de Peclet foi considerado o mesmo para todos os componentes de um determinado conjunto. Tal procedimento foi adotado, porque os balanços possuíam originalmente dezoito números de Peclet diferentes, o que dificultava muito o estudo. A distribuição das variáveis nos

grupos de trabalho encontra-se discriminada na TAB. 7:

TABELA 7

Agrupamento das variáveis segundo o número de Peclet

Grupo	Variáveis
Número de Peclet de Calor	T e T_c
Número de Peclet de Massa das Moléculas Pequenas	M , O e S
Número de Peclet de Massa das Moléculas Grandes	$\lambda_{m,n}$ e $\nu_{m,n}$

Aqui, é interessante lembrar que a divisão das espécies em dois grupos (um formado por moléculas pequenas e outro por moléculas grandes) equivale a supor que a mistura reacional, sob o ponto de vista de transporte, é constituída apenas por dois componentes: um com baixa massa molar e outro com massa molar mais elevada – conforme foi comentado no Capítulo 3.

Uma vez tendo-se definido que as simulações considerariam a existência de somente três números de Peclet distintos, a etapa subsequente consistiu da variação desta grandeza adimensional, de acordo com os quatro critérios descritos a seguir:

- 1°. Variação conjunta e uniforme dos números de Peclet dos três grupos;
- 2°. Variação do número de Peclet de calor;
- 3°. Variação do número de Peclet de massa das moléculas pequenas;
- 4°. Variação do número de Peclet de massa das moléculas grandes.

Os resultados obtidos a partir destes estudos serão discutidos detalhadamente nas seções posteriores.

4.3.1 Variação conjunta do número de Peclet

As Figuras 18 a 23 apresentam os perfis em estado estacionário de diversas

grandezas características de reatores de polimerização de etileno como função do número de Peclet. Estes gráficos são o resultado de uma variação simultânea e uniforme dos Pe de todos os balanços.

As Figuras 18 a 20 mostram os perfis da temperatura do reator e das concentrações de monômero e polímero em estado estacionário, obtidas pela variação do número de Peclet entre 10 e 1000. As curvas exibem pequena variabilidade para Peclet's maiores do que 250. De fato, as alterações realmente significativas ocorrem para Peclet's inferiores a 100, confirmando as conclusões do trabalho de YOON & RHEE (1985).

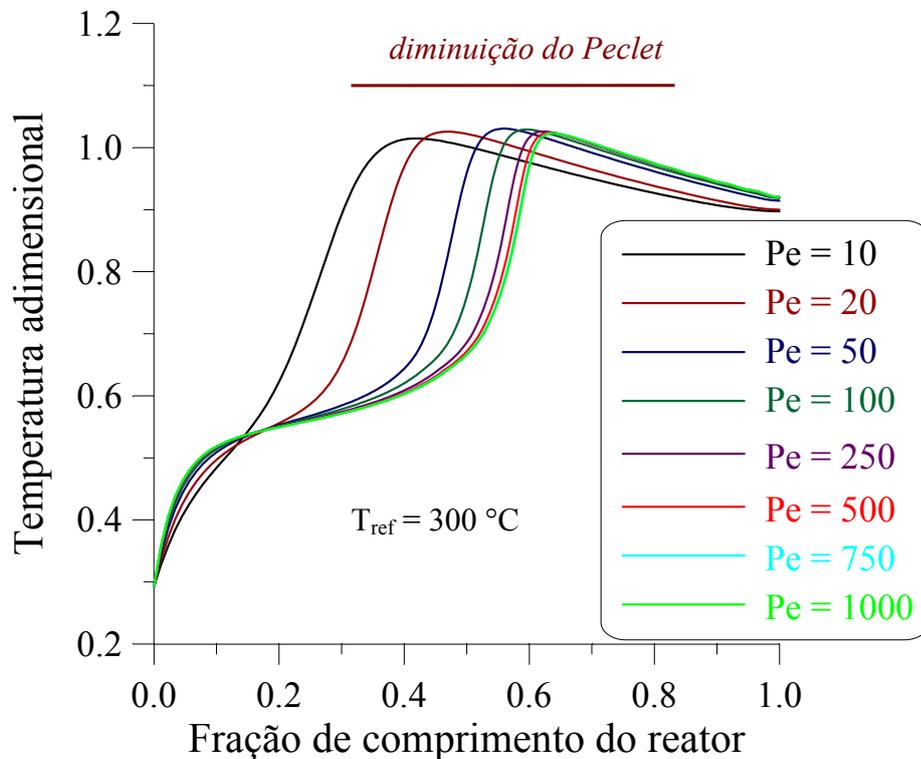


FIGURA 18 – Perfil de temperatura como função do número de Peclet.

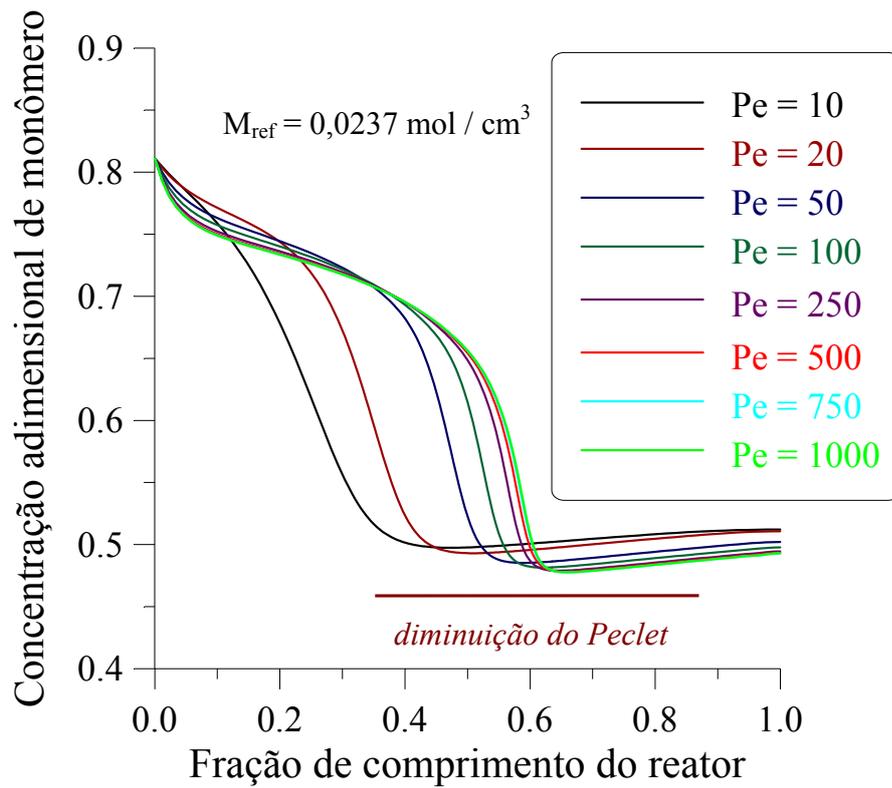


FIGURA 19 – Perfil de concentração de monômero como função do número de Peclet.

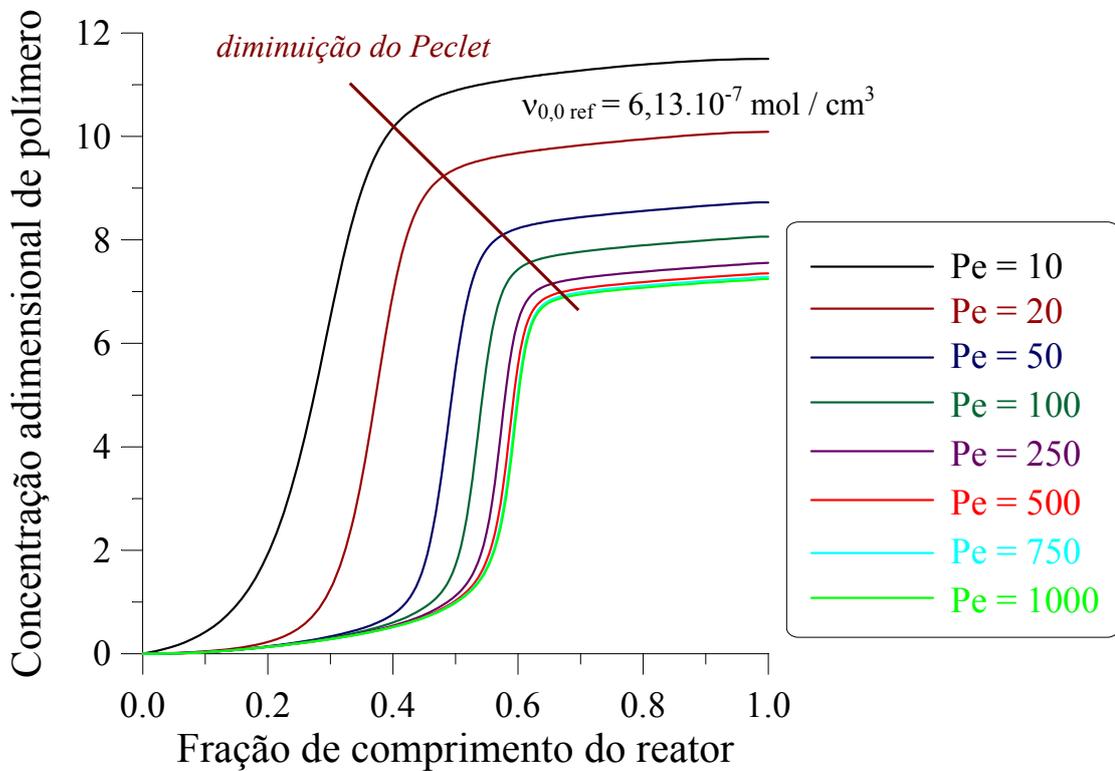


FIGURA 20 – Perfil de concentração de polímero como função do número de Peclet.

Por outro lado, um exame da FIG. 18 revela que o aumento dos efeitos difusivos, decorrente da diminuição do número de Peclet, implica o deslocamento do pico de temperatura em direção à entrada do reator. Este fenômeno, largamente discutido na seção anterior, concorda com os resultados obtidos por AGRAWAL & HAN (1975).

Naturalmente, os perfis de concentração – tanto para o monômero quanto para o polímero – acompanham o pico de temperatura em direção ao início do reator, quando da diminuição de Pe . Associado a isto, tem-se, como consequência do aumento da mistura axial, uma redução mais acentuada da concentração de monômero e a obtenção de uma maior concentração final de polímero (conforme as FIG. 19 e 20).

As curvas seguintes (FIG. 21 a 23) trazem os graus de polimerização médios e a polidispersão em função da variação do número de Peclet para a condição estacionária.

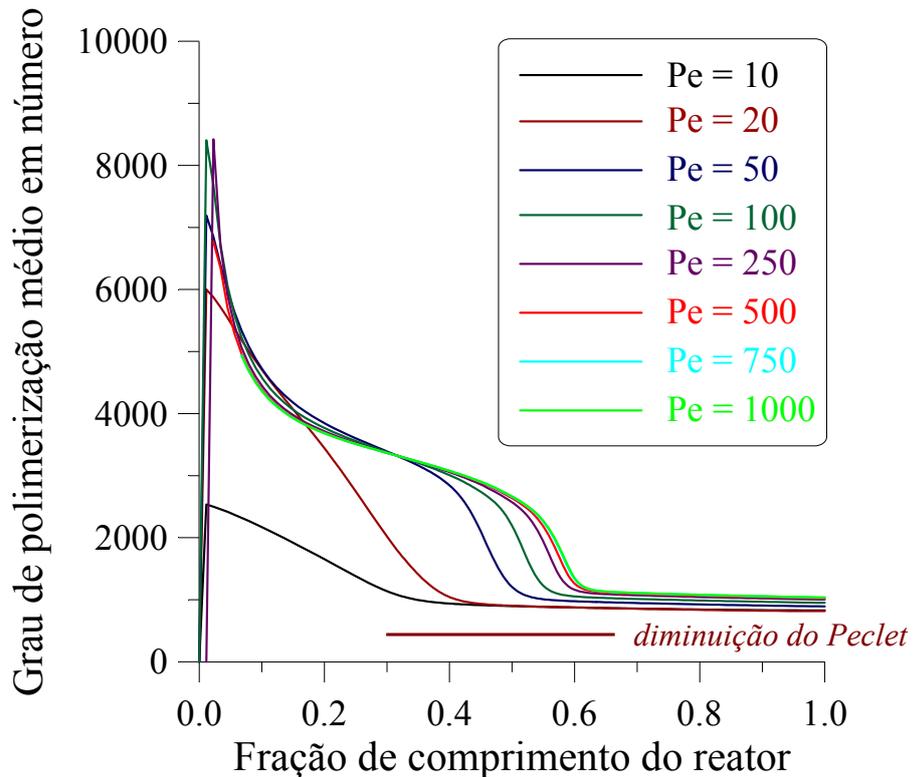


FIGURA 21 – Perfil de X_n como função do número de Peclet.

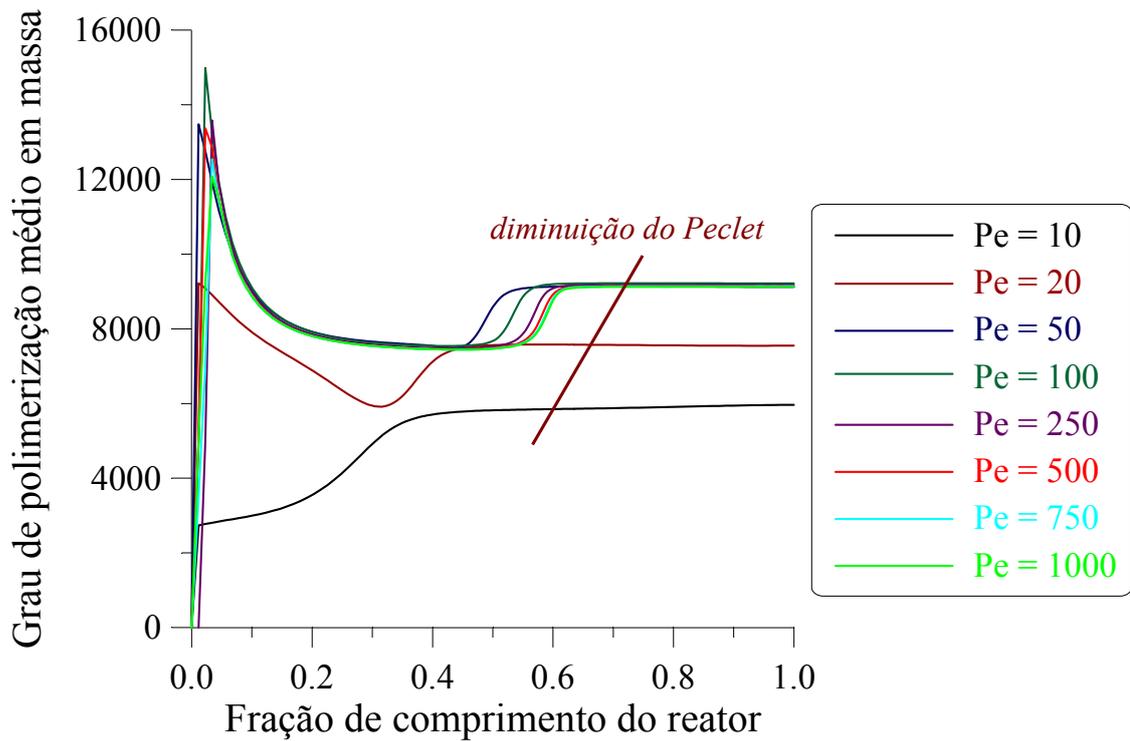


FIGURA 22 – Perfil de X_w como função do número de Peclet.

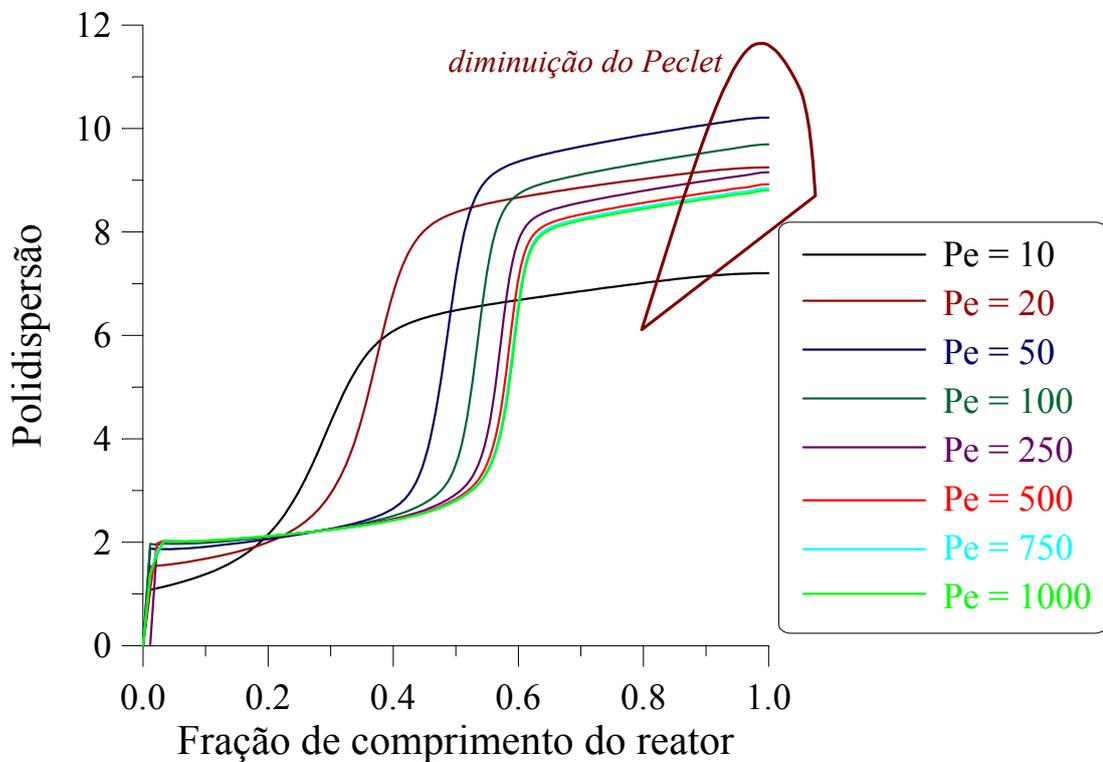


FIGURA 23 – Perfil de polidispersão como função do número de Peclet.

Na FIG. 21, observa-se que, apesar de X_n variar de forma diferenciada para

os diversos números de Peclet ao longo do reator, os valores na saída do reator permanecem praticamente inalterados em torno de 1000 – o que corresponderia a uma massa molar média em número de cerca de 28000.

Exceto para valores baixos de Peclet (10 e 20), no gráfico de X_w (FIG. 22), os demais números de Peclet dão origem a curvas semelhantes na forma e com graus de polimerização de aproximadamente 10000 – o que representa uma massa molar média em massa de 280000.

Observa-se, ainda, em ambos os gráficos, que os graus de polimerização no início do reator estão fortemente atrelados ao número de Peclet.

Com relação à polidispersão (FIG. 23), tem-se que a difusão atua sobre esta propriedade deslocando os perfis em direção à entrada do reator, de modo similar ao que ocorre com a temperatura, estando os valores de saída entre 9 e 10.

HAN & LIU (1977) relacionam uma série de valores de massas molares médias e polidispersão característicos de polietilenos comerciais. Para a massa molar média em número, os autores encontraram valores situados entre $1,7 \cdot 10^4$ e $2,1 \cdot 10^4$; enquanto que a massa molar média em massa estava entre $5,6 \cdot 10^4$ e $28,2 \cdot 10^4$. Já a polidispersão variava de 3 a 15, conforme foi mencionado previamente. Uma comparação entre tais quantidades e os resultados destas simulações indica que os valores estão coerentes aos citados por HAN & LIU.

4.3.2 Variação do número de Peclet de calor

As Figuras 24 a 29 foram construídas a partir dos resultados, em estado estacionário, de simulações que consideraram apenas a variação dos números de Peclet de calor. Com relação aos valores de Pe para as demais variáveis, tem-se que tal grandeza foi mantida em 100. O objetivo destas simulações é verificar a influência da difusão de calor no desempenho do reator.

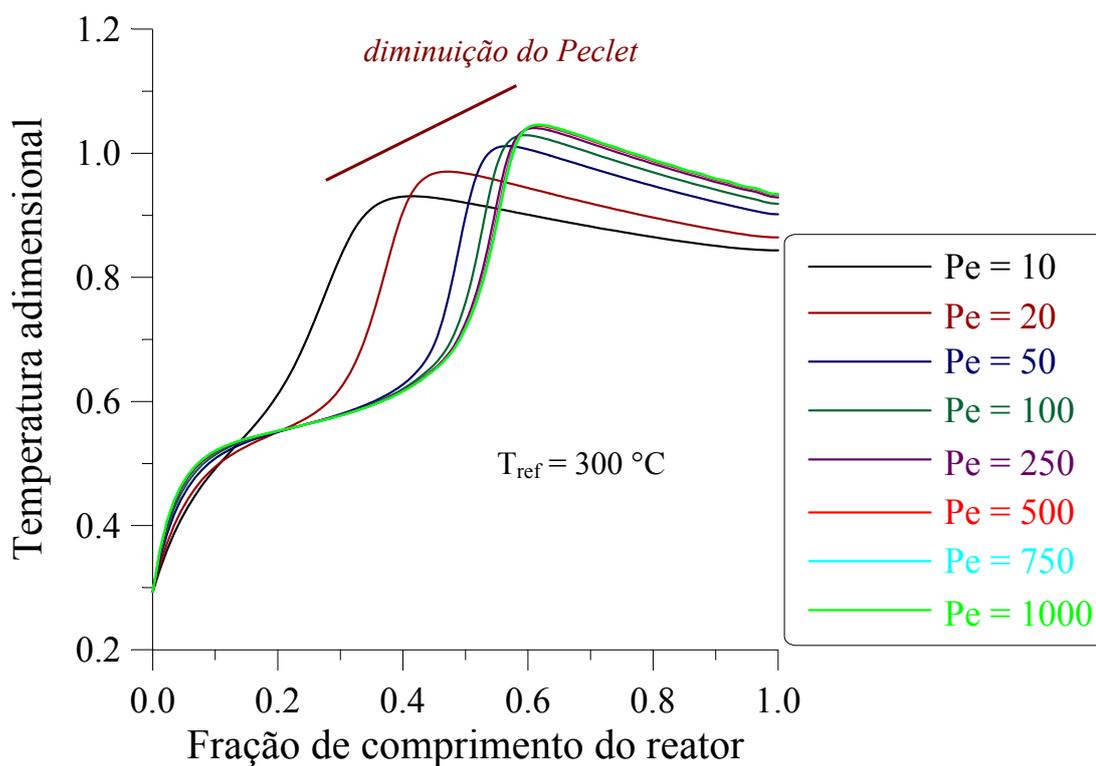


FIGURA 24 – Perfil de temperatura como função de Pelet de calor.

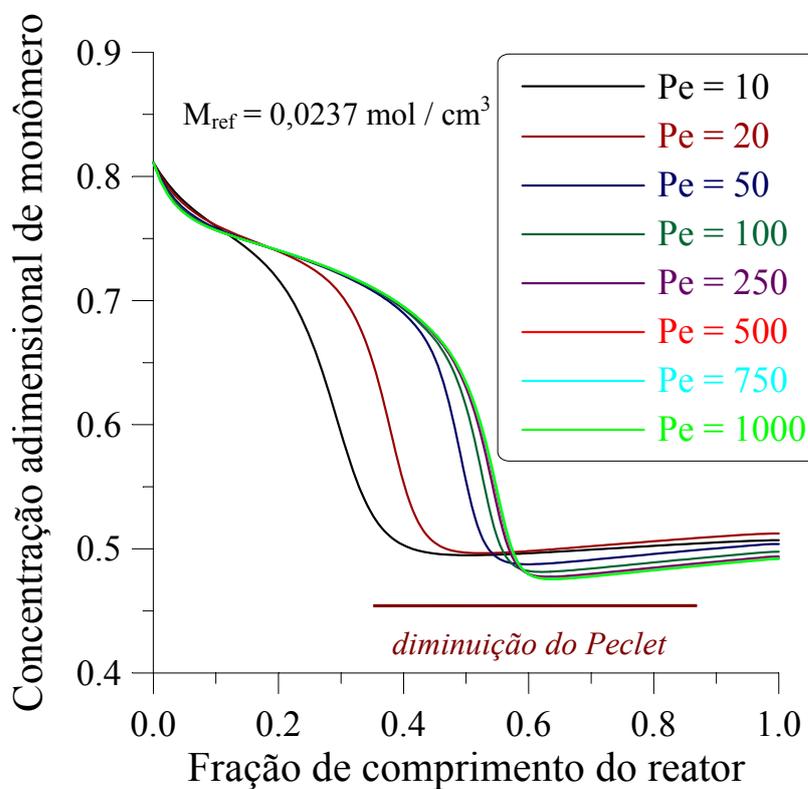


FIGURA 25 – Perfil de concentração de monômero como função de Pelet de calor.

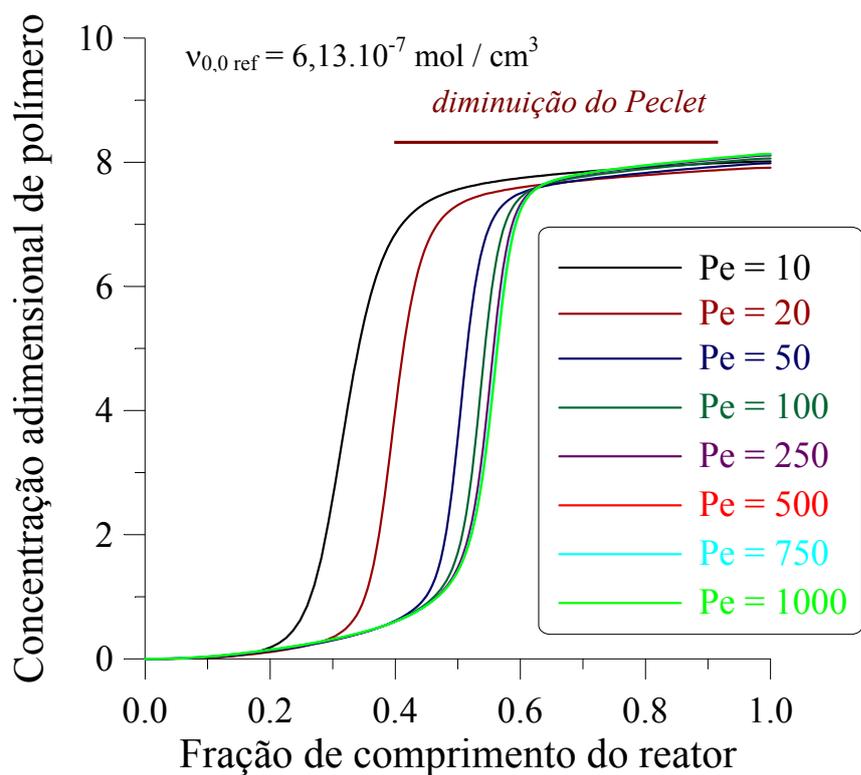


FIGURA 26 – Perfil de concentração de polímero como função de Peclet de calor.

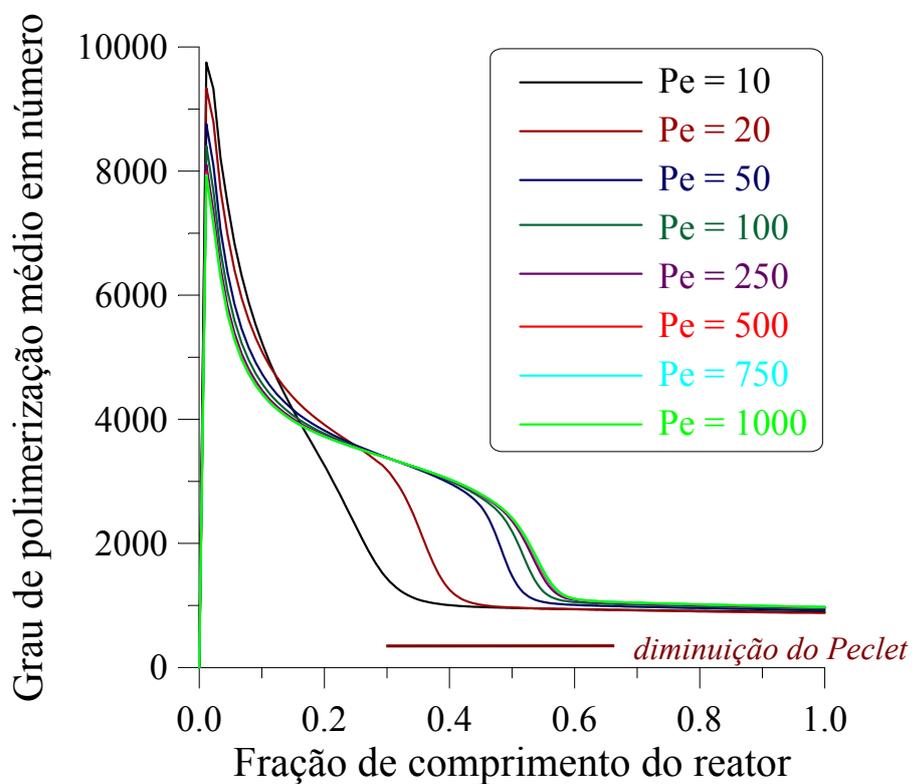


FIGURA 27 – Perfil de X_n como função de Peclet de calor.

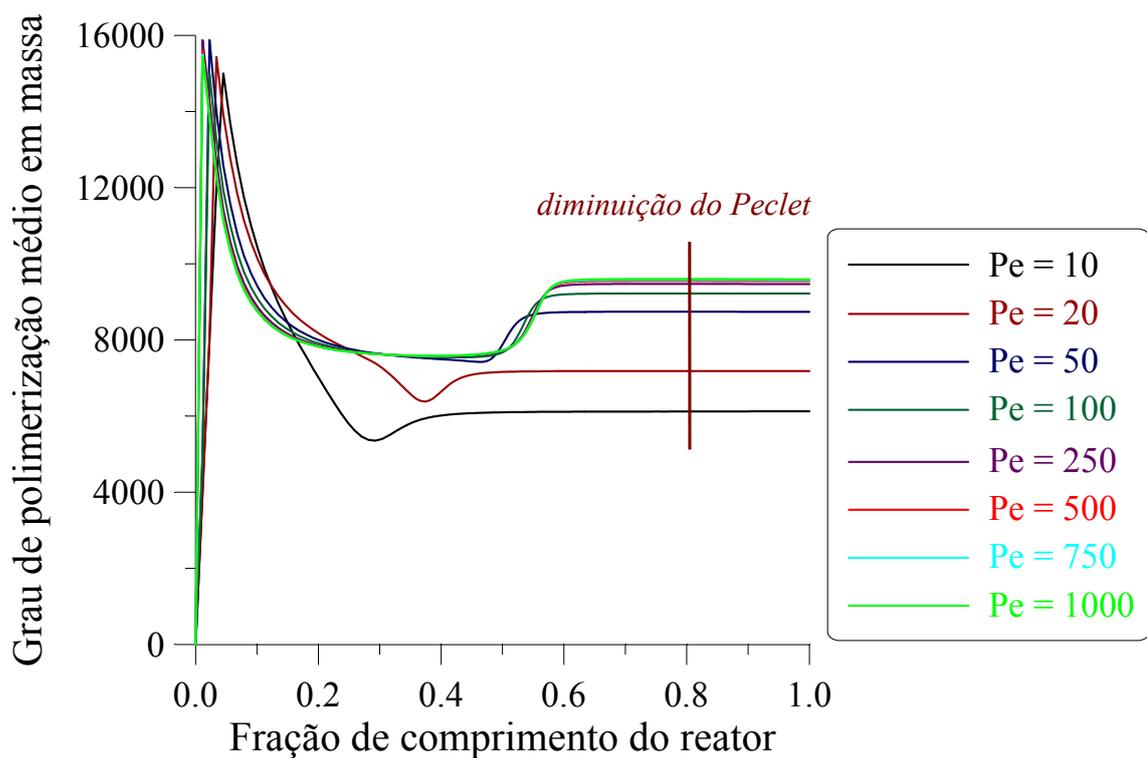


FIGURA 28 – Perfil de X_w como função de Peclet de calor.

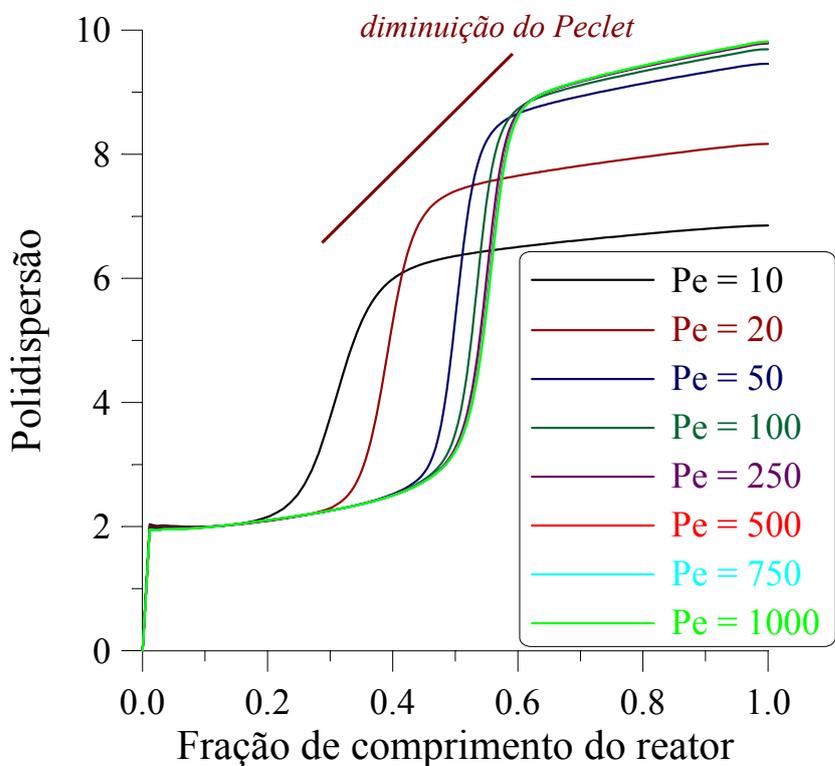


FIGURA 29 – Perfil de polidispersão como função de Peclet de calor.

Examinando-se as figuras anteriores, percebe-se novamente que os efeitos

difusivos tornam-se negligenciáveis para Peclet's superiores a 100. Por outro lado, a comparação das Figuras 18 e 24 revela que o valor da temperatura no pico é menor quando apenas o Peclet de calor diminui. Esta diminuição atesta a distribuição de calor, ao longo do reator, promovida pelo aumento da difusão. No caso da FIG. 18, este efeito é compensado pelo crescimento da conversão decorrente da difusão de iniciador (efeito da variação do Peclet de massa das moléculas pequenas).

Uma comparação entre as Figuras 20 e 26 revela a influência do Peclet de massa na concentração de polímero, alterando significativamente os valores na saída do reator. Em outras palavras, os perfis de concentração representados na FIG. 20 são resultado da associação dos efeitos difusivos de calor e de massa na composição dos perfis de variação conjunta de Peclet.

Com relação às propriedades do polietileno, a comparação entre os casos de variação conjunta de Peclet e de variação do Peclet de calor mostra que os valores dos graus de polimerização na saída do reator permanecem praticamente os mesmos. Já as curvas de polidispersão exibem algumas diferenças, especialmente no que se refere aos valores mais elevados de Peclet, revelando a influência dos Peclet's de massa nas propriedades do polímero.

4.3.3 Variação do número de Peclet de massa das moléculas pequenas

A fim de estudar os efeitos difusivos das moléculas pequenas sobre os perfis de estado estacionário do reator, foram simulados vários casos considerando somente a variação nos números de Peclet do monômero, do oxigênio e do solvente. Os resultados destas simulações encontram-se representados nas Figuras 30 a 35. Novamente, aqui, os demais valores de Pe foram mantidos em 100.

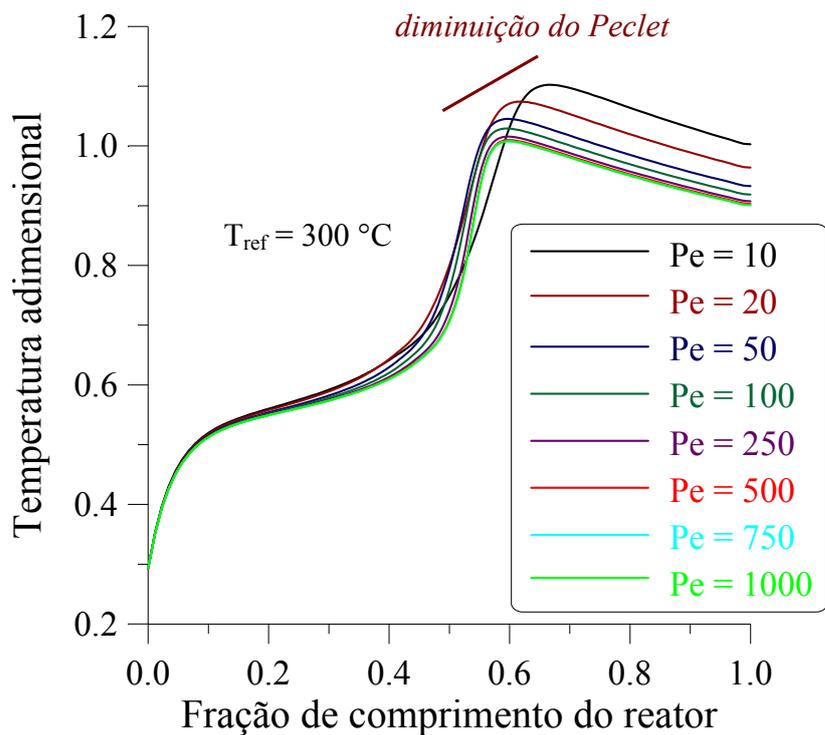


FIGURA 30 – Perfil de temperatura como função de Peclet de massa das moléculas pequenas.

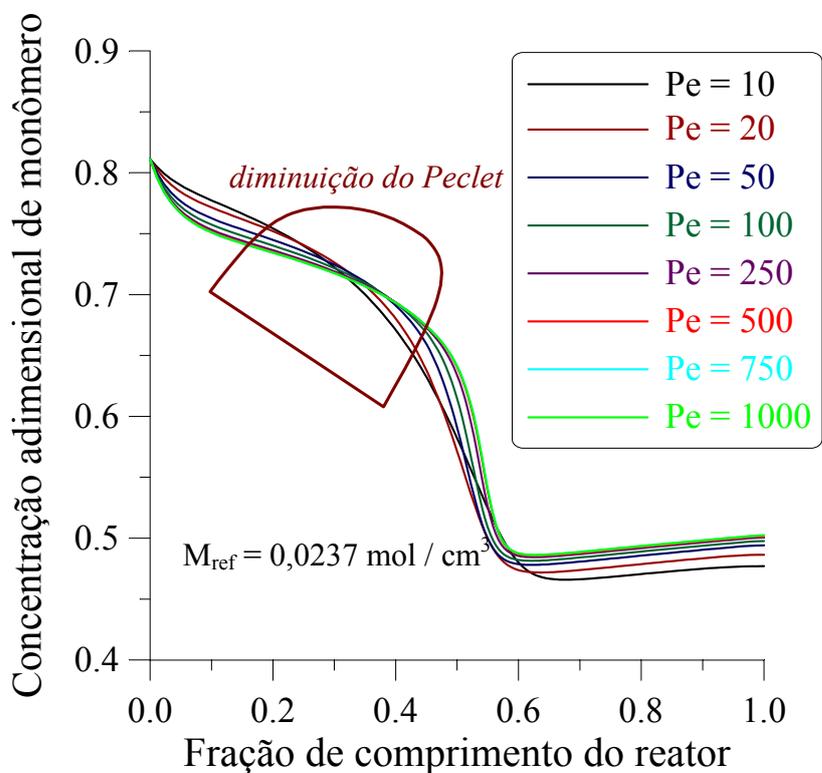


FIGURA 31 – Perfil de concentração de monômero como função de Peclet de massa das moléculas pequenas.

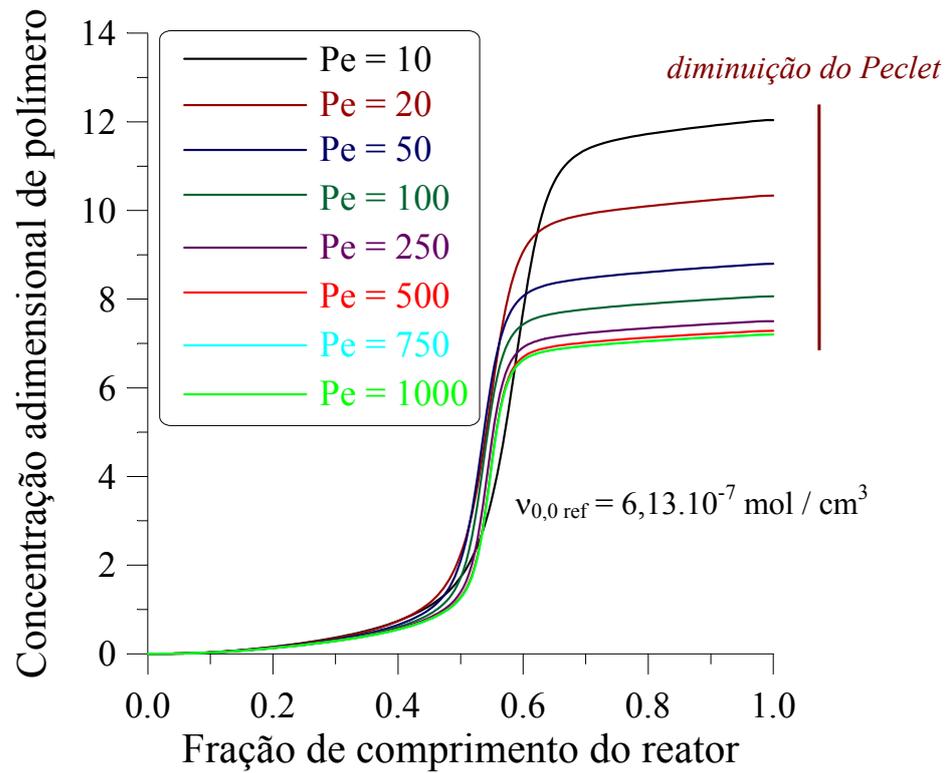


FIGURA 32 – Perfil de concentração de polímero como função de Peclet de massa das moléculas pequenas.

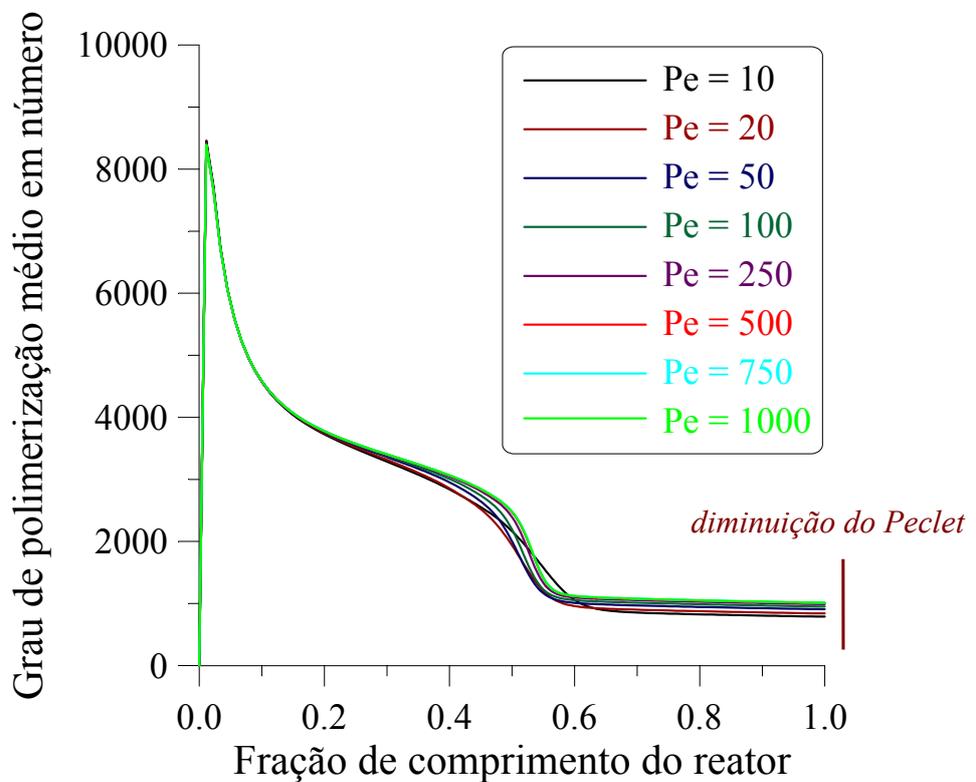


FIGURA 33 – Perfil de X_n como função de Peclet de massa das moléculas pequenas.

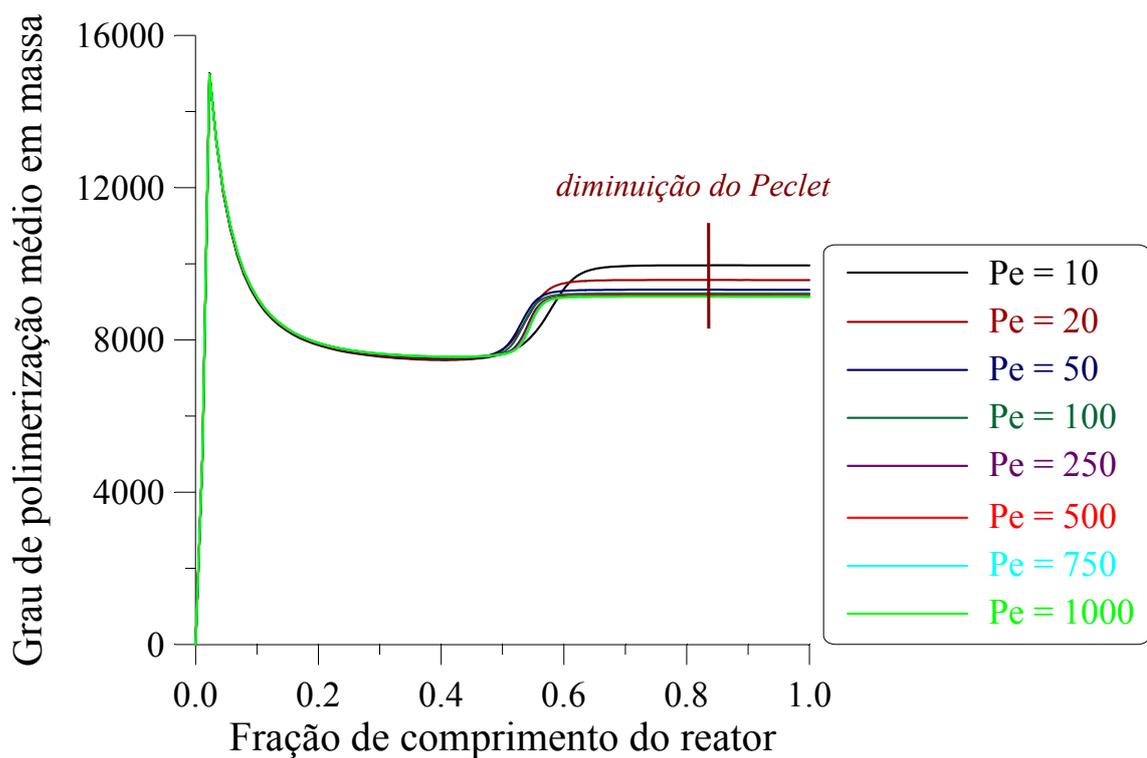


FIGURA 34 – Perfil de X_w como função de Peclet de massa das moléculas pequenas.

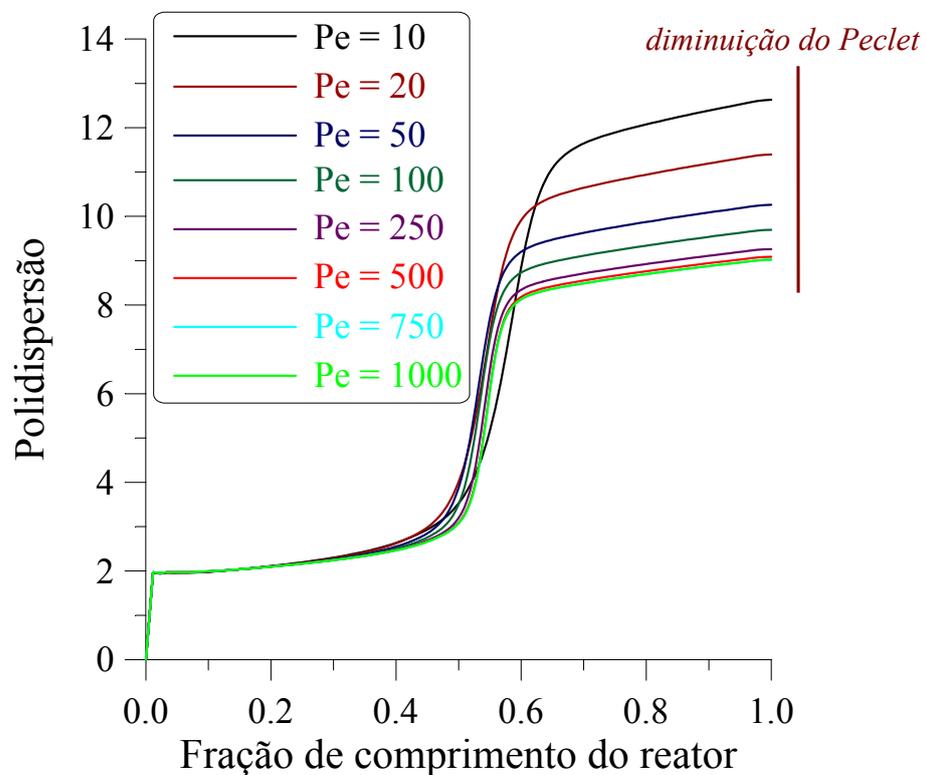


FIGURA 35 – Perfil de polidispersão como função de Peclet de massa das moléculas pequenas.

Em função do fato de serem gases, as moléculas pequenas apresentam os maiores coeficientes difusivos e, conseqüentemente, os menores números de Peclet. Contudo, a análise das Figuras 30 a 35 revela que o Peclet de massa das moléculas pequenas afeta muito pouco o desempenho do reator. De fato, o número de Peclet presentemente considerado tem uma influência ainda menor do que a verificada através da variação do Peclet de calor. Com isto, tem-se que os mais fortes candidatos a afetarem os perfis do reator (números de Peclet do monômero, do solvente e do iniciador) mostraram ser, na verdade, negligenciáveis, sugerindo o uso de modelos sem difusão.

Entre todos os gráficos apresentados, merece destaque o perfil de concentração de polímero, uma vez que este mostra ser o mais afetado pela variação do Peclet de massa das moléculas pequenas. Observações da FIG. 32 revelam que o crescimento dos efeitos difusivos atribuídos ao monômero, iniciador e solvente acarreta maiores concentrações finais de polímero. Entretanto, Peclet's a partir de 100 resultam em níveis finais de polímero similares aos obtidos no estudo do Peclet de calor. Este aumento da conversão de monômero em polímero está relacionado a uma maior quantidade de iniciador disponível nas regiões próximas à entrada do reator – o que, por sua vez, é resultado da difusão das moléculas pequenas.

Outro fato interessante é que os efeitos do número de Peclet de massa das moléculas pequenas são opostos aos observados para o número de Peclet de calor. Isto ocorre, pois, agora, o retardamento do pico de temperatura, para menores Peclet's de massa das moléculas pequenas, é gerado pelo maior suprimento de iniciador devido aos efeitos difusivos, o que aumenta significativamente a concentração de polímero.

Adicionalmente, a FIG. 30 revela que a difusão das moléculas pequenas aumenta ligeiramente os valores da temperatura no pico, como conseqüência do aumento verificado na conversão. Este comportamento atesta os resultados obtidos a partir da comparação entre as Figuras 18 e 24, discutidos na seção anterior.

4.3.4 Variação do número de Peclet de massa das moléculas grandes

A influência da difusão de massa das moléculas grandes também foi avaliada individualmente. Para tanto, procedeu-se a simulação sob condições de variação

exclusiva do número de Peclet dos radicais e do polímero; enquanto os Peclet's das demais variáveis eram mantidos iguais a 100. Os perfis de estado estacionário do reator, obtidos a partir destas simulações, encontram-se representados nas Figuras 36 a 41.

De modo geral, o número de Peclet de massa das moléculas grandes apresenta um comportamento similar – em sua tendência de deslocamento em direção à entrada do reator – ao exibido pelo Peclet de calor para os perfis de temperatura e para as concentrações de monômero e polímero. Ao passo que, para as propriedades do polímero produzido, este comportamento assemelha-se mais ao caso da variação de Peclet de massa das moléculas pequenas.

Adicionalmente, a influência atribuída ao Peclet de massa das moléculas grandes pode tornar-se maior ao se considerar os efeitos de pulsação da válvula. Contudo, tanto os radicais quanto o polímero têm difusividades muito reduzidas, o que implica números de Peclet bastante elevados que tendem a anular quaisquer efeitos de pulsação da válvula.

A comparação entre as curvas obtidas pela variação do Peclet de massa das moléculas grandes e os perfis construídos para os demais casos conduz a algumas conclusões interessantes. Naturalmente, o perfil de temperatura sofre maiores alterações quando da variação do Peclet de calor do que no caso presentemente avaliado. Além disto, merecem comentários os perfis de concentração de polímero, em função de seu comportamento diferenciado. As curvas de concentração de polímero, quando comparadas aos perfis obtidos para o Peclet de massa das moléculas pequenas, revelam que, enquanto a difusão de monômero, solvente e oxigênio modifica as curvas na altura, a difusão de calor e das moléculas grandes alteram sua largura. Em outras palavras, apenas o Peclet de massa das moléculas pequenas afeta a concentração final de polímero.

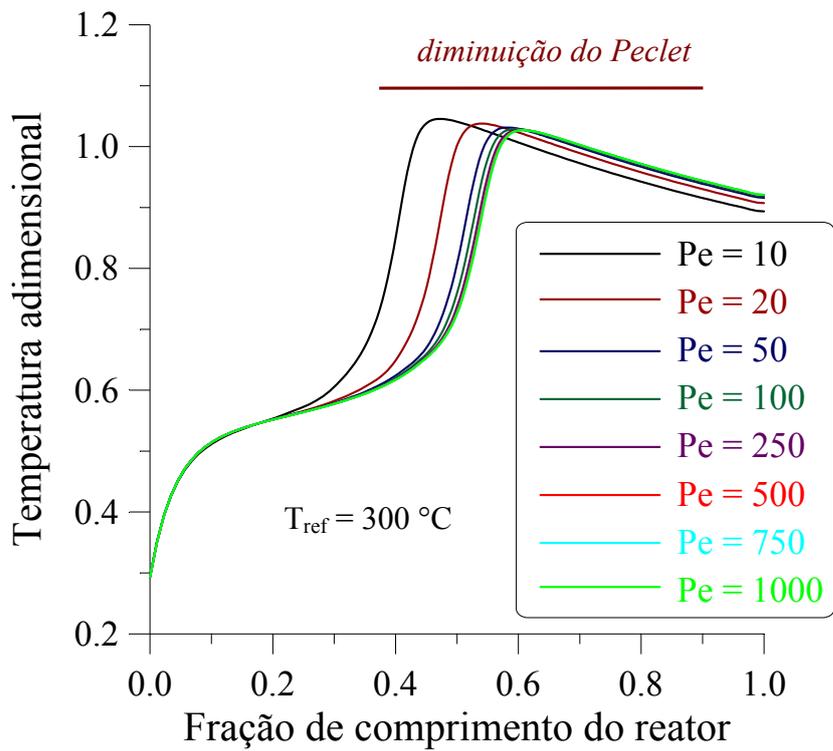


FIGURA 36 – Perfil de temperatura como função de Peclet de massa das moléculas grandes.

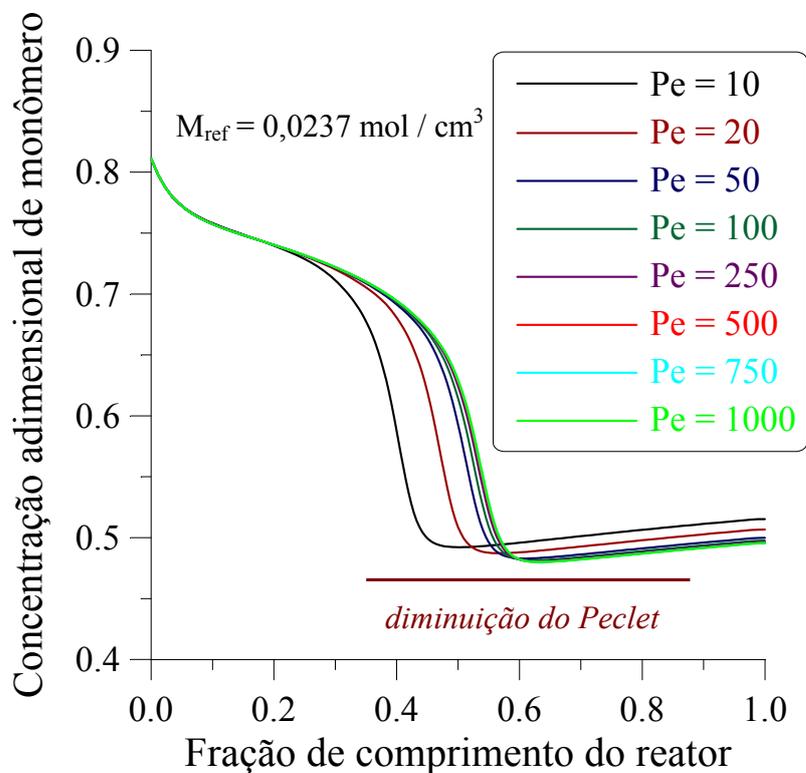


FIGURA 37 – Perfil de concentração de monômero como função de Peclet de massa das moléculas grandes.

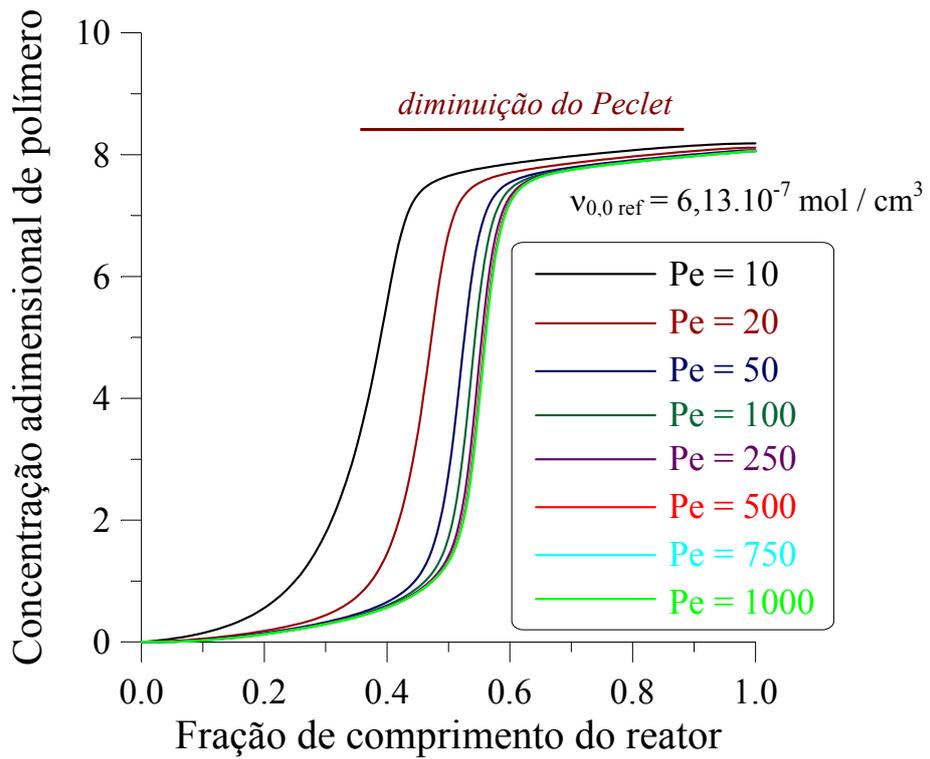


FIGURA 38 – Perfil de concentração de polímero como função de Peclet de massa das moléculas grandes.

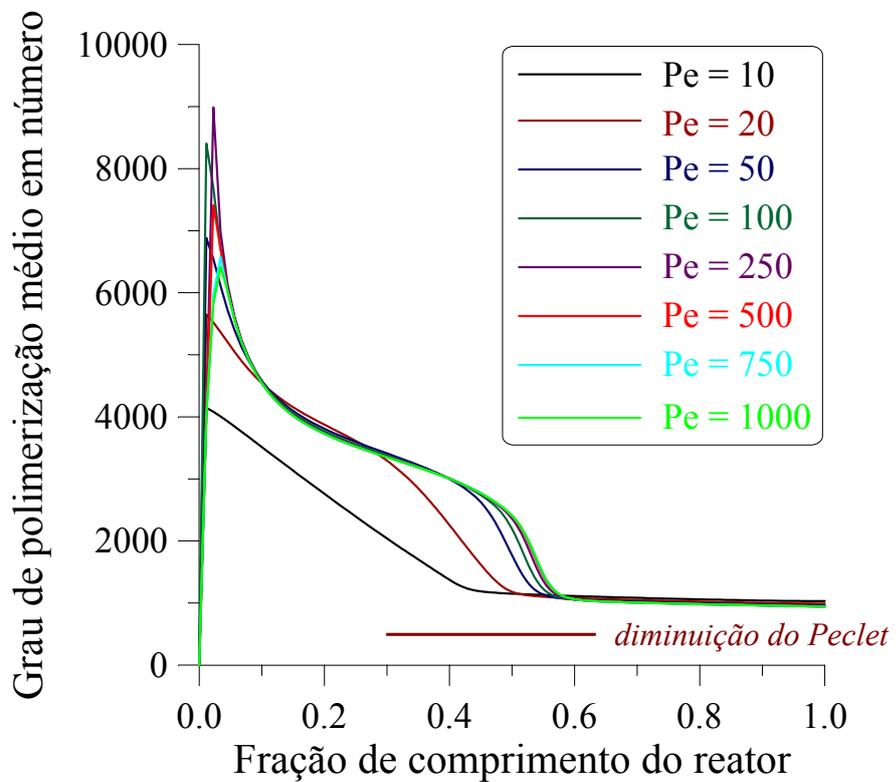


FIGURA 39 – Perfil de X_n como função de Peclet de massa das moléculas grandes.

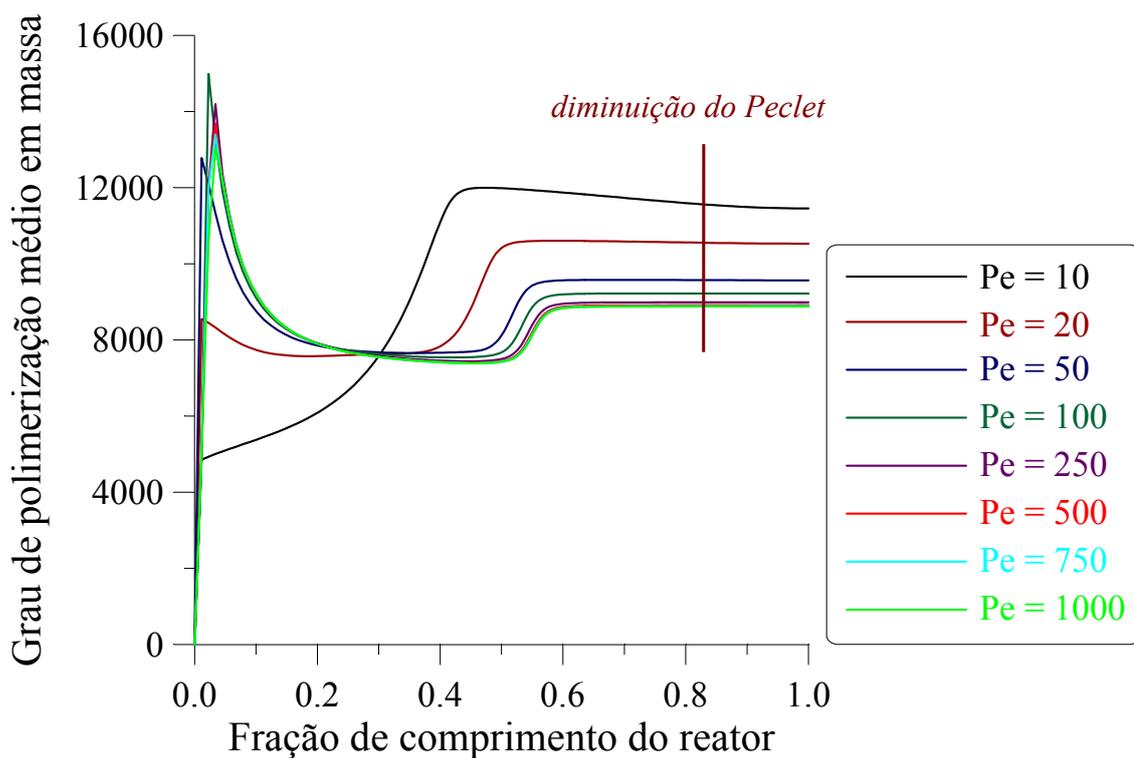


FIGURA 40 – Perfil de X_w como função de Peclet de massa das moléculas grandes.

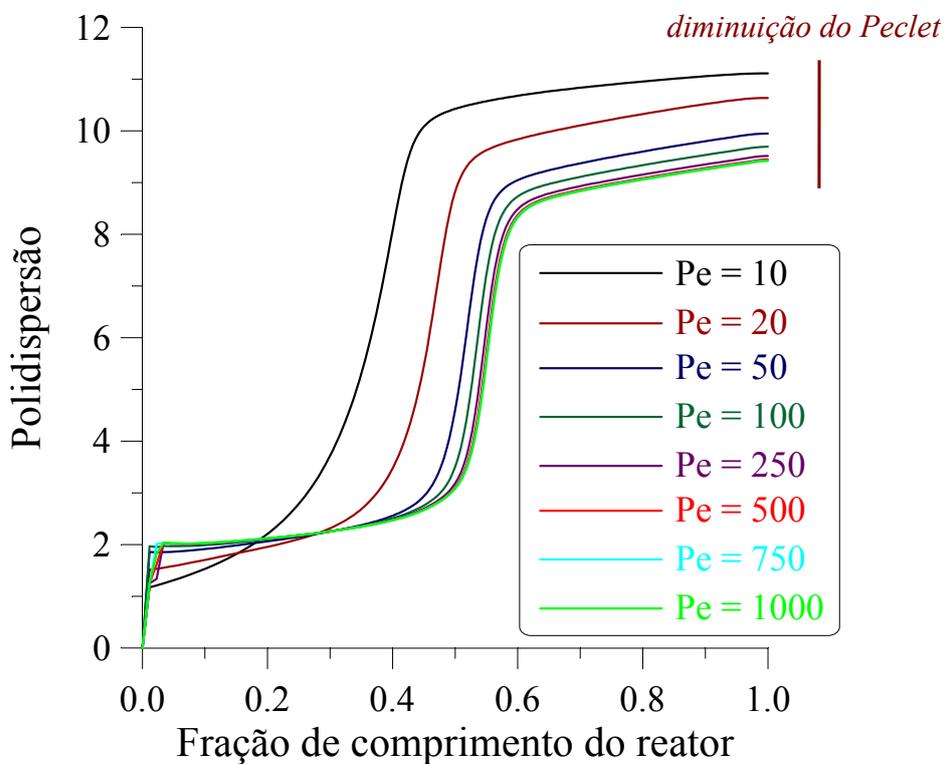


FIGURA 41 – Perfil de polidispersão como função de Peclet de massa das moléculas grandes.

Comparando-se os gráficos de variação individual dos números de Peclet (Figuras 24 a 41) aos gráficos de variação conjunta desta grandeza (Figuras 18 a 23), percebe-se que os efeitos de difusão de calor e de massa das moléculas grandes preponderam nos perfis de temperatura e concentração de monômero. A difusão de massa das moléculas pequenas, por sua vez, tem efeito dominante sobre o perfil de concentração de polímero – o que é atestado pelo exame dos valores das concentrações de polímero na saída do reator. Com relação às propriedades do polímero, verifica-se que a difusão das moléculas pequenas não afeta significativamente os perfis de X_n e X_w ; ao contrário da polidispersão, onde, como se pôde observar, todas as contribuições são importantes.

4.3.5 Análise do número de Peclet

Os valores dos coeficientes de difusão mútua encontrados na literatura (REID *et al*, 1976) para gases e hidrocarbonetos estão na faixa de 10^{-6} a 10^{-4} cm^2 / s . Estes dados resultam em números de Peclet da ordem de 10^{13} e 10^{11} , respectivamente. Adicionalmente, CHEN *et al* (1976) menciona uma difusividade de 10^{-7} , o que conduz a um número de Peclet de cerca de 10^{14} .

Já com respeito aos números de Peclet de calor, o resultado obtido a partir das condutividades da água e do polímero foi de aproximadamente 10^{10} , considerando-se os valores limites das grandezas envolvidas.

Conforme foi discutido previamente, os perfis característicos do reator sofrem poucas mudanças para valores de Peclet superiores a 100, em qualquer dos casos estudados. Tendo-se em vista que a ordem de grandeza esperada para os números de Peclet do sistema é de, no mínimo, 10^{10} , pode-se desconsiderar os efeitos difusivos na direção axial em simulações de reatores tubulares de polimerização de etileno em alta pressão sem que, com isto, a confiabilidade dos resultados sofra qualquer prejuízo.

É bom lembrar que este trabalho preocupou-se em avaliar os efeitos da difusão molecular sobre o comportamento deste tipo de reator. Entretanto, dependendo do regime de escoamento, o mecanismo de difusão deixa de ser predominantemente molecular para se tornar turbulento (sendo $D_{turbulento} \gg D_{molecular}$), o que transcende aos

objetivos deste trabalho. Maiores detalhes sobre este assunto, bem como correlações para o cálculo do coeficiente de dispersão axial turbulento, podem ser obtidos em ZACCA (1991).

5 CONCLUSÃO E SUGESTÕES

A reação de polimerização de etileno conduzida em reatores tubulares está associada a perfis relativamente complexos de temperatura e concentração. A reprodução de tais perfis através da simulação deste processo exige uma profunda compreensão da cinética e dos fenômenos de transporte relacionados a sua modelagem. Neste contexto, justifica-se uma avaliação dos reais efeitos da difusão sobre o comportamento do sistema, frente às limitadas conclusões a este respeito encontradas na literatura.

Com esta finalidade, foi desenvolvido um modelo matemático em estado transiente de um reator tubular para a polimerização do etileno em altas pressões. As propriedades físicas e de transporte foram calculadas, como função da temperatura, da concentração e da pressão, ao longo da direção axial. Os efeitos difusivos foram avaliados através da variação no número de Peclet. Para tanto, a mistura reacional foi considerada como um sistema formado por dois grupos de componentes, um de baixa massa molar (monômero, iniciador e solvente) e outro de massa molar elevada (radicais livres e polímero).

O sistema de equações algébrico-diferenciais resultante da aplicação do método da colocação ortogonal *spline* aos balanços de massa e energia foi resolvido com a utilização do pacote DASSLC, que foi modificado a fim de possibilitar a solução iterativa dos grandes sistemas lineares esparsos gerados durante a integração. O método iterativo implementado (GMRES pré-condicionado) mostrou ser uma melhor alternativa neste caso. De fato, os resultados demonstram que o método de Krylov é capaz de resolver os sistemas lineares consumindo a metade (ou menos) do tempo requerido pelos métodos diretos. Neste ponto, é importante salientar que uma escolha adequada do pré-condicionador teve papel decisivo na eficiência apresentada pela rotina iterativa.

Merece destaque o emprego, durante a implementação do esquema de

discretização, tanto de número de pontos de colocação quanto de tamanhos de intervalo variáveis. Como foi comentado, isto permite uma grande flexibilidade aos arranjos de discretização (com múltiplas combinações de graus de polinômio e comprimentos de intervalo), possibilitando a utilização da colocação ortogonal *spline* mesmo na presença de gradientes elevados, o que não seria possível com o emprego da colocação ortogonal global. É bom lembrar que o método da colocação ortogonal *spline* foi escolhido por associar a segmentação do domínio em elementos finitos a uma elevada precisão, inerente à colocação ortogonal – caso em que o método de diferenças finitas exigiria uma malha muito fina.

Para simulações futuras, fica a idéia de solução via computação paralela, em função da grande dimensão do sistema de equações algébrico-diferenciais gerado pela implementação deste modelo.

Entre os resultados deste trabalho, estão os perfis de evolução através do tempo de diversas variáveis relevantes, como a temperatura e as concentrações de monômero e polímero. Como pode ser visto nas Figuras 10, 16 e 17, a dinâmica do processo pode levar a temperaturas de reator mais elevadas do que aquelas observadas em estado estacionário. Tendo-se em vista, que a temperatura é um dos parâmetros que exigem atento controle, em função do risco de decomposição explosiva do etileno, fica a sugestão um estudo mais apurado da evolução no tempo deste sistema para condições de partida do reator usadas na indústria.

A fim de decidir a real influência da difusão, procedeu-se uma extensa análise dos efeitos provocados pela variação do número de Peclet. Os casos simulados incluíam tanto uma variação conjunta, quanto individual dos vários Peclet's envolvidos. A partir destes dados, comprovou-se que os efeitos de mistura axial adquirem pouca importância para números de Peclet superiores a 100. Associada a isso, existe a constatação de que os componentes “leves”, cuja contribuição para a difusão era tida como significativa – em função dos seus baixos Pe, são, na realidade, pouco importantes.

Assim sendo, os resultados obtidos sugerem, com maior segurança, que futuras modelagens de reatores tubulares para a produção de polietileno desconsiderem a difusão axial. Por outro lado, o modelo aqui apresentado pode ser melhorado pela

inclusão, ao mecanismo cinético, de outras reações – como a iniciação por peróxido ou a iniciação térmica. A queda de pressão no reator também merece uma atenção especial, podendo ser modelada pela equação de Fanning. Além disso, os efeitos de pulsação da válvula podem ser acrescentados à simulação, de forma similar aos trabalhos de ZABISKY *et al* (1992) e BRANDOLIN *et al* (1996). Múltiplas injeções de iniciador e monômero também aparecem como sugestões para a obtenção de um simulador mais próximo do processo industrial. Existe, ainda, a possibilidade de segmentação do reator em várias seções de troca térmica, com diferentes temperaturas na camisa. De fato, tais estudos já estão sendo realizados, como pode ser observado no trabalho de SECCHI & BOLSONI (1997).

Finalmente, cabe comentar que o número de Reynolds diminui sensivelmente ao longo do comprimento do reator, sugerindo o desenvolvimento de estudos sobre os efeitos da difusão radial no comportamento de reatores tubulares para a produção de polietileno.

6 NOTAÇÃO

A_c	área da camisa (cm^2).
A_0	fator de frequência da equação de Arrhenius.
C_p	capacidade calorífica da mistura reacional ($\text{cal} / (\text{g.K})$).
C_{pc}	capacidade calorífica da água ($\text{cal} / (\text{g.K})$).
D	diâmetro interno do reator (cm).
d_c	diâmetro externo do reator (cm).
D_c	diâmetro interno da camisa (cm).
D_{eq}	diâmetro equivalente = $(D_c^2 - d_c^2) / d_c$ (cm).
D_m	difusividade mássica axial das moléculas pequenas (cm^2 / s).
D_M	difusividade mássica axial das moléculas grandes (cm^2 / s).
D_X	difusividade mássica axial do componente X (cm^2 / s).
E	energia de ativação (cal / mol).
G_c	vazão volumétrica na camisa (cm^3 / s).
h_c	coeficiente de película no lado da água ($\text{cal} / (\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot ^\circ\text{C})$).
h_i	coeficiente de película no lado da mistura reacional ($\text{cal} / (\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot ^\circ\text{C})$).
ΔH_r	calor de reação da polimerização (cal / mol).
k_o	constante cinética de reação de iniciação por oxigênio ($(\text{cm}^3 / \text{mol})^{1,1} / \text{s}$).
k_p	constante cinética de reação de propagação ($\text{cm}^3 / (\text{mol.s})$).
k_r	constante cinética de reação de inibição do oxigênio ($\text{cm}^3 / (\text{mol.s})$).
k_{tc}	constante cinética de reação de terminação por combinação ($\text{cm}^3 / (\text{mol.s})$).
k_{tdt}	constante cinética de reação de terminação por degradação térmica ($1 / \text{s}$).
k_{trp}	constante cinética de reação de transferência de cadeia ao polímero ($\text{cm}^3 / (\text{mol.s})$).
k_{trm}	constante cinética de reação de transferência de cadeia ao monômero ($\text{cm}^3 / (\text{mol.s})$).

k_{trs}	constante cinética de reação de transferência de cadeia ao solvente ($\text{cm}^3 / (\text{mol}\cdot\text{s})$).
k_{bb}	constante cinética de reação de transferência intramolecular ou <i>backbiting</i> ($1 / \text{s}$).
$k_{\beta 1}$	constante cinética de reação de cisão β de radical secundário ($1 / \text{s}$).
k_{β}	constante cinética de reação de cisão β de radical terciário ($1 / \text{s}$).
k	condutividade térmica da mistura reacional ($\text{cal} / (\text{cm}\cdot\text{s}\cdot^\circ\text{C})$).
k_c	condutividade térmica da água ($\text{cal} / (\text{cm}\cdot\text{s}\cdot^\circ\text{C})$).
k_{par}	condutividade térmica da parede ($\text{cal} / (\text{cm}\cdot\text{s}\cdot^\circ\text{C})$).
L	comprimento do reator (cm).
M	concentração de monômero (mol / cm^3).
M_0	concentração de referência do monômero para a adimensionalização dos balanços (mol / cm^3).
\bar{M}_m	massa molar do monômero = $28 \text{ g} / \text{mol}$.
\bar{M}_n	massa molar média em número do polímero (g / mol).
\bar{M}_w	massa molar média em massa do polímero (g / mol).
Nu	número de Nusselt.
O	concentração de oxigênio (mol / cm^3).
O_0	concentração de referência do oxigênio para a adimensionalização dos balanços (mol / cm^3).
$p_i(x)$	função distribuição de polímero com i ramificações longas e x unidades de monômero.
P	pressão do reator (atm).
P_0	pressão de referência para a adimensionalização dos balanços (atm).
ΔP	queda de pressão no reator (atm).
ΔP_r	diferença de pressão = $(P - P_{ref})$ (atm).
P_{ref}	pressão de referência para as constantes de taxa de reação (atm).
Pe_c	número de Peclet de calor = $\rho C_p v_0 L / k$.
Pe_m	número de Peclet de massa = $v_0 L / \mathcal{D}$.
Pr	número de Prandtl = $\frac{\nu}{\alpha} = \frac{\mu \cdot c_p}{k}$.

$r_i(x)$	função distribuição de radicais livres com i ramificações longas e x unidades de monômero.
R	constante universal dos gases = 1,987 cal / (mol.K).
Re_L	número de Reynolds = $\frac{v \cdot L}{\nu}$.
R_{10}	concentração de radicais inertes (mol / cm ³).
R_X	taxa líquida de reação do componente X (mol / (cm ³ .s)).
S	concentração de solvente (mol / cm ³).
S_0	concentração de referência do solvente para a adimensionalização dos balanços (mol / cm ³).
Sc	número de Schmidt = $\frac{\nu}{D_{A,B}}$.
t	tempo adimensional.
t_c	temperatura da água na camisa (°C).
T	temperatura do reator (K).
T_c	temperatura da água na camisa (K).
T_{ref}	temperatura de referência para a adimensionalização dos balanços (°C).
u	variável axial normalizada.
U	coeficiente global de transferência de calor (cal / (cm ² .s.°C)).
v	velocidade linear da mistura no reator (cm / s).
v_0	velocidade de referência para a adimensionalização dos balanços (cm / s).
v_O	taxa de reação de iniciação por oxigênio (mol / (cm ³ .s)).
v_p	taxa de reação de propagação (mol / (cm ³ .s)).
v_{tc}	taxa de reação de terminação por combinação (mol / (cm ³ .s)).
v_{tdt}	taxa de reação de terminação por degradação térmica (mol / (cm ³ .s)).
v_{trm}	taxa de reação de transferência cadeia ao monômero (mol / (cm ³ .s)).
v_{trp}	taxa de reação de transferência cadeia ao polímero (mol / (cm ³ .s)).
v_{trs}	taxa de reação de transferência cadeia ao solvente (mol / (cm ³ .s)).
v_{bb}	taxa de reação de transferência intramolecular (<i>backbiting</i>) (mol / (cm ³ .s)).
$v_{\beta 1}$	taxa de reação de cisão β de radical secundário (mol / (cm ³ .s)).
v_{β}	taxa de reação de cisão β de radical terciário (mol / (cm ³ .s)).

V	volume específico da mistura reacional (cm^3 / g).
V_m	volume específico do monômero (cm^3 / g).
V_{pol}	volume específico do polímero (cm^3 / g).
ΔV^\ddagger	volume de ativação ($\text{cal} / (\text{mol} \cdot \text{atm})$).
W_m	fração mássica de monômero na mistura.
W_i	fração mássica de inertes na mistura.
W_{pol}	fração mássica de polímero na mistura.
x	número de unidades de monômero.
X_n	grau de polimerização médio em número.
X_w	grau de polimerização médio em massa.
y	número de unidades de monômero.
Y	conversão.
z	distância axial (cm).
Δz_k	k -ésimo elemento axial (cm).

Letras Gregas

δ	ordem da taxa de reação de iniciação por oxigênio = 1,1.
$\delta_{m,n}$	delta de Kronecker.
$\lambda_{m,n}$	momento de ordem m,n para os radicais livres.
μ	viscosidade da mistura reacional (poise = $\text{g} / (\text{cm} \cdot \text{s})$).
μ_c	viscosidade da água na camisa (poise = $\text{g} / (\text{cm} \cdot \text{s})$).
$\nu_{m,n}$	momento de ordem m,n polímero morto.
ρ	massa específica da mistura reacional (g / cm^3).
ρ_c	massa específica da água na camisa (g / cm^3).

7 ANEXOS
ANEXO 1

A seguir, encontram-se detalhadas as equações resultantes da aplicação da colocação *spline* na direção axial aos vários momentos dos radicais livres e do polímero, na forma como foram implementadas.

Concentração global de radicais livres

$$\frac{d\lambda_{0,0_i}^k}{dt} = \sum_{j=0}^{P+1} C_{i,j}^k \lambda_{0,0_j}^k - \frac{\lambda_{0,0_i}^k}{\Delta z_k} \sum_{j=0}^{P+1} A_{i,j}^k v_j^k + \frac{L}{v_0} \left[M_0 O_0^{\delta-1} k_{oi}^k M_i^k (O_i^k)^\delta - O_0 k_{tci}^k (\lambda_{0,0_i}^k)^2 \right] \quad (\text{A-1})$$

Concentração global de polímero

$$\frac{dv_{0,0_i}^k}{dt} = \sum_{j=0}^{P+1} C_{i,j}^k v_{0,0_j}^k - \frac{v_{0,0_i}^k}{\Delta z_k} \sum_{j=0}^{P+1} A_{i,j}^k v_j^k + \frac{L}{v_0} \lambda_{0,0_i}^k \left[\frac{O_0 k_{tci}^k}{2} \lambda_{0,0_i}^k + k_{tdt_i}^k + M_0 k_{trm_i}^k M_i^k + S_0 k_{trs_i}^k S_i^k \right] \quad (\text{A-2})$$

Concentração de monômero nos radicais livres

$$\begin{aligned}
\frac{d\lambda_{0,1}^k}{dt} &= \sum_{j=0}^{P+1} E_{i,j}^k \lambda_{0,1}^k + \frac{\left(e^{-2 \cdot \lambda_{0,1}^k} - 1 \right)}{2 \cdot \Delta z_k} \sum_{j=0}^{P+1} A_{i,j}^k v_j^k + \\
&+ \frac{L}{v_0} \cdot \frac{e^{-2 \cdot \lambda_{0,1}^k}}{2} \left\{ M_0 M_i^k \left[O_0^\delta k_{oi}^k \left(O_i^k \right)^\delta + O_0 k_{pi}^k \lambda_{0,0}^k + k_{tmi}^k \left(O_0 \lambda_{0,0}^k - \left(e^{2 \cdot \lambda_{0,1}^k} - 1 \right) \right) \right] + \right. \\
&+ k_{trpi}^k \left[O_0 \lambda_{0,0}^k \left(e^{8 \cdot v_{0,2}^k} - 1 \right) - \left(e^{2 \cdot \lambda_{0,1}^k} - 1 \right) \cdot \left(e^{2 \cdot v_{0,1}^k} - 1 \right) \right] - \\
&\left. - \left(e^{2 \cdot \lambda_{0,1}^k} - 1 \right) \left[O_0 k_{tci}^k \lambda_{0,0}^k + k_{tdi}^k + S_0 k_{trsi}^k S_i^k \right] \right\}
\end{aligned} \tag{A-3}$$

Momento $\lambda_{0,2}$

$$\begin{aligned}
\frac{d\lambda_{0,2}^k}{dt} &= \sum_{j=0}^{P+1} E_{i,j}^k \lambda_{0,2}^k + \frac{\left(e^{-8 \cdot \lambda_{0,2}^k} - 1 \right)}{8 \cdot \Delta z_k} \sum_{j=0}^{P+1} A_{i,j}^k v_j^k + \\
&+ \frac{L}{v_0} \cdot \frac{e^{-8 \cdot \lambda_{0,2}^k}}{8} \left\{ - \left(e^{8 \cdot \lambda_{0,2}^k} - 1 \right) \left[O_0 k_{tci}^k \lambda_{0,0}^k + k_{tdi}^k + S_0 k_{trsi}^k S_i^k \right] + \right. \\
&+ M_0 M_i^k \left[O_0^\delta k_{oi}^k \left(O_i^k \right)^\delta + 2 k_{pi}^k \left(e^{2 \cdot \lambda_{0,1}^k} - 1 \right) + k_{tmi}^k \left(O_0 \lambda_{0,0}^k - \left(e^{8 \cdot \lambda_{0,2}^k} - 1 \right) \right) \right] + \\
&\left. + k_{trpi}^k \left[O_0 \lambda_{0,0}^k v_{0,3}^k - \left(e^{8 \cdot \lambda_{0,2}^k} - 1 \right) \cdot \left(e^{2 \cdot v_{0,1}^k} - 1 \right) \right] \right\}
\end{aligned} \tag{A-4}$$

Concentração de ramificações longas nos radicais livres

$$\begin{aligned}
 \frac{d\lambda_{1,0_i}^k}{dt} = & \sum_{j=0}^{P+1} C_{i,j}^k \lambda_{1,0_j}^k - \frac{\lambda_{1,0_i}^k}{\Delta z_k} \sum_{j=0}^{P+1} A_{i,j}^k v_j^k - \frac{L}{v_0} \left\{ M_0 O_0^{\delta-1} k_{oi}^k M_i^k (O_i^k)^\delta - \right. \\
 & - O_0 k_{tci}^k \lambda_{0,0_i}^k \lambda_{1,0_i}^k + k_{tpi}^k \left[\lambda_{0,0_i}^k \left(\left(e^{2 \cdot v_{0,1_i}^k} - 1 \right) + \left(e^{2 \cdot v_{1,1_i}^k} - 1 \right) \right) - \lambda_{1,0_i}^k \left(e^{2 \cdot v_{0,1_i}^k} - 1 \right) \right] + \\
 & \left. + \left[k_{tdi}^k + M_0 k_{trmi}^k M_i^k + S_0 k_{trsi}^k S_i^k \right] \cdot \left(\lambda_{0,0_i}^k - \lambda_{1,0_i}^k \right) \right\}
 \end{aligned} \tag{A-5}$$

Momento $\lambda_{1,1}$

$$\begin{aligned}
 \frac{d\lambda_{1,1_i}^k}{dt} = & \sum_{j=0}^{P+1} E_{i,j}^k \lambda_{1,1_j}^k + \frac{\left(e^{-2 \cdot \lambda_{1,1_i}^k} - 1 \right)}{2 \cdot \Delta z_k} \sum_{j=0}^{P+1} A_{i,j}^k v_j^k + \\
 & + \frac{L}{v_0} \cdot \frac{e^{-2 \cdot \lambda_{1,1_i}^k}}{2} \left\{ M_0 M_i^k \left[O_0^\delta k_{oi}^k (O_i^k)^\delta + O_0 k_{pi}^k \lambda_{1,0_i}^k + k_{tmi}^k \left(O_0 \lambda_{0,0_i}^k \left(e^{2 \cdot \lambda_{1,1_i}^k} - 1 \right) \right) \right] + \right. \\
 & + k_{tpi}^k \left[O_0 \lambda_{0,0_i}^k \left(\left(e^{8 \cdot v_{0,2_i}^k} - 1 \right) + \left(e^{8 \cdot v_{1,2_i}^k} - 1 \right) \right) - \left(e^{2 \cdot \lambda_{1,1_i}^k} - 1 \right) \cdot \left(e^{2 \cdot v_{0,1_i}^k} - 1 \right) \right] - \\
 & \left. - \left(e^{2 \cdot \lambda_{1,1_i}^k} - 1 \right) \left[O_0 k_{tci}^k \lambda_{0,0_i}^k + k_{tdi}^k + S_0 k_{trsi}^k S_i^k \right] \right\}
 \end{aligned} \tag{A-6}$$

Momento $\lambda_{1,2}$

$$\frac{d\lambda_{1,2_i}^k}{dt} = \sum_{j=0}^{P+1} E_{i,j}^k \lambda_{1,2_j}^k + \frac{\left(e^{-8 \cdot \lambda_{1,2_i}^k} - 1 \right)}{8 \cdot \Delta z_k} \sum_{j=0}^{P+1} A_{i,j}^k v_j^k +$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{L}{v_0} \cdot \frac{e^{-8\lambda_{1,2_i}^k}}{8} \left\{ M_0 M_i^k \left[O_0^\delta k_{oi}^k (O_i^k)^\delta + 2k_{pi}^k \left(e^{2 \cdot \lambda_{1,1_i}^k} - 1 \right) + k_{tmi}^k \left(O_0 \lambda_{0,0_i}^k \left(e^{8 \cdot \lambda_{1,2_i}^k} - 1 \right) \right) \right] + \right. \\
& + k_{trpi}^k \left[O_0 \lambda_{0,0_i}^k (v_{0,3_i}^k + v_{1,3_i}^k) - \left(e^{8 \cdot \lambda_{1,2_i}^k} - 1 \right) \cdot \left(e^{2 \cdot v_{0,1_i}^k} - 1 \right) \right] - \\
& \left. - \left(e^{8 \cdot \lambda_{1,2_i}^k} - 1 \right) \cdot \left[O_0 k_{tci}^k \lambda_{0,0_i}^k + k_{tdt_i}^k + S_0 k_{trsi}^k S_i^k \right] \right\}
\end{aligned} \tag{A-7}$$

Concentração de monômero no polímero

$$\begin{aligned}
\frac{dv_{0,1_i}^k}{dt} &= \sum_{j=0}^{P+1} E_{i,j}^k v_{0,1_j}^k + \frac{\left(e^{-2 \cdot v_{0,1_i}^k} - 1 \right)}{2 \cdot \Delta z_k} \sum_{j=0}^{P+1} A_{i,j}^k v_j^k + \\
& + \frac{L}{v_0} \cdot \frac{e^{-2 \cdot v_{0,1_i}^k}}{2} \left\{ \left(e^{2 \cdot \lambda_{0,1_i}^k} - 1 \right) \left[O_0 k_{tci}^k \lambda_{0,0_i}^k + k_{tdt_i}^k + M_0 k_{tmi}^k M_i^k + S_0 k_{trsi}^k S_i^k \right] + \right. \\
& \left. + k_{trpi}^k \left[\left(e^{2 \cdot \lambda_{0,1_i}^k} - 1 \right) \left(e^{2 \cdot v_{0,1_i}^k} - 1 \right) - O_0 \lambda_{0,0_i}^k \left(e^{8 \cdot v_{0,2_i}^k} - 1 \right) \right] \right\}
\end{aligned} \tag{A-8}$$

Momento $v_{0,2}$

$$\begin{aligned}
\frac{dv_{0,2_i}^k}{dt} &= \sum_{j=0}^{P+1} E_{i,j}^k v_{0,2_j}^k + \frac{\left(e^{-8 \cdot v_{0,2_i}^k} - 1 \right)}{8 \cdot \Delta z_k} \sum_{j=0}^{P+1} A_{i,j}^k v_j^k + \\
& + \frac{L}{v_0} \cdot \frac{e^{-8 \cdot v_{0,2_i}^k}}{8} \left\{ \left(e^{8 \cdot \lambda_{0,2_i}^k} - 1 \right) \left[k_{tdt_i}^k + M_0 k_{tmi}^k M_i^k + S_0 k_{trsi}^k S_i^k \right] + \right.
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + k_{trp_i}^k \left[\left(e^{8 \cdot \lambda_{0,2_i}^k} - 1 \right) \cdot \left(e^{2 \cdot v_{0,1_i}^k} - 1 \right) - O_0 \lambda_{0,0_i}^k v_{0,3_i}^k \right] + \\
& + k_{tci}^k \left[O_0 \lambda_{0,0_i}^k \left(e^{8 \cdot \lambda_{0,2_i}^k} - 1 \right) + \left(e^{2 \cdot \lambda_{0,1_i}^k} - 1 \right)^2 \right] \Bigg\}
\end{aligned} \tag{A-9}$$

Concentração de ramificações longas no polímero

$$\begin{aligned}
\frac{dv_{1,0_i}^k}{dt} &= \sum_{j=0}^{P+1} C_{i,j}^k v_{1,0_j}^k - \frac{v_{1,0_i}^k}{\Delta z_k} \sum_{j=0}^{P+1} A_{i,j}^k v_j^k + \frac{L}{v_0} \left\{ O_0 k_{tci}^k \lambda_{0,0_i}^k \left(\lambda_{1,0_i}^k - \frac{\lambda_{0,0_i}^k}{2} \right) + \right. \\
& + k_{trp_i}^k \left[\lambda_{1,0_i}^k \left(e^{2 \cdot v_{0,1_i}^k} - 1 \right) - \lambda_{0,0_i}^k \left(e^{2 \cdot v_{1,1_i}^k} - 1 \right) \right] + \\
& \left. + \left[k_{tdt_i}^k + M_0 k_{trm_i}^k M_i^k + S_0 k_{trs_i}^k S_i^k \right] \lambda_{1,0_i}^k \right\}
\end{aligned} \tag{A-10}$$

Momento $v_{1,1}$

$$\begin{aligned}
\frac{dv_{1,1_i}^k}{dt} &= \sum_{j=0}^{P+1} E_{i,j}^k v_{1,1_j}^k + \frac{\left(e^{-2 \cdot v_{1,1_i}^k} - 1 \right)}{2 \cdot \Delta z_k} \sum_{j=0}^{P+1} A_{i,j}^k v_j^k + \\
& + \frac{L}{v_0} \cdot \frac{e^{-2 \cdot v_{1,1_i}^k}}{2} \left\{ \left(e^{2 \cdot \lambda_{1,1_i}^k} - 1 \right) \cdot \left[k_{tdt_i}^k + M_0 k_{trm_i}^k M_i^k + S_0 k_{trs_i}^k S_i^k \right] + \right. \\
& + k_{trp_i}^k \left[\left(e^{2 \cdot \lambda_{1,1_i}^k} - 1 \right) \cdot \left(e^{2 \cdot v_{0,1_i}^k} - 1 \right) - O_0 \lambda_{0,0_i}^k \left(e^{8 \cdot v_{1,2_i}^k} - 1 \right) \right] + \\
& \left. + O_0 k_{tci}^k \left[\lambda_{0,0_i}^k \left(e^{2 \cdot \lambda_{1,1_i}^k} - 1 \right) + \left(\lambda_{1,0_i}^k - \lambda_{0,0_i}^k \right) \left(e^{2 \cdot \lambda_{0,1_i}^k} - 1 \right) \right] \right\}
\end{aligned} \tag{A-11}$$

Momento $v_{1,2}$

$$\begin{aligned}
\frac{dv_{1,2_i}^k}{dt} &= \sum_{j=0}^{P+1} E_{i,j}^k v_{1,2_j}^k + \frac{\left(e^{-8 \cdot v_{1,2_i}^k} - 1 \right)}{8 \cdot \Delta z_k} \sum_{j=0}^{P+1} A_{i,j}^k v_j^k + \\
&+ \frac{L}{v_0} \cdot \frac{e^{-8 \cdot v_{1,2_i}^k}}{8} \left\{ \left[k_{tdi}^k + M_0 k_{trm_i}^k M_i^k + S_0 k_{trs_i}^k S_i^k \right] \left(e^{8 \cdot \lambda_{1,2_i}^k} - 1 \right) + \right. \\
&+ k_{tci}^k \left[O_0 \lambda_{0,0_i}^k \left(e^{8 \lambda_{1,2_i}^k} - 1 \right) + 2 \left(e^{2 \lambda_{0,1_i}^k} - 1 \right) \cdot \left(e^{2 \lambda_{1,1_i}^k} - 1 \right) + O_0 \left(\lambda_{1,0_i}^k - \lambda_{0,0_i}^k \right) \left(e^{8 \lambda_{0,2_i}^k} - 1 \right) - \right. \\
&\left. \left. - \left(e^{2 \cdot \lambda_{0,1_i}^k} - 1 \right)^2 \right] + k_{trp_i}^k \left[\left(e^{8 \cdot \lambda_{1,2_i}^k} - 1 \right) \cdot \left(e^{2 \cdot v_{0,1_i}^k} - 1 \right) - O_0 \lambda_{0,0_i}^k v_{1,3_i}^k \right] \right\}
\end{aligned}
\tag{A-12}$$

ANEXO 2

Nas páginas seguintes, encontra-se uma cópia do resumo do trabalho apresentado durante o 1º Congresso de Engenharia de Processos do Mercosul (ENPROMER 97), evento realizado em Bahia Blanca, Argentina, em setembro de 1997.

Modelagem e Simulação de um Reator Tubular de Polimerização de Etileno em Alta Pressão com Mistura Axial

Argimiro R. Secchi e Fabíola A. Pereira
Departamento de Engenharia Química - UFRGS
Rua Sarmento Leite, 288 / 24
90050-170 - Porto Alegre, RS - Brasil
FAX: +55-51-316-3277 -FONE: +55-51-316-3191
arge@enq.ufrgs.br

Palavras-chave: modelagem e simulação, reator tubular, polimerização, PEBD, difusão.

O presente trabalho diz respeito à modelagem e simulação de um reator de polimerização de etileno em alta pressão. Trata-se de um reator tubular encamisado, operando com pressões de 2000 a 3000 atm e temperaturas entre 150 a 350°C. A polimerização se processa via radicais livres e envolve o risco de decomposição explosiva do etileno quando a temperatura atinge níveis muito elevados. Daí a relevância de estudos que possibilitem a predição do comportamento deste sistema a fim de assegurar condições estáveis e seguras de operação.

Estudos prévios, utilizando modelos que desconsideravam os efeitos difusivos, revelaram a ocorrência de uma sensível variação no número de Peclet ao longo do reator. Como se sabe, o número de Peclet relaciona a importância relativa entre os fenômenos difusivos e convectivos, o que sugere a inclusão da difusão na modelagem do reator em questão. Assim, este trabalho objetiva verificar a influência da difusão em tais sistemas.

Durante a modelagem, foram utilizadas as seguintes hipóteses: regime transiente, fluxo empistonado, difusão axial, difusividade mássica constante, variação contínua do tamanho dos radicais livres e sistema monofásico. Além disso, considerou-se a variação das propriedades físicas do polímero (massa específica, viscosidade e calor específico) e das propriedades de transporte na direção axial (coeficiente global de troca térmica). A modelagem cinética considerou as seguintes reações: iniciação com

oxigênio; propagação; terminação por combinação e por degradação térmica; transferência de cadeia ao monômero, ao polímero e ao solvente; transferência intramolecular (backbiting) e cisão β de radicais secundários e terciários. Ainda com respeito à cinética, desprezou-se a decomposição do etileno e a terminação por desproporcionamento e se adotou a reação de propagação como único passo termicamente relevante, sendo esta exotérmica.

Os fenômenos que ocorrem no reator são descritos através dos balanços de massa, energia e quantidade de movimento. Desta forma, tem-se:

- *Balanço material do componente X*

$$\frac{\partial X}{\partial t} = D_X \cdot \frac{\partial^2 X}{\partial z^2} - \frac{\partial(v \cdot X)}{\partial z} + R_X$$

- *Balanço térmico no reator*

$$\rho \cdot c_p \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(k \cdot \frac{\partial T}{\partial z} \right) - \rho \cdot c_p \cdot v \cdot \frac{\partial T}{\partial z} + (-\Delta H_r) \cdot R_p - \frac{4 \cdot U}{D} \cdot (T - T_c)$$

- *Balanço térmico na camisa*

$$\rho_w \cdot c_{pw} \cdot \frac{\partial T_c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(k_w \cdot \frac{\partial T_c}{\partial z} \right) - \frac{G_c}{A_c} \cdot \rho_w \cdot c_{pw} \cdot \frac{\partial T_c}{\partial z} + \frac{4 \cdot U}{D_{eq}} \cdot (T_c - T)$$

- *Queda de pressão no reator*

$$-\frac{dP}{dz} = \frac{f \cdot \rho \cdot v^2}{2 \cdot R_H} + \rho \cdot v \cdot \frac{dv}{dz}$$

onde: A_c : área da camisa

D : diâmetro interno do reator

D_{eq} : diâmetro equivalente

D_X : difusividade axial da espécie X

f : fator de fricção do lado do polímero

G_c : vazão volumétrica na camisa

R_H : raio hidráulico

R_p : taxa de reação de propagação

R_x : taxa de reação da espécie X

U : coeficiente global de troca térmica

A seguir, procedeu-se a discretização do sistema de equações diferenciais parciais não lineares, ao longo do comprimento do reator, utilizando-se o método da colocação ortogonal *spline*. Desta forma, obteve-se um sistema de equações algébrico-diferenciais resolvido pelo emprego do pacote DASSLC (Differential-Algebraic System Solver in C).

Por fim, fez-se a comparação entre os resultados obtidos na modelagem com difusão e aqueles provenientes do modelo sem difusão. Adicionalmente, os dados foram analisados frente a resultados oriundos de planta industrial.

ANEXO 3

O trabalho apresentado durante o 1º Congresso de Engenharia de Processos do Mercosul (ENPROMER 97), realizado em Bahia Blanca, Argentina, em setembro de 1997 encontra-se reproduzido a seguir. Adicionalmente, este trabalho foi submetido para a publicação Revista Internacional Latin Applied Research (LAAR).

ANEXO 4

O resumo do trabalho apresentado durante o II Panamerican Workshop in Applied and Computational Mathematics, realizado em Gramado, em setembro de 1997 encontra-se reproduzido a seguir.

USE OF SPLINE COLLOCATION AND KRYLOV IN THE SIMULATION OF A HIGH-PRESSURE ETHYLENE REACTOR

Argimiro R. Secchi e Fabíola A. Pereira
Departamento de Engenharia Química - UFRGS
Rua Sarmento Leite, 288 / 24
90050-170 - Porto Alegre, RS - Brasil
FAX: +55-51-316-3277 -FONE: +55-51-316-3191
arge@enq.ufrgs.br

Abstract

A dynamic mathematical model was developed for an industrial reactor used in polyethylene production. That is a jacket tubular reactor, operating under hazard conditions (about 2000 to 3000 atm). The influences of the axial diffusion and convection were considered in this reactive system modeling. The mass (existent species) and heat (reactor and jacket) balances did result in a non-linear partial differential equations system that were discretized, along the reactor length, by the spline orthogonal collocation. The solution of the resulting algebraic-differential equations system was performed with the use of the DASSLC code (Differential-Algebraic System Solver in C). The solution of the sparse linear systems, arised from the code, have been done by the direct (factorizations) and iterative (Krylov) methods. The analysis of the simulation results was based on data of an industrial plant.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 AGRAWAL, Satish, HAN, Chang Dae. *Analysis of the high pressure polyethylene tubular reactor with axial mixing*. **AIChE Journal**, v. 21, n. 3, p. 449-465, 1975.
- 2 ARNOLDI, W. E. *The principle of minimized iterations in the solution of the matrix eigenvalue problem*. **Quart. J. Appl. Math.**, v. 9, p. 17-29, 1951.
- 3 BISCAIA JR., Evaristo Chalbaud. *O método dos resíduos ponderados com aplicações em simulação de processos*. In: CONGRESSO NACIONAL DE MATEMÁTICA APLICADA E COMPUTACIONAL, XV, 1992, São Carlos. **Minicurso**. Rio de Janeiro: Sociedade Brasileira de Matemática Aplicada e Computacional, 1992. p. 68-71.
- 4 BRANDOLIN, A., CAPIATI, N. J., FARBER, J. N., VALLÉS, E. M. *Mathematical model for high-pressure tubular reactor for ethylene polymerization*. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 27, p. 784-790, 1988.
- 5 BRANDOLIN, A., LACUNZA, M. H., UGRIN, P. E., CAPIATI, N. J. *High pressure polymerization of ethylene: an improved mathematical model for industrial tubular reactors*. **Polymer Reaction Engineering**, v. 4, n. 4, p. 193-241, 1996.
- 6 BROWN, Peter N., HINDMARSH, Alan C., PETZOLD, Linda R. *Using Krylov methods in the solution of large-scale differential-algebraic systems*. **SIAM J. Sci. Comput.**, v. 15, n. 6, p. 1467-1488, 1994.
- 7 CAREY, G. F., FINLAYSON, B. A. *Orthogonal Collocation on Finite Elements*. **Ch. Eng. Sci.**, v. 30, p. 587-, 1975.
- 8 CARR, N. L., PARENT, J. D., PECK, R. E. *Viscosity of gases and gas mixtures at high pressures*. **Chem. Eng. Progr. Symposium Ser. N. 16**, v. 51, p. 91-, 1955.

- 9 CHEN, C. H., VERMEYCHUK, J. G., HOWELL, J. A., EHRLICH, Paul. *Computer model for tubular high-pressure polyethylene reactors*. **AIChE Journal**, v. 22, n. 3, p. 463-471, 1976.
- 10 DONATI, G., MARINI, L., MARZIANO, G., MAZZATERRI, C., SPAMPINATO, M., LANGIANNI, E. *Mathematical model of low density polyethylene tubular reactor*. In: **Proc. 7th Int. Symp. Chem. React. Eng.**, Boston, p. 579-590, 1982.
- 11 EHRLICH, Paul. *Phase equilibria of polymer- solvent systems at high pressures near their critical loci. II. Polyethylene-ethylene*. **J. Polymer Sci. Part A**, v. 3, p. 131-, 1965.
- 12 EHRLICH, Paul, MORTIMER, G. A. *Fundamentals of the free-radical polymerization of ethylene*. **Adv. Polymer Sci.**, v. 7, p. 386-448, 1970.
- 13 EHRLICH, P., PITTILO, R. N. *A kinetic study of the oxygen-initiated polymerization of ethylene*. **J. Polymer Sci.**, v. 43, p. 389-, 1960.
- 14 EIRMAN, K. *Modellmässige deutung der wärmeleitfähigkeit von hochpolymeren*. **Koll. Z.**, v, 201, p. 3-, 1965.
- 15 FINLAYSON, Bruce A. *Orthogonal collocation in chemical reaction engineering*. **Cat. Rev. - Sci. Eng.**, v. 10, n. 1, p. 69-138, 1974.
- 16 GEAR, C. W. *Simultaneous numerical solution of differential-algebraic equations*. **IEEE Trans. Circuit Theory**, CT-18, v. 1, p. 89-95, 1971.
- 17 GEORGAKIS, C., MARINI L. *The effect of mixing on steady-state and stability characteristics of low density polyethylene vessel reactors*. In: **Chemical Reaction Engineering, ACS Series 196**, Boston, 1981.
- 18 GILCHRIST, A. **Faraday Soc. informal discussion on solubility of high polymers**, London, 1964.

- 19 GOTO, S., YAMAMOTO, K., FURUI, S., SUGIMOTO, M. *Computer model for commercial high-pressure polyethylene reactor based on elementary reaction rates obtained experimentally.* **J. Appl. Polymer Sci.: Appl. Polym. Symp.**, v. 36, p. 21-40, 1981.
- 20 GUPTA, Santosh K., KUMAR, Anil, KRISHNAMURTHY, M. V. G. *Simulation of tubular low-density polyethylene.* **Polymer Eng. Sci.**, v. 25, n. 1, p. 37-47, 1985.
- 21 HAN, Chang Dae, LIU, Ta-Jo. *The performance of high pressure polyethylene tubular reactors with multiple injections of initiator and monomer.* **Hwahak Konghak (Journal of the Korean Institute of Chemical Engineers)**, v. 15, n. 4, p. 249-257, 1977.
- 22 HELLWEGE, K. H., KNOPPF, W., WETZEL, W. *Spezifische wärme von polyolefinen und einigen anderen hochpolymeren im temperaturbereich von 30°C-180°C.* **Koll. Z.**, v. 180, p. 126-, 1962.
- 23 HOLLAR, W., EHRLICH, Paul. *An improved model for temperature and conversion profiles in tubular high pressure polyethylene reactors.* **Chem. Eng. Commun.**, v. 24, p. 57-70, 1983.
- 24 HULBURT, H. M., KATZ, S. *Some problems in particle technology.* **Chem. Eng. Sci.**, v. 19, p. 555-, 1964.
- 25 KALYON, Dilhan M., CHIOU, Yeong-Ning, KOVENKLIIOGLU, Suphan, BOUAFFAR, Ali. *High pressure polymerization of ethylene and behavior of polyethylene product.* **Polymer.Engineering and Science**, v. 34, n. 10, p. 804-814, 1994.
- 26 KINKEL, K. *Some aspects of high pressure polymerization of ethylene in technical units.* In: **Tenth Annual Meeting of European High Pressure Research Group**, Strasburg, 1972.
- 27 LEE, Kiu H., MARANO JR., John P. *Reactor sensitivity in free-radical polymerization tubular reactor.* **AIChE Meeting**, New York, 1977.

- 28 LEE, Kiu H., MARANO JR., John P. *Free-radical polymerization: Sensitivity of conversion and molecular weights to reactor conditions*. **Am. Chem. Soc. Symp.**, v. 104, p. 221-251, 1979.
- 29 MARANO, J. P. **Polymer reaction engineering: an intensive short course on polymer production technology**. Sydney: School of Chemical Technology, University of New South Wales, Section 3, p. 7-, 1979.
- 30 MICHELS, A., DEGROOT, R. S. *Thermodynamic properties of ethylene under pressure up to 3000 atmospheres and temperatures between 0 °C and 150 °C, tabulated as functions of density*. **Physica**, 12, p. 105, 1946.
- 31 MULLIKIN, R. V., PARISOT, P. E., HARDWICKE, N. L. *Analog computer studies of polyethylene reaction kinetics*. In: **58th AIChE Annual Meeting**, Philadelphia, 1965.
- 32 OAKES, W. G., RICHARDS, R. B. **J. Chem. Soc.**, p. 2929-, 1949.
- 33 PARKS, W., RICHARDS, R. B. *The effect of pressure on the volume, thermodynamic properties and crystallinity of polyethylene*. **Trans. Faraday Soc.**, v. 45, p. 203-, 1949.
- 34 PETZOLD, L. R. **DASSL: Differential Algebraic System Solver**, Technical Report Category # D2A2. Livermore: Sandia National Laboratories, California, 1983.
- 35 REID, Robert C., PRAUSNITZ, John M., SHERWOOD, Thomas K. **The properties of gases and liquids**. McGraw-Hill Book Company. 3rd edition, p. 557-566, 1976.
- 36 ROEDEL, M. J. **J. Amer. Chem. Soc.**, v. 75, p. 6110-, 1953.
- 37 SAAD, Y., SCHULTZ, M. H. *GMRES: a generalized minimal residual algorithm for solving non-symmetric linear systems*. **SIAM J. Sci. Stat. Comp.**, v. 7, p. 856-869, 1986.

- 38 SAIDEL, Gerald M., KATZ, Stanley. *Dynamic analysis of branching in radical polymerization*. **J. Polymer Sci.**, A-2, v. 6, p. 1149-1160, 1968.
- 39 SCHILDKNECHT, C. E. **Other bulk polymerizations in polymerizations process**. New York: John Wiley & Sons, p. 88-103, 1977.
- 40 SECCHI, A. R., BOLSONI²³, A. *Analysis and optimization of LDPE production process*. In: **1º Congresso de Engenharia de Processos do Mercosul (ENPROMER 97)**. Bahia Blanca, 1997.
- 41 SECCHI, A. R., PEREIRA, F. A. **DASSLC: user's manual - v2.0 (Differential-Algebraic System Solver in C)**. Porto Alegre: Departamento de Engenharia Química - UFRGS, 1997.
- 42 SHIRODKAR, P., TSIEN, G. O. *A mathematical model for the production of low density polyethylene in a tubular reactor*. **Chem. Eng. Sci.**, v. 41, n. 4, p. 1031-1037, 1986.
- 43 SWELHEIM, T., DE SWAAN ARONS, J., DIEPEN, G. A. M. **Rec. Trav. Chim.**, v. 84, p. 261-, 1965.
- 44 TATSUKAMI, Y., TAKAHASHI, T., YOSHIOKA, H. *Reaction mechanism of oxygen-initiated ethylene polymerization at high pressure*. **Makromol. Chem.**, v. 181, p. 1107-1114, 1980.
- 45 WOODBREY, J. C., EHRLICH, P. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 85, p. 1580-, 1963.
- 46 YOON, Byung Jun, RHEE, Hyun-Ku. *A study of the high pressure polyethylene tubular reactor*. **Chem. Eng. Commun.**, v. 34, p. 253-265, 1985.
- 47 ZABISKY, R. C. M., CHAN, W. M., GLOOR, P. E., HAMIELEC, A. E. *A kinetic model for olefin polymerization in high-pressure tubular reactors: a review and update*. **Polymer**, v. 33, n. 11, p. 2243-2262, 1992.

²³ SECCHI & BOLSONI (1997) submetido para a LAAR.

48 ZACCA, Jorge Jardim. **Modelling of the liquid phase polymerization of olefins in loop reactors.** Madison: University of Wisconsin, 169 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), 1991.